



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN
CATALIZADORES PARA LA PRODUCCION
DE GASOLINAS

TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
DAVID MADRIGAL BUSTAMANTE



MEXICO, D. F.

.1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO



EXAMEN DE PROFESIONALES
EN QUIMICA

PRESIDENTE: PROFR. ERNESTO RIOS MONTERO.
VOCAL: PROFR. ALEJANDRO ANAYA DURAND.
SECRETARIO: PROFR. MIGUEL MARTINEZ MADRID.
1º SUPLENTE: PROFR. JOSE AGUSTIN TEXTA MENA.
2º SUPLENTE: PROFR. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
DEPARTAMENTO DE CATALISIS.

ASESOR: Dr. MIGUEL MARTINEZ MADRID.
SUPERVISOR TECNICO: ING. RENE ZARATE R.
SUSTENTANTE: DAVID MADRIGAL BUSTAMANTE.

Two handwritten signatures in black ink. The first signature is above the text for 'ASESOR' and the second is above the text for 'SUSTENTANTE'.

A Dios por haber creado la vida y sazónarla con la amistad

A la Universidad Nacional Autónoma de México por contribuir en forma muy especial en mi formación personal y profesional

A mi mamá y a mi abuelita con mucho cariño y afecto

A mi papá y a mis hermanos; Gabrie, Manuel, Manuelito, Juan Pablo y Lorena; por apoyarme y por quererme

A Ana porque siempre ha estado a mi lado, apoyandome; y por ser una persona tan especial en mi vida

A Chai, Eduardo(Goros), Eduardo (Nene), Omar, Pablo; y a sus familias. Y los demás buenos amigos que conocí en la Universidad, los que compartieron conmigo durante estos años una gran amistad

A mis otros amigos Gonzalo Luis Gerardo y Pablo por ser tan buenos camaradas y apoyarme en esta etapa de mi vida

**Un muy especial agradecimiento
al Ing. René Zarate y sus colaboradores
I.Q. Ernesto Galván Rocha e
I.Q. Tomás Beltrán Oviedo por su
valiosa ayuda y cooperación en la
realización de este trabajo**

INDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCION	1
1.1 OBJETIVOS DEL ESTUDIO	2
1.2 ALCANCES DEL ESTUDIO	2
CAPITULO 2 GENERALIDADES	4
2.1 IMPORTANCIA DE LOS COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL PETROLEO	5
2.2 NECESIDADES ENERGETICAS Y TENDENCIAS INTERNACIONALES EN LA REFINACION DEL PETROLEO Y EL MERCADO DE LOS CATALIZADORES	5
2.3 LA ECOLOGIA DENTRO DE LA INDUSTRIA DE LOS COMBUSTIBLES	10
2.4 LA HIDRODESULFURACION DENTRO DEL PROCESO DE REFINACION DEL PETROLEO	12
CAPITULO 3 DESCRIPCION DEL PROBLEMA	13
CAPITULO 4 HIDROTRATAMIENTO CATALITICO	17
4.1 EL PROCESO DE HIDRODESULFURACION	18
4.1.1 DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO	20
4.1.2 EFECTOS DE LAS VARIABLES DE OPERACION	26
4.2 QUIMICA DEL PROCESO	30
4.3 TERMODINAMICA DEL PROCESO	35
4.4 CINETICA DEL PROCESO	37
4.5 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO	41
4.5.1 COMPOSICION	41
4.5.2 PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	46
4.5.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	48
4.5.4 SULFIDRADO DE CATALIZADORES	49
4.5.5 ENVENENAMIENTO DE CATALIZADORES	50
4.5.6 REGENERACION DE CATALIZADORES	52

CAPITULO 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	55
5.1 LECHOS EMPACADOS EN EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO	56
5.2 METODOLOGIA DE CALCULO DE CAIDAS DE PRESION EN SISTEMAS EMPACADOS	62
5.2.1 <i>CALCULO DE CAIDAS DE PRESION</i>	63
5.3 ANALISIS DEL SISTEMA DE REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO INDUSTRIAL	70
5.4 CALCULO DE LA CAIDA DE PRESION EN LECHOS EMPACADOS DE CATALIZADORES DE DIFERNTES TAMAÑOS Y FORMAS DE PARTICULA	73
5.4.1 <i>RESULTADOS</i>	80
CAPITULO 6 ANALISIS DE RESULTADOS	87
CAPITULO 7 CONCLUSIONES	94
7.1 CONCLUSIONES	95
7.1.1 <i>SOBRE EL PROCESO Y CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO</i>	95
7.1.2 <i>SOBRE EL ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA FORMA Y DEL TAMAÑO DE CATALIZADORES EN CAIDAS DE PRESION</i>	95
CAPITULO 7 BIBLIOGRAFIA	97
CAPITULO 8 ANEXOS	102

CAPITULO 1
INTRODUCCION

1.1 OBJETIVOS DEL ESTUDIO

Este trabajo presenta dos objetivos principales:

- * Disponer de un sistema de selección de catalizadores de Hidrotratamiento que permita seleccionar el de mayor rentabilidad económica y ventajas técnicas en base a sus propiedades físicas y químicas.

- * Determinar por distintos métodos gráficos y matemáticos, basados en las propiedades físicas y químicas del catalizador así como de las condiciones de operación de Hidrotratamiento a las que sea sometido, el efecto que produce el tamaño y la forma de la partícula de catalizador en la caída de presión de reactores de lecho fijo de tipo tubular.

1.2 ALCANCES DEL ESTUDIO

Este trabajo está dividido en investigación bibliográfica que justifica fundamenta y avala el estudio; y en la parte experimental:

El capítulo siguiente presenta un estudio sobre los catalizadores a nivel mundial, analizando las tendencias financieras y el crecimiento del mercado de catalizadores para los diferentes procesos que existen en el área de la refinación del petróleo, así como la evaluación, por regiones del mundo, de capacidades y consumos de energía.

Una breve descripción sobre el problema de la generación de caídas de presión prematuras en los lechos empacados con catalizadores sólidos, provocado por la forma y tamaño del catalizador, tema central de este trabajo, es analizado en el capítulo 3, cubriendo las principales consecuencias y

consideraciones básicas necesarias para el buen funcionamiento de reactores catalíticos empacados de tipo tubular.

Con la finalidad de centrar el estudio al proceso de mayor factibilidad de aplicación, en el capítulo 4 se presenta una descripción del proceso de Hidrotratamiento Catalítico incluyendo la química que interviene en la hidrodeshidrosulfuración y otras reacciones asociadas, termodinámica, cinética del proceso y un estudio sobre catalizadores industriales más comunes empleados en el proceso de hidrotratamiento, así como la descripción de las etapas de presulfhidración y regeneración necesarias para el buen funcionamiento de estos catalizadores.

La descripción del desarrollo experimental, abarcando un estudio sobre los diferentes lechos catalíticos usados en la industria petrolera, métodos para calcular caídas de presión en lechos empacados, así como un estudio específico sobre los reactores utilizados en el proceso de hidrodeshidrosulfuración, y la parte experimental, la cual consiste en el análisis de catalizadores con formas y tamaños diversos, son presentados en el capítulo 5.

Los resultados obtenidos en la parte experimental, como son tendencias de comportamiento de los catalizadores, expresadas en gráficas comparativas entre diferentes formas y tamaños, son comentados en el capítulo 6.

El capítulo 7 esta dedicado a las conclusiones generadas por este trabajo.

La bibliografía que se utilizó para el desarrollo de este trabajo, se enlista en el capítulo 8.

CAPITULO 2
GENERALIDADES

2.1 LA IMPORTANCIA DE LOS COMBUSTIBLES DERIVADOS EL PETROLEO

Actualmente la importancia de los combustibles en el mundo es muy conocida, ya que cada vez son más los motores y máquinas de combustión que utilizan combustibles derivados del petróleo para su funcionamiento. Con el crecimiento de la población mundial ha ido aumentando la demanda de combustibles tanto para medios de transporte como para maquinarias de trabajo pesado en las distintas industrias. Aunque los estudios y desarrollos, en busca de nuevas formas de energía, ya tienen un largo historial y han logrado grandes avances, todavía no se han llegado a comparar con las ventajas de los combustibles, ya que tanto la energía solar como la eléctrica y la nuclear, por nombrar a las más conocidas, no han logrado obtener la potencia, rentabilidad y facilidad de manejo que actualmente existen con los Hidrocarburos, además de que no se puede ignorar toda economía mundial que gira alrededor del negocio de estos.

2.2 NECESIDADES ENERGETICAS Y TENDENCIAS INTERNACIONALES EN LA REFINACION DEL PETROLEO Y EL MERCADO E LOS CATALIZADORES

Estudios realizados por el SRI (Stanford Research Institute). Sobre el crecimiento en la demanda de energía a nivel internacional de los últimos 44 años, así como la proyección estimada al año 2020 demuestran que el petróleo continuará como fuente primaria de generación de energía, seguido del Carbón, Gas Natural, Hidroeléctrica y Nuclear. Observándose que en proyecciones al año 2020,

aproximadamente el 30% de la demanda total de energía se obtendrá a partir del petróleo.

La demanda internacional de petróleo como fuente de energía, durante la pasada década aumentó en un 7.02% de 1980 - 1990 y para el año 2000 se prevé un aumento de 7.34% a nivel internacional, durante 1990 se consumieron 64 millones de barriles diarios (MBD) de petróleo y para el año 2000 se espera que sean 68.7 (MBD). Este crecimiento encuentra su mayor pendiente en la región de Sudamérica donde está calculado un crecimiento de 12.5% durante la década presente, que es mayor que en cualquier otra parte del mundo, es seguido de la región de Asia - Pacífico con un 12.3% de crecimiento. Así mismo se espera que en estas 2 regiones sean las que sigan con el mayor crecimiento a nivel internacional hasta el año 2020. Estimando un crecimiento de la demanda internacional de petróleo de 15 (MBD) durante el periodo 1990 - 2010.

(NOTA: De acuerdo a estudio de Stanford Research International SRI. México fué ubicado dentro de la región de Sudamérica. Anexo 1.5)

En lo que concierne a la demanda internacional de los productos derivados del petróleo el primer lugar durante el año de 1990 fueron los destilados intermedios con 17.8 (MBD), seguidos de las gasolinas con 15.7 (MBD), de los combustibles residuales y naftas. Para el año 2010 se espera un crecimiento del 37% en destilados intermedios y del 28% para las gasolinas, lo cual representa una alta demanda para el proceso de hidrotratamiento durante este periodo.

Durante 1993 se produjeron 8.51 (MBD) bajo el proceso de hidrotratamiento en 706 refineries distribuidas en todo el mundo, representando el 11.62% de la producción mundial de barriles diarios. En Sudamérica se contó en ese mismo año,

con una capacidad de 5429 miles de barriles diarios (mBD) de crudo siendo México el principal productor con 1524.1 (mBD) es decir el 28% del total, seguido de Brasil (23%) y de Venezuela (21.5%).

En nuestro país los destilados hidrotratados en 1993 son equivalentes al 18.8% vol. del total de crudo procesado en el mismo año, esto es, 287.1 (mBD).

La alta capacidad de hidroprocesamiento del esquema de refinación de México ubica al proceso de hidrotratamiento como uno de los más utilizados.

En lo referente al mercado de los catalizadores dentro de los procesos de refinación, la desintegración catalítica ocupó en aspectos económicos durante 1993, el nivel más alto con 695 millones de dólares al año (MUS\$/a), seguido del mercado de catalizadores de hidrotratamiento con 400 (MUS\$/a) y de los catalizadores para el proceso de reformación de naftas (semiregenerativo y CCR) 200 (MUS\$/a).

Para el año 2000 se espera un elevado crecimiento del mercado global de catalizadores y en especial para el proceso de hidrotratamiento, ya que se prevé para este año, un consumo de 570 MUS\$, lo cual nos indica un crecimiento del 42.5%/año. Durante la década entera el proceso de hidrotratamiento habrá tenido un crecimiento total del 171.42%, lo cual es impresionante, tan solo en los primeros 3 años de esta década alcanzó el 90.47% de crecimiento. Esto lo ubica como el proceso con mayor crecimiento durante la década presente dentro del mercado internacional.

Evaluando estos datos se obtienen ciertas tendencias dentro del mercado de los catalizadores:

- Un gran crecimiento para las regiones de Sudamérica y Asia - Pacífico.
- México ocupa el lugar más destacado dentro de la región de Sudamérica.
- Demanda de nuevos productos, tecnologías y servicios
 - + Nuevos catalizadores para los procesos de hidrotratamiento y Desintegración de gasóleos.
 - + Mejorar la tolerancia a los metales y la selectividad en los catalizadores de tratamiento de destilados intermedios y pesados.
- Nuevos reglamentos para proteger el medio ambiente dictaminados por las autoridades gubernamentales.

Así mismo dentro de la hidrodesulfuración las necesidades a cubrir por los catalizadores serán:

- Hidrodesulfuración para la alimentación de Desintegración de gasóleos.
- Una mayor Hidrogenación en destilados intermedios.
- Catalizadores más activos y estables, física, térmica y catalíticamente.
- Catalizadores específicos para mejorar las propiedades de aceites lubricantes especiales.
- Catalizadores para el hidrotratamiento de fracciones residuales con elevadas concentraciones metálicas (>200 ppm).

El requerimiento de combustibles con menor nivel de contaminantes ha obligado a las compañías de refinación, a aumentar la severidad de los procesos de limpieza, incluyendo entre éstos el de hidrotratamiento, teniendo como resultado una sensible reducción de la vida del catalizador y por consiguiente un incremento en el costo de catalizador por barril procesado.

Es por esto que tiene una gran importancia el buscar catalizadores con propiedades físico, química y catalíticas que nos brinden la mayor rentabilidad posible dentro del proceso.

Podemos concluir del análisis de esta información los siguientes puntos:

- Los procesos de hidrotratamiento y de Desintegración de gasóleos son y seguirán manteniéndose como el 80% del total del mercado internacional de catalizadores de la industria de refinación.
- Debida a las nuevas regulaciones en la protección al medio ambiente. Existe una demanda para nuevas tecnologías y servicios en el mercado de los catalizadores así como de productos más eficientes y de mejor calidad.

Atendiendo a estas necesidades, se ha realizado este estudio sobre catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración dada la tendencia tanto nacional como internacional al crecimiento en este proceso y la importancia que ello implica.

2.3 LA ECOLOGIA DENTRO DE LA INDUSTRIA DE LOS COMBUSTIBLES

Así como se ha mencionado que los Hidrocarburos son hoy por hoy un combustible indispensable para la humanidad, también es importante hacer notar que estos pueden ser una de las principales fuentes de contaminantes. Ya que al producirse una combustión en cualquier motor se emiten, como resultado de la reacción de oxidación, una mezcla variada de gases que resultan dañinos para el género humano así como para la vida en general. (NOx, SOx, Hidrocarburos libres, metales pesados, ozono, CO y CO₂).

El azufre orgánico e inorgánico presente en el petróleo crudo, es seguramente el elemento que representa mayores problemas, ya que aumenta la dificultad del proceso además de incrementar los costos del mismo. También afecta notablemente en la corrosión de las instalaciones industriales y en la baja calidad de los productos obtenidos.

Es por esto que dentro del proceso de refinación del petróleo, es muy importante la eliminación (Desulfuración) previa combustión de compuestos de Azufre mediante diversos procesos de tratamiento, posteriores a la primera destilación, obteniendo grandes ventajas dentro de el resto del proceso. El azufre, además de ser un contaminante corrosivo es también un veneno para los catalizadores que se emplean en los procesos subsecuentes, como la isomerización y reformación de naftas entre otros. afectando la actividad de los mismos y disminuyendo su tiempo de vida útil.

Además de que cada vez son más exigentes los reglamentos de control ambiental impuestos por el gobierno.

Actualmente existen varios tipos de procesos para eliminar el azufre de los diferentes cortes de Hidrocarburos, sin embargo el hidrotratamiento catalítico continúa siendo el de mayor eficiencia (Fig 1.1).

En el anexo 1 se presentan las tablas y gráficas correspondientes a los datos expuestos en este capítulo.

UBICACION DEL HIDROTRATAMIENTO (HDT) DENTRO DEL ESQUEMA DE REFINACION

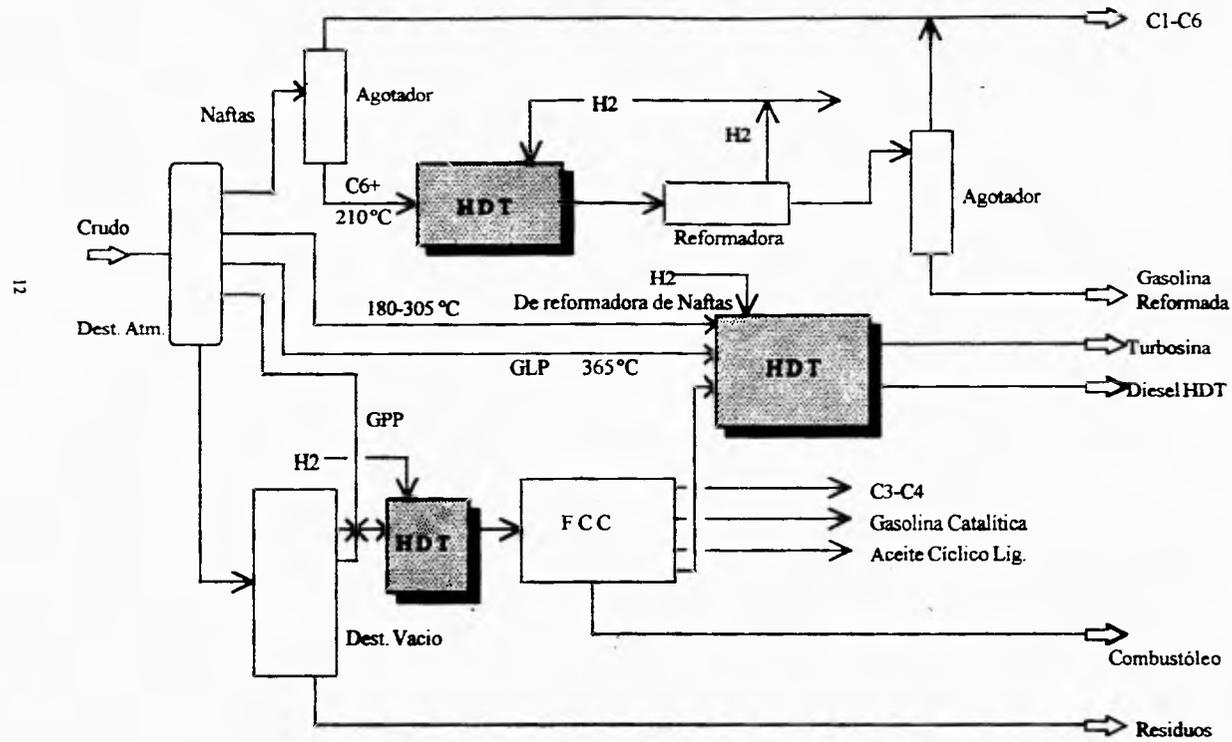


FIGURA 2.1

CAPITULO 3

**DESCRIPCION DEL
PROBLEMA**

El problema que se analiza en este trabajo es, principalmente el de la caída de presión en los reactores de lecho fijo de tipo tubular dentro de los procesos de hidrotratamiento utilizados en la refinería.

Todo sistema empacado con materiales sólidos, ofrece una resistencia al flujo, generando una caída de presión, la cual es función directa del tipo y forma del sólido empacado.

Los sistemas de reacción sólido-líquido o sólido-líquido-gaseoso presentan este efecto, siendo necesario mantener dentro de un cierto intervalo los valores de la caída de presión, ya que descontrol en ésta generan sobredesgaste del equipo e incremento en el renglón de gastos de operación por servicios adicionales, además de acortar significativamente la vida de los catalizadores empleados en el proceso, ya que la caída de presión dentro del lecho va a ir aumentando inevitablemente con el tiempo; pues poco a poco se van bloqueando los espacios vacíos existentes entre partículas de catalizador por impurezas dentro de la corriente, así como por finos de catalizadores que se van desprendiendo con el flujo, de esta manera al llegar a un cierto valor de caída de presión habrá que limpiar el lecho o sustituirlo, siendo necesario parar la operación de la unidad. Cuando la caída de presión alcanza cierto valor, es necesario regenerar el lecho, esto ocurre cada determinado tiempo. Este tiempo

7

dependerá de las características del catalizador empleado en la operación y de las condiciones de operación a las que sea sometido. Un catalizador que brinde un mayor tiempo de operación sin ser regenerado será más rentable que uno que no tenga la misma duración, ya que el proceso de regeneración es un servicio especial, el cual hay que minimizar, además de que un catalizador después de un cierto número de regeneraciones dejará de ser útil para el proceso, por la degradación de sus propiedades de superficie, y es necesario substituirlo.

Es importante contar desde el inicio de la operación con un lecho que brinde la menor caída de presión posible, porque entre menor sea al principio, mayor será su tiempo de vida útil, lo cual representa grandes ventajas tanto económicas como de operación dentro de la planta.

Dentro del proceso de hidrodesulfuración para aumentar la duración del ciclo del catalizador se utiliza un compresor para dar una mayor presión al lecho y así cumplir con las condiciones de presión tanto dentro del reactor como a la salida del mismo, pero como se ha mencionado la caída de presión aumenta con el tiempo, con esto se corre el riesgo de estar trabajando con el compresor cada vez más forzado, también es importante decir que las bombas de alimentación al reactor tendrán que ir aumentando la presión junto con el compresor, estos factores representan un alto riesgo de operación el cual se debe de evitar, además del desgaste de equipo que esto implica.

Por otra parte y como ya se mencionó anteriormente el mercado de los catalizadores está creciendo a nivel internacional en un 8.21% anual y según las estadísticas y los estudios que se han llevado a cabo, el proceso de hidrotratamiento seguirá manteniéndose dentro de los procesos estratégicos de la refinación del petróleo.

CAPITULO 4

HIDROTRATAMIENTO

CATALITICO

4.1 EL PROCESO DE HIDRODESULFURACION

El proceso de hidrotratamiento nació bajo la demanda de combustibles bajos en azufre debido a las reglas de control atmosférico que fueron impuestas en los países industrializados hace más de 2 décadas. También surgió la necesidad de producir combustibles con un mayor rendimiento a partir de crudos más pesados que los que se utilizaban normalmente (más ligeros y con menores concentraciones de contaminantes).

Estas alimentaciones contienen altas concentraciones de azufre orgánico, nitrógeno y compuestos de metal contaminantes que presentan problemas económicos y técnicos durante la operación industrial.

La aplicación más efectiva para eliminar estos contaminantes es sin duda el hidrotratamiento catalítico o hidrodesulfuración catalítica, nombre que se da comúnmente a este proceso.

La hidrodesulfuración catalítica tiene como finalidad reducir el contenido de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, en las diferentes fracciones del petróleo, llevándose a cabo mediante la reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación.

Al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo a hidrodesulfurar, aumenta su contenido de azufre y peso molecular, esto implica

que el hidrotreatmento que se requiere es más severo en sus condiciones de operación.

Es posible, mediante este proceso tratar un gran variedad de fracciones líquidas de petróleo, cada una con sus debidas condiciones de operación.

	TIE / TFE (°C)	P.e. 20/4 °C	AZUFRE, %peso
Gasolina	37 / 195	0.708 - 0.730	0.03 - 0.13
Turbosina	155 / 270	0.780 - 0.810	0.20 - 0.40
Kerosina	160 / 320	0.790 - 0.820	0.50 - 0.80
Gasóleo Ligero	180 / 380	0.840 - 0.860	0.9 - 1.6
Aceite Cíclico Ligero	220 / 380	0.950 - 0.960	2.4 - 2.6
Aceite Lubricante	---	---	0.7 - 0.9
Gasóleo de Vacío	240 / 530	0.890 - 0.910	2.0 - 2.3

(Tabla 4.1 Propiedades de los distintos cortes de petróleo sometidos a hidrotreatmento).

El incremento en la calidad de los cortes hidrotreatados se debe principalmente a la remoción de contaminantes y a la saturación de dobles enlaces permitiendo obtener mayor estabilidad en sus propiedades físicas y químicas.

4.1.1 Descripción General del Proceso

Para este trabajo se eligió a la planta hidrodesulfuradora de Naftas para describirla. Para la facilidad de la descripción se dividió al proceso en las siguientes secciones:

- a) Preparación de la alimentación
- b) Reacción
- c) Estabilización y Fraccionamiento

a) Preparación de la alimentación

La alimentación de nafta proveniente del tanque de almacenamiento y/o de la planta de destilación atmosférica. Las condiciones a las que se recibe son de 35-40°C y 4-7 kg/cm² man., pasa por los filtros de carga, los cuales eliminan los sólidos que puedan estar presentes en la corriente.

La nafta llega al tanque de carga (C-1) a 25-30 kg/cm² man., y a la misma temperatura a la que estaba anteriormente, ahí se elimina el agua que puede ser arrastrada por la carga, mediante la línea de purga del recipiente. La carga se envía por medio de bombas de alimentación a una presión entre 35-40 kg/cm² man., a precalentarse en los cambiadores de calor (E-1), en estos intercambiadores el efluente del reactor cede parte de su calor para incrementar la temperatura de la carga desde 40-50°C hasta 275-285°C y su consiguiente

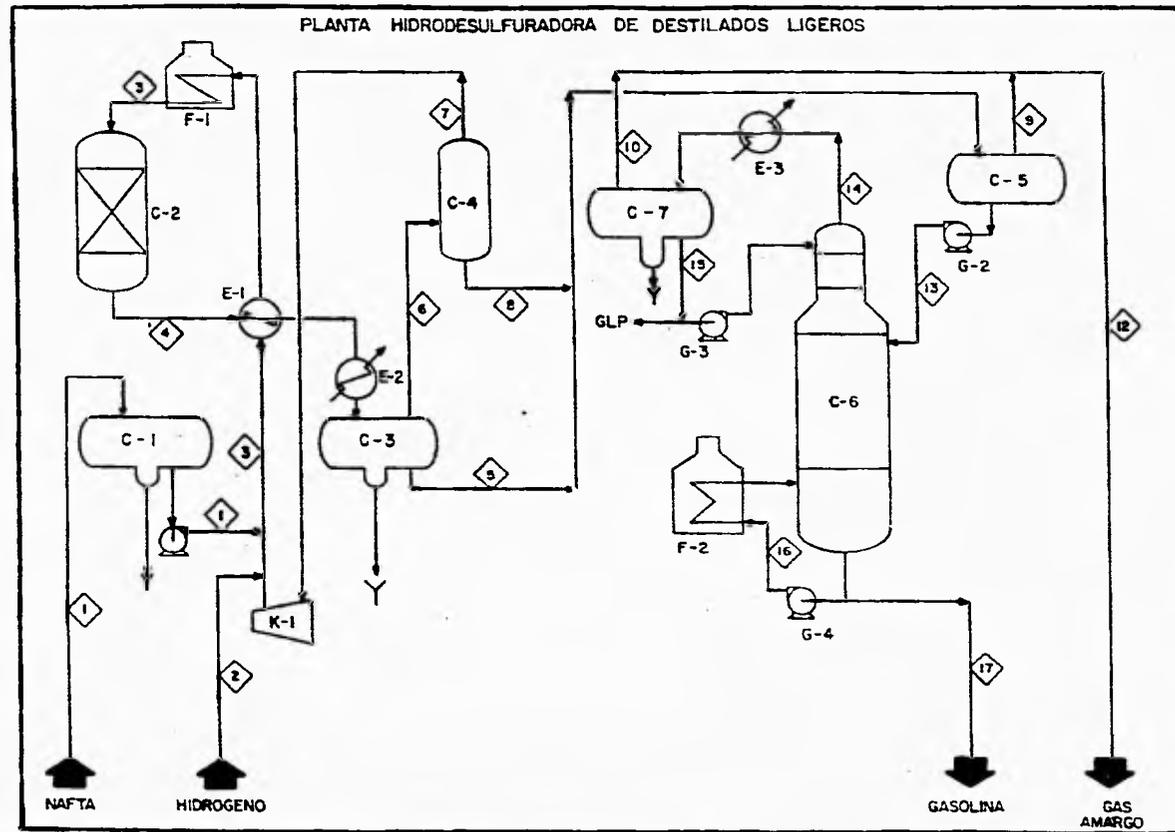


FIGURA 4.1 PROCESO DE HIDRODESULFURACION

vaporización parcial . A esta se le une una corriente de gas rica en Hidrógeno a 85-90°C y 35-40 kg/cm² man., la cual está formada por la mezcla de las corrientes de gas Hidrógeno fresco de recirculación procedente del compresor (K-1) y del Hidrógeno fresco de reposición; el cual se proporciona a la planta reformadora de naftas a las siguientes condiciones 60-65°C y 35-40 kg/cm² man., y se inyecta en la línea de descarga del compresor (K-1).

La carga vaporizada en un 60-70% continúa a través del calentador a fuego directo (F-1), donde recibe la carga térmica necesaria para alcanzar la temperatura requerida en el reactor (C-2), a una presión de 25-30 kg/cm² man.

b) Sección de Reacción

La mezcla de gasolina e Hidrógeno que sale del calentador de carga (F-1) entra al reactor (C-2) es donde se llevan a cabo las reacciones de Hidrotratamiento, las cuales comprenden hidrosulfuración principalmente y otras más (hidrodesnitrogenación, hidrosesoxigenación, Hidrogenación de aromáticos, etc.), estas reacciones se llevan a cabo a una temperatura de 290-325°C.

En el reactor existe un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión que está brindando el lecho catalítico utilizado, lo cual entre

otros factores es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva de material extraño en la parte superior del reactor, principalmente.

La variación de temperatura (Δt) del reactor es función del tipo de carga y de los contaminantes que ésta contenga. Es recomendable alimentar la carga a la mínima temperatura requerida para obtener la hidrosulfuración deseada, como se indica más adelante. Será necesario aumentar la temperatura de reacción si los productos no están saliendo con la especificación evaluada, o si el catalizador presenta menor actividad catalítica por envenenamiento o carbonización.

El efluente del reactor sale a 305-330°C y 25-30 kg/cm² man., el cual pasa por los precalentadores de carga (E-1) y por un banco de enfriadores (E-2) para disminuir su temperatura hasta 40-45°C para llegar al tanque separador de productos (C-3) del reactor. En este recipiente la parte líquida de la mezcla es llevada a la sección de estabilización (C-6) y fraccionamiento, en este recipiente existe una línea de purga en donde se separa el agua de los hidrocarburos. La fase gaseosa rica en hidrógeno, es enviada al tanque de succión (C-4) del compresor (K-1) de recirculación de Hidrógeno en donde se recircula hacia la línea de alimentación. También la fase líquida que se separó de este recipiente, se envía a la sección de estabilización.

c) Sección de Estabilización

En esta sección el principal objetivo es separar los hidrocarburos ligeros del efluente del reactor, por medio de una torre estabilizadora y una torre fraccionadora.

La fase líquida que viene del tanque separador (C-3) de producto desulfurado se encuentra a las siguientes condiciones: 40-45°C y 20-25 kg/cm² man., se precalienta hasta 140-145°C, por medio de un sistema de bancos intercambiadores de calor, después se envía al primer tanque separador (C-5) de carga de la unidad estabilizadora. En este tanque también se reciben los líquidos recuperados en el fondo del tanque de succión (C-4) del compresor (K-1). Este tanque (C-5) opera a una presión de 5-10 kg/cm² man., y a una temperatura de 140-145°C.

Debido a la reducción de presión se efectúa la separación de hidrocarburos ligeros e Hidrógeno de los hidrocarburos más pesados. La fase líquida se envía a la torre estabilizadora (C-6) por medio de la bomba de carga. La fase gaseosa se enfría y condensa en el enfriador de gas amargo, el cual manda la corriente a una temperatura de 35-40°C a un segundo separador que opera a 5-10 kg/cm² man., la función de este tanque es recuperar los hidrocarburos que están presentes en

la fase gaseosa del primer separador y dejar libre el gas amargo que es enviado a la sección de tratamiento con DEA.

Los hidrocarburos líquidos de los dos separadores son alimentados en la torre estabilizadora, esta torre opera en el domo a 90-95°C y 15-20 kg/cm² man., y en el fondo a 235-245°C y 15-20 kg/cm² man.

Los vapores del domo de la torre (C-6) se condensan en los cambiadores de calor, de ahí son mandados a 50-55°C hacia el acumulador de reflujo (C-7), que opera a 15-20 kg/cm² man. La presión en este recipiente se controla mediante el envío de hidrocarburos ligeros y ácido sulfhídrico (H₂S) hacia la sección de tratamiento con DEA. La fase de este acumulador se divide en dos corrientes una que se recircula al domo de la torre y se utiliza para controlar la temperatura, manejándolo por medio de una bomba, la otra parte que se envía por medio de una bomba, previo enfriamiento en el enfriador de destilado líquido de la torre estabilizadora, a la sección de tratamiento con DEA.

El tanque acumulador de reflujo (C-7) cuenta con una línea de purga para captar el agua amarga separada de la nafta desulfurada. El drenado de agua de esta línea se realiza en forma manual y se envía de manera intermitente al cabezal de aguas amargas.

El producto de fondos de la torre estabilizadora (C-6) se envía por diferencia de presión y a control de nivel hacia la torre fraccionadora en donde se separa el isohexano y más ligeros de la carga que se alimenta a la planta

reformadora, la cual debe estar constituida principalmente por hexanos más pesados.

4.1.2 Efectos de las Variables de Operación

Las condiciones de operación dependerán directamente del tipo de carga que se esté tratando, ya que al incrementar la temperatura media de destilación de la carga aumentará la concentración de compuestos de azufre, y con ello el grado de severidad del proceso, entre mayor sea la temperatura habrá mayores dificultades para eliminar el azufre de la carga.

De manera general las condiciones menos severas de operación se utilizan para tratar naftas, seguidas de destilados intermedios, y finalmente, las condiciones más severas se aplican para las fracciones pesadas.

Las principales variables de operación que tienen influencia sobre el funcionamiento del catalizador son:

- A.- Temperatura
- B.- Presión
- C.- Espacio Velocidad (LHSV)
- D.- Relación Hidrógeno Hidrocarburo (H_2/H_c)

A.- Efecto de la Temperatura

La temperatura tiene una gran influencia en el comportamiento del catalizador; ya que al aumentarla ésta se elevará directamente el grado de severidad del proceso, aumentando tanto las velocidades de reacción como el depósito de carbón en la superficie del catalizador. Esto ocasiona una disminución del tiempo de vida del catalizador. Otro efecto que produce el aumento de temperatura, es el mayor consumo de Hidrógeno en las reacciones de hidrogenación; este aumento tiene un máximo para después iniciar las reacciones de deshidrogenación.

Como ya se mencionó anteriormente, la temperatura se debe mantener lo más baja posible, manteniendo el nivel de actividad requerido; ya que así se evita la formación de carbón y se logra aumentar el tiempo de vida del catalizador. Sin embargo la temperatura se tendrá que ir incrementando progresivamente para compensar la falta de actividad ocasionada por el agotamiento del catalizador.

Frecuentemente, se utiliza aumentar la temperatura para saturar todos los sitios activos del catalizador como parte del proceso de regeneración

B.- Efecto de la Presión

Esta variable del proceso se relaciona directamente con la composición del gas recirculado y con la relación Hidrógeno Hidrocarburo (H_2/H_c).

El aumentar la presión tiene algunas ventajas ya que al hacerlo se incrementa el grado de remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, también aumenta la conversión de aromáticos y la saturación de olefinas, además de disminuir el grado de formación de carbón, aumentando así la vida del catalizador. Esto gracias a la alta presión parcial del Hidrógeno que se requiere para las reacciones de hidrodeshidrogenación.

C.- Efecto del Espacio-Velocidad

Cuando se disminuye el espacio-velocidad, sin variar las demás condiciones de operación, aumenta la desulfuración del hidrocarburo, ya que se incrementa el tiempo de residencia dentro del reactor; pero el hacer esto no es del todo favorable porque provoca incrementos en la temperatura, ocasionados por la exotermicidad de las reacciones que se están llevando a cabo, además de aumentar la formación de depósitos de carbón.

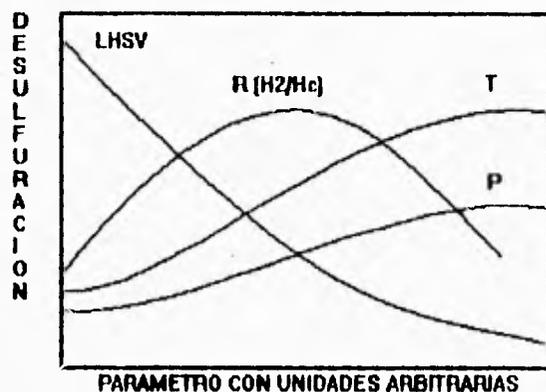
Si se aumenta el espacio-velocidad lo único que se logra es disminuir el grado de desulfuración, minimizando el consumo de Hidrógeno.

D.- Efecto de la Relación Hidrógeno/Hidrocarburo (H_2/H_c)

Los estudios efectuados en este tema demuestran que a un mayor valor en esta relación se obtienen mejores resultados en cuanto al depósito de carbón sobre el catalizador, ocasionando la disminución del agotamiento del catalizador, sin embargo, esto tiene un límite dado por las condiciones de operación y los contaminantes que incluya la carga.

Por otra parte al aumentar la presión parcial del Hidrógeno aumenta la velocidad de reacción, especialmente en aquellos compuestos que contengan compuestos pesados de azufre; de hecho en algunos reactores, como ya se mencionó anteriormente, existen inyectores de Hidrógeno en distintas partes del mismo para garantizar el mismo nivel de Hidrógeno a lo largo de todo el reactor.

EFFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION EN LA REMOCION DE AZUFRE
 PROCESO HDS.



(Gráfica 4.1 Efecto de las variables de operación en la actividad desulfurante)

4.2 QUIMICA DEL PROCESO

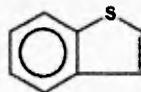
Dentro del petróleo existen diversos compuestos de azufre los cuales se encuentran presentes en los diferentes cortes, existen aproximadamente 43 diferentes tipos de compuestos orgánicos mas comunes de azufre, encontrándose en forma preferencial los cortes de petróleo a continuación presentados:

MERCAPTANOS	R - S - H
SULFUROS	R - S - R'
DISULFUROS	R - S - S - R'

TIOFENOS



BENZOTIOFENOS



Dependiendo del corte se encontrarán en mayor o en menor proporción, por ejemplo los gasóleos presentan altas concentraciones de benzotiofenos y dibenzotiofenos, en general se observa que al aumentar el peso molecular del corte del petróleo, aumentará la proporción de tiofenos.

La química es esencialmente hidrogenólisis o hidrogenación selectiva en bajo nivel, en presencia de Hidrógeno, sobre un catalizador de efecto metálico. Estas reacciones se caracterizan por la sustitución del enlace C - S, combinado con la posible saturación de olefinas.

La hidrodesulfuración de los compuestos orgánicos es una reacción exotérmica de bajo nivel e irreversible bajo las condiciones de operación empleadas en la industria de la refinación (Temperatura de 290 á 390°C y Presión de 28 a 100 atm.).

La remoción de contaminantes involucra el rompimiento de la cadena o el anillo molecular en el punto en que el azufre, nitrógeno u oxígeno están unidos al átomo de carbono. Este rompimiento es realizado por medio de la introducción de

un átomo de Hidrógeno, produciendo en los diferentes casos H₂S, NH₃ y H₂O, como producto de la reacción.

Los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman en hidrocarburos saturados mientras que los benzotiofenos se transforman en anillos aromáticos ramificados (alquil aromáticos). Siendo los benzotiofenos y los tiofenos los compuestos que más dificultades presentan para descomponerse.

a) *Mercaptanos*



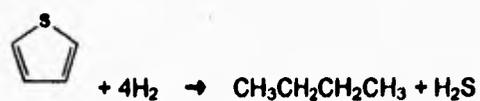
b) *Sulfuros*



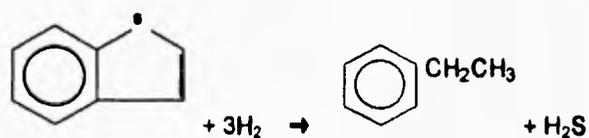
c) *Disulfuros*



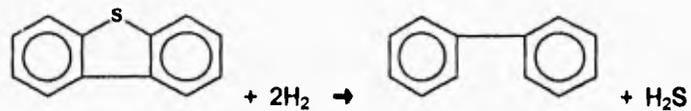
d) *Tiofenos*



e) *Benzotiofenos*



f) Dibenzotiofenos



Algunos libros (CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESSES) sugieren que la hidrodesulfuración consiste en dos pasos separados de redox, uno de ellos sufriendo átomos de Hidrógeno y el otro donando electrones.

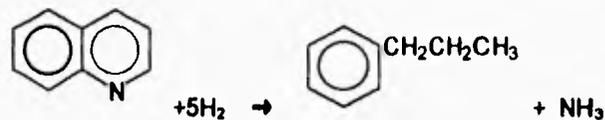
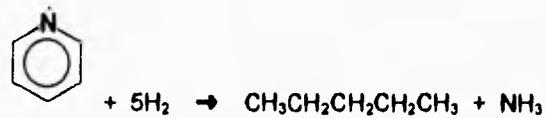
También en el proceso de hidrodesulfuración ocurren otro tipo de reacciones como son las de hidrodesintegración, en las cuales existen rompimientos de las cadenas largas de hidrocarburos. Aunque estas reacciones son termodinámicamente posibles son poco factibles a la temperatura de operación del proceso.

Adicionalmente a las reacciones de hidrodesulfuración, en el proceso se tienen reacciones secundarias como:

- Remoción de Nitrógeno

En la actualidad ha aumentado el interés por conocer los mecanismos a través de los cuales ocurren las reacciones de desnitrogenación, debido a que

los compuestos de nitrógeno como: indol y carbazol, envenenan los sitios ácidos de los catalizadores de reformación, hidrodeseintegración y FCC.



- Saturación de Olefinas



- Saturación de Compuestos Aromáticos

La saturación de compuestos aromáticos es requerida para mejorar las propiedades de ignición de la fracción a hidrotatar. Por otra parte, para la hidrogenación de hidrocarburos mono-aromáticos se requieren condiciones severas de hidrotatamiento ya que los anillos simples son muy estables.

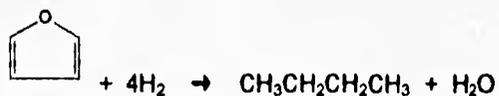
- Remoción de Metales

Los compuestos metálicos ocasionan grandes daños a los catalizadores ya que bloquean los sitios activos dejándolos inservibles para el hidrotatamiento, una vez que un catalizador ha sido envenenado con compuestos metálicos, es necesario cambiarlo.

• Remoción de Oxígeno

Los compuestos oxigenados de las fracciones de petróleo se encuentran en bajas concentraciones con respecto a los compuestos nitrogenados y de azufre. Estos se presentan en dos categorías:

- a) derivados de fenoles y naftafenoles;
- b) compuestos oxigenados heterocíclicos.



La frecuencia con la que aparezcan estas reacciones dentro del proceso dependerá de las características físicas y químicas del corte de petróleo que se procese.

4.3 TERMODINAMICA DEL PROCESO

Las reacciones de hidrosulfuración, son, termodinámicamente irreversibles a las condiciones que se realizan; se efectúan a temperaturas y presiones bastante elevadas, ocasionando una alta severidad en el proceso. Las temperaturas van de 300 á 450°C y las presiones se acercan a las 200 atm.

REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO		Calores de Reacción
HDS	• Mercaptanos	12.5 ¹
	• Sulfuros	17.0 ²
	• Disulfuros	27.0 ¹ 34.0 ²
	• Tiofenos	50.0 ¹ 42.0 ²
HDN	• Aminas	65.0 ¹ 19.0 ¹
HDO	• Alcoholes	24.0 ²
	• Fenoles	15.0 ²
	• Eteres	47.0 ²
HYD	• Olefinas	27 & 31 ³
	• Aromáticos	48 & 52 ³
M2	• Parafinas	11 - 14 ³
	• Naftenos	10 - 12 ³
	• Aromáticos	10 - 11 ³

NOTAS: 1) @ 427°C
 2) @ 298°C
 3) @ 400°C

(Tabla 4.2 Calores de reacción para diferentes compuestos).

La factibilidad del desarrollo de estas reacciones no presenta limitaciones por el equilibrio de las mismas, bajo las condiciones de operación utilizadas.

Las reacciones son exotérmicas y presentan consumo de Hidrógeno (cerca de 50-100 Btu/ft³std. de Hidrógeno consumido, esto, con respecto a los calores de reacción que están dados en la tabla 4.2).

4.4 CINÉTICA DEL PROCESO

Las reacciones de hidrosulfuración con diversos tipos de compuestos que contengan azufre son generalmente consistentes con velocidades de primer orden, existiendo también, velocidades de 1.5 con respecto a la presión parcial de hidrógeno, ésto a presiones superiores a la atmosférica.

La convención que normalmente se utiliza para los procesos de hidrotratamiento industrial es de la siguiente manera:

- Para hidrocarburos de bajo peso molecular (naftas, turbosinas, querosinas, etc.) se utiliza el orden 1 para las ecuaciones de velocidad.
- Para hidrocarburos que presentan altos pesos moleculares (diesel, aceites lubricantes, hidrocarburos residuales) se utilizan ordenes de 1.5.

La hidrogenación de compuestos insaturados se lleva a cabo dentro del proceso simultáneamente, sin embargo las velocidades de reacción son insignificantes en comparación con las velocidades de reacción de la hidrosulfuración.

Para los diferentes cortes de alimentación en las reacciones de hidrosulfuración se tienen los siguientes ordenes de reacción:

GASOLINA	1.0	1.0
TURBOSINA	1.0	1.0
GASOLEO LIGERO (Diesel)	1.5	1.0
GASOLEOS PESADOS (Cargas a FCC)	1.5 - 1.7	1.0

(Tabla 4.3 ordenes de reacción para compuestos derivados del petróleo).

Las reacciones son fuertemente inhibidas por compuestos nitrogenados, así como por el ácido sulfhídrico (H_2S) que se forma en la reacción.

Dentro del diseño de los reactores para este proceso, generalmente la fracción más reactiva es completamente removida por lo cual los diseños suelen estar basados en otro tipo de fracciones (las fracciones que no son reactivas), con este tipo de simplificaciones se llega a la cinética de primer orden ya antes mencionada.

Puede considerarse que los reactores en lecho fijo de hidrodesulfuración funcionan como reactores de flujo tapón, de acuerdo a esto la velocidad de reacción está expresada por:

$$rS = dS/dT = kS^n$$

Donde:

rS = Velocidad de desaparición del azufre

S = Concentración de azufre

t = tiempo de reacción

k = Constante de velocidad de reacción

n = Orden de reacción

Así tenemos que:

para $n = 1$	para $n = 1.5$
$k = 1/t \ln (S_0/S)$	$k = 1/t (1/n - 1) (S^{1-n} - S_0^{1-n})$
$1/t = \text{LHSV}$	$1/t = \text{LHSV}$ $1/(n-1) = \text{constante}$
$K = \text{LHSV} \ln (S_0/S)$	$K = \text{LHSV} (S^{1-n} - S_0^{1-n})$

(Tabla 4.4 Velocidades de reacción para ordenes de $n=1$ y $n=1.5$).

Durante este proceso se llevan a cabo una serie de reacciones diversas de las cuales algunas no son completamente deseadas. Las diolefinas son

fácilmente hidrogenadas mejorando así la estabilidad del producto y reduciendo la formación de goma. Dado el alto consumo de Hidrógeno, es recomendable operar simultáneamente los procesos de hidrodesulfuración y los de hidrotratamiento, para así poder optimizar las reacciones deseadas y minimizar el consumo de Hidrógeno.

Las reacciones deseadas en este proceso son las de hidrogenólisis en las cuales resulta el rompimiento de la ligadura C-S, sin embargo con las condiciones industriales a las que se opera comúnmente es frecuente la ruptura de uniones C-C también, ocasionando hidrodeseintegración.

Se puede esperar que las ecuaciones de velocidad para los distintos tipos de compuestos sean similares, de esta manera cada compuesto estará caracterizado por su ecuación de velocidad. Así, con estos conocimientos previos, para un nuevo compuesto de composición conocida se puede predecir una ecuación de velocidad.

De manera similar se podrá predecir la ecuación de velocidad para un cierto compuesto analizando la cantidad de azufre que este contenga.

De una manera general podemos decir que el orden de reactividad es de la siguiente manera $RSH > R-S-S-R' > R-S-R' > TIOFENOS$.

Los tiofenos son los compuestos menos reactivos contenidos en el petróleo. La reactividad disminuye con el incremento del peso molecular, también dependerá de si tiene un grupo aromático o alifático. En general los alquil-tiofenos son menos reactivos que los tiofenos.

Estudios hechos por diversos científicos (Mosby, Frye, Satterfield, Roberts) especialmente con tiofenos llegan a las siguientes conclusiones:

1) El ácido sulfhídrico (H_2S) inhibe las reacciones de hidrogenólisis así como las de hidrogenación;

2) El catalizador adsorbe cantidades significativas de H_2S el cual compite con los hidrocarburos que contienen azufre;

3) Sin tener gran precisión de ello, se tiene la conclusión de que la hidrogenólisis y la hidrogenación se llevan a cabo en diferentes sitios del catalizador.

4.5 CATALIZADORES DEL HIDROTRATAMIENTO

4.5.1 Composición

En la literatura podemos encontrar que el proceso catalítico de hidrodesulfuración aplicado para tratar hidrocarburos se empieza a integrar en las refinerías alrededor de los años cuarenta, durante estos años se utilizaban óxidos de Hierro y Vanadio, pero en 1945 se integra el óxido de Molibdeno como elemento activo soportado con alúminas de alta porosidad y baja área superficial.

A partir de este momento se han reportado desarrollos de alto nivel tecnológico, involucrando el estudio de promotores de actividad, modificadores de efecto ácido, modificadores controladores de propiedades físico-químicas y diversas metodologías de preparación para los mismos, dadas estas condiciones esta área es considerada una de las de mayor exploración industrial.

En forma general los catalizadores utilizados para el proceso de hidrodesulfuración están constituidos por:

- a) Metales activos
- b) Promotores Catalíticos
- c) Soporte Catalítico
- d) Aditivos

a) Metales activos

Es el elemento que proporciona la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesoxigenación preferentemente. Encontrándose entre estos al Mo, W, Fe, siendo el molibdeno hoy en día uno de los más activos y de alta aplicación industrial.

b) Promotores Catalíticos

Son aquellos metales que complementan la actividad catalítica, obligadamente permaneciendo en la composición del catalizador.

Estos promotores tienen la función de ayudar al metal activo incrementando su selectividad a la reacción preferentemente deseada. Entre los más comunes se encuentran el cobalto como promotor de reacciones de hidrodesulfuración, el níquel y el fósforo como promotores de hidrodesintegración e hidrogenación y la sílice como promotora de efecto ácido para reacciones de alta severidad (hidrodesulfuración hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatizado).

Entre las funciones importantes de Promotores Catalíticos se encuentran:

- Incremento en la dispersión del metal activo por competencia;
- Incremento en la reducción de MoO_3 para su posterior sulfhidración;
- Control de la actividad mediante la interconexión con las estructuras del MoS_2 ;
- Control de la velocidad de desactivación del catalizador.

c) Soporte Catalítico

Considerando que las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación son de superficie, es conveniente generar monocapas de metales activos para obtener

los máximos rendimientos, siendo indispensable el soportar estar en monocapas en sólidos porosos de alta área superficial denominados soportes catalíticos.

Existen un gran variedad de formas y tamaños de soportes para catalizador, en los que se busca la mejora de las propiedades del catalizador, como son, mayor aprovechamiento de los metales activos al disponer de elevadas áreas de superficie. Así como propiedades mecánicas y de estabilidad hidrotérmica estando condicionadas estas propiedades a los requerimientos del proceso ya que es muy importante tomar en cuenta el tamaño de molécula a hidrotratar, el diseño que tenga el reactor, la severidad térmica del reactor, la máxima caída de presión permisible, la calidad del producto deseado, el programa de producción, etc.

El soporte más común a nivel industrial es la alúmina activa tipo gamma ya que posee características muy adecuadas para estos usos. (Facilidad de manejo, maleabilidad, alta área superficial).

d) Aditivos

Pueden ser elementos o compuestos empleados durante la elaboración del catalizador, que permiten incrementar el aprovechamiento del poder catalítico de agentes y promotores, mediante la modificación de estructuras catalíticas, dispersiones de metales activos o incremento en las propiedades físicas y

mecánicas del soporte, entre los aditivos más comunes en los catalizadores de hidrotratamiento se encuentran:

Aditivos de estabilidad mecánica

Mediante la interacción que tienen con la estructura del soporte (Al_2O_3), brindan mejoras en las propiedades texturales como son: área superficial, volumen del poro, distribución del volumen del poro y densidad, permitiendo en consecuencia controlar la resistencia a la fractura y atrición, entre otros aditivos se encuentran el boro, titanio, grafito y circonio como los más utilizados a nivel industrial.

Aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica

Estos aditivos actúan sobre el soporte, permitiéndole almacenar iones oxígeno, lo que le proporciona al catalizador una mayor resistencia a las altas temperaturas, incluso son estables en temperaturas mayores a las convencionales. El lantano y el cerio son ejemplos de este tipo de aditivos.

Aditivos de efecto dispersante

Son aquellos que generan una competencia electrónica con los metales activos durante la integración de estos al soporte, permitiendo que los niveles de penetración y dispersión de agentes catalíticos sea más efectivo entre estos se encuentran el cloro, el bióxido de carbono (CO_2) y ácidos orgánicos.

4.5.2 Propiedades de los catalizadores

Actualmente existe una gran diversidad de formulaciones de catalizadores para el hidrot ratamiento, sin embargo en la práctica debido a sus propiedades son dos los tipos de catalizadores que se utilizan en forma potencial, sus nombres genéricos son: "Molibdato de Cobalto y Molibdato de Níquel"

Actividad de los metales de Catalizadores de Hidrot ratamiento

Tipo	HDS	EDN	HDA
NiRu	Excelente	Excelente	
NiW	Muy bueno	Pobre	Pobre
	Bueno	Muy Bueno	Bueno
NiW	Pobre	Pobre	Muy Bueno

(Tabla 4.5 Propiedades de catalizadores para diferentes procesos).

Como se puede apreciar en la tabla las formulaciones antes mencionados son los que ofrecen mayores ventajas operacionales.

Estos catalizadores están formados por una mezcla compleja de Trióxido de molibdeno (MoO_3) (metal activo) y/o óxido de níquel (NiO), óxido de cobalto (CoO) (promotor catalítico), depositados sobre trióxido de aluminio activo ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (soporte).

Estas combinaciones de óxidos se presentan en diferentes composiciones y proporciones relativas. Existen muy variadas opiniones sobre la composición ideal para el catalizador, pero en general se acepta que la concentración de óxidos provoca un aumento en la actividad del catalizador, esto hasta un cierto límite en el que el incremento es casi imperceptible.

Diferentes científicos (Engel y Hoog, Hahin y Hoffman) han sugerido concentraciones de 10, 12, 14%, sin embargo en el área comercial se producen hasta un 20% total de óxidos. En lo que se refiere a proporción relativa Co/Mo , también encontramos diferentes teorías que van desde 0.2 hasta 1, sin embargo las relaciones molares (CoO/MoO_3) difícilmente llegan a 0.5.

A nivel internacional existen aproximadamente 15 empresas que ofrecen este tipo de catalizadores de las cuales solo una es mexicana. La gama de catalizadores es bastante amplia, 145 aproximadamente, estos varían en aplicación ya que pueden tratar corrientes que van desde gasolinas hasta residuos de vacío.

4.5.3 Preparación de los catalizadores

Existen 3 formas para la preparación de catalizadores de hidrotratamiento:

- a) Mezcla y extrusión de todos los ingredientes en forma sólida;
- b) Coprecipitación de los componentes activos y soporte simultáneamente o por separado y posterior extrusión de los precipitados para formar las partículas del catalizador;
- c) Solubilización de las sales de los metales activos para su posterior impregnación a la alúmina previamente extruída y su posterior conversión a óxidos.

De estas tres técnicas la más utilizada es la última ya que permite agregar una o más soluciones tanto de metales como de estabilizadores para lograr un catalizador con las condiciones específicas requeridas, dando así mayores ventajas en cuanto a elaboración y resultados de aplicación.

Hoy en día de forma comercial se pueden encontrar catalizadores de diversas formas como son: esferas, extruídos, pellets, anillos, etc. También los hay de diversos tamaños que van desde 1/16" hasta esferas de 5 á 6 mm, la gran mayoría de estos catalizadores son preparados por impregnación.

4.5.4 Sulhidrado de Catalizadores

La etapa de sulhidrado tiene la misión de convertir los óxidos metálicos de Ni Mo o Co (estado inactivo) que se encuentran presentes dentro del catalizador a sulfuros metálicos (estado activo), para implantar la actividad óptima en el catalizador y alcanzar elevados niveles de hidrotreatmento e incrementar ciclos de operación. De no efectuarse esta operación representaría una pérdida de 10 - 20% de la actividad del catalizador, tanto en rendimiento como en duración del ciclo de operación.

El agente sulhidrante debe ser un compuesto que descomponga fácilmente y libere una cantidad elevada de H₂S a temperaturas cercanas a los 230°C.

Las reacciones que se presentan dentro de este proceso son las siguientes:



Estas reacciones se ven favorecidas con la presencia de ácido sulfhídrico directo o un agente sulfurante que proporcione el H₂S necesario para convertir los

óxidos metálicos a sulfuros metálicos. Esta operación debe ser realizada en presencia de hidrógeno para favorecer el desplazamiento de oxígeno.

Es muy importante mantener un buen control de la temperatura durante el presulfhidrado ya que pueden existir daños al catalizador tanto en la estructura del soporte como en la formación de metales reducidos. La temperatura del reactor no debe de exceder los 290°C, siendo 260°C la temperatura óptima de presulfhidración.

4.5.5 Envenenamiento de catalizadores

La pérdida de actividad en los catalizadores se origina principalmente por el depósito de carbón sobre la superficie activa de los catalizadores causando modificaciones químicas en la superficie y bloqueo físico de los poros del catalizador. Estos depósitos disminuyen la efectividad del catalizador así como la superficie reactiva.

La formación de carbón en la superficie del catalizador se debe a la desintegración y polimerización de los hidrocarburos que están siendo tratados. En un inicio la formación de carbón es un poco acelerada para después aproximarse a un estado estacionario. Estas reacciones son función de la temperatura y la presión a las que se esté operando. Cuando se puede controlar la formación de depósitos de carbón, la vida del catalizador dependerá de la

velocidad con que remueva los metales de los compuestos organometálicos y el volumen de poro disponible.

En cortes más pesados de altas viscosidades y de elevados pesos moleculares además de altos contenidos de asfalto, aumenta la tendencia a la formación de depósitos de carbón.

Un factor muy importante dentro del envenenamiento de los catalizadores es el material inorgánico, como los depósitos de metales provenientes de la hidrodeshidrogenación de compuestos organometálicos en la alimentación, que se puedan depositar en los poros del mismo ya que estos residuos no son removibles y causan una pérdida de actividad irreversible.

La velocidad con la que se depositan los metales es correlación del nivel de hidrodeshidrogenación; así, al aumentar el nivel de hidrodeshidrogenación aumentará la velocidad de desactivación para un catalizador dado. Esto resulta de la conversión del asfalto ácido la cual deja expuestos a los poros del catalizador a la fracción de la alimentación con un alto porcentaje en compuestos organometálicos, de aquí que la velocidad de desactivación depende en gran parte de las propiedades de la corriente de alimentación.

Además de los problemas de bloqueo de poros del catalizador, otro gran problema es el depósito de metales en los espacios que existen entre las partículas de catalizador ya que causa distribuciones del flujos preferenciales y crea un incremento en la caída de presión en el lecho catalítico.

Hoy en día se buscan catalizadores que posean un mayor volumen de poro para facilitar el acceso al hidrocarburo, y que tengan capacidad y resistencia para compuestos inorgánicos, el problema que esto acarrea es que al incrementarse el tamaño del poro y el volumen libre total, se tendrá un catalizador con menor resistencia mecánica, que puede traer consigo elevada atrición y trituración.

4.5.6 Regeneración de catalizadores

La reactivación de un catalizador o regeneración se logra mediante una combustión controlada, quemando el carbón depositado en la superficie del catalizador. Este proceso de regeneración puede realizarse dentro o fuera del reactor.

Las reacciones que se llevan a cabo en la regeneración son:



Para la regeneración de catalizadores existen dos alternativas:

- 1.- Regeneración con una mezcla de vapor de agua-aire (el más usado).
- 2.- Regeneración en el reactor con una mezcla de nitrógeno-aire.

Criterios para regenerar al catalizador

a) Baja actividad catalítica

Este criterio se aplica cuando la actividad del catalizador, está al 20% o menos en rendimiento.

b) Temperatura máxima de operación

Esto ocurre cuando el catalizador requiere de elevadas temperatura para mantener su actividad, y estas temperaturas pueden llegar a ser perjudiciales para el equipo. Obviamente, la temperatura máxima dependerá de cada equipo, pero de manera general se aplica 380°C para unidades de destilados intermedios y 325°C para unidades de nafta.

c) Alta caída de presión

Un valor típico se considera de 4 kg/cm², en caso de que el catalizador no se encuentre afectado solo se deberá hacer el desnatado y continuar la operación, este tipo de actividades son costosas para el proceso.

d) Alto contenido de azufre en el producto

Cuando el producto está saliendo fuera de especificación se considera que el catalizador debe regenerarse. Cuando ya no haya manera de compensar la falta de desulfuración con temperatura. Los valores que se utilizan para estas

consideraciones son: 500 ppm en peso para el Diesel, 0.2 ppm en peso para la nafta de reformación y 100 ppm en peso para la turbosina.

Después de la regeneración se recomienda que el contenido de carbón en el catalizador sea menor al 0.5% en peso, para garantizar la máxima recuperación de la actividad catalítica.

Existen ciertas condiciones en que se considera que el catalizador ya no puede ser regenerado y es necesario desecharlo y cambiarlo.

- Baja área superficial (menor al 60%)
- Baja resistencia a la fractura (menor al 40%)
- Tamaño de partícula inadecuado (longitud en extruídos)
- Alto contenido de metales contaminantes (Fe, Ni, V)
- Alto contenido de Sodio

CAPITULO 5

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

5.1 LECHOS EMPACADOS EN EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

Los reactores empleados en hidrotreatmento catalítico pueden variar de forma, tamaño o diseño, sin embargo el factor de mayor importancia es el lecho catalítico utilizado, ya que dependiendo del diseño de éste se presentarán menores caídas de presión que permiten el funcionamiento y continuidad de la operación de la unidad.

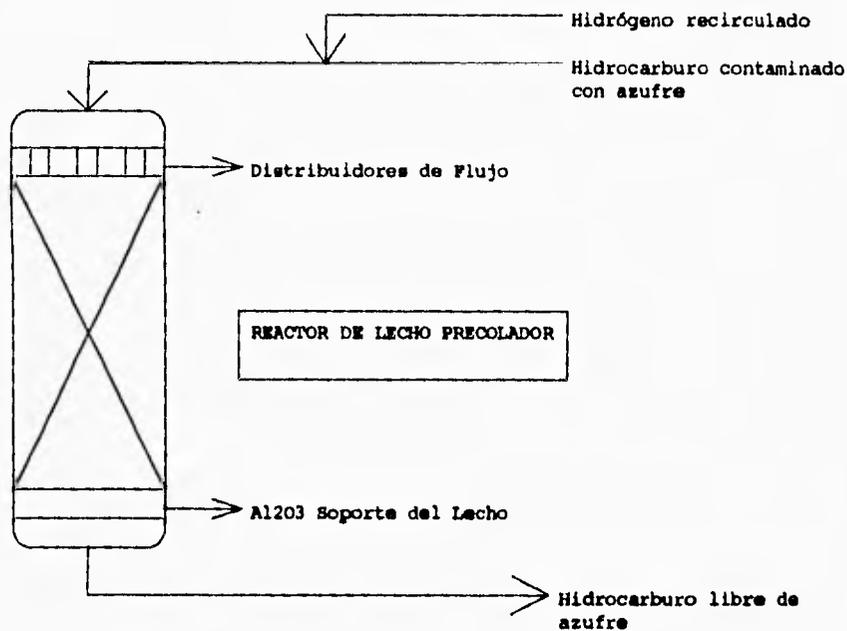
Principalmente existen tres tipos de lechos utilizados para este tipo de proceso:

1.- REACTOR TUBULAR

Este lecho es de un solo paso donde toda la corriente del hidrocarburo se va dispersando y ramificando a través del lecho corriente abajo. Este tipo de lecho es el de mayor aplicación en nuestro país ya que actualmente se utiliza en todas las refinerías ubicadas dentro del territorio nacional.

Este tipo de reactores tienen la ventaja de la sencillez que representan en la aplicación, ya que solo tienen una entrada y una salida y no requiere de demasiados equipos para medir las condiciones internas del reactor, como temperatura, presión, flujo, etc. y para controlar la reacción. Su operación es muy sencilla.

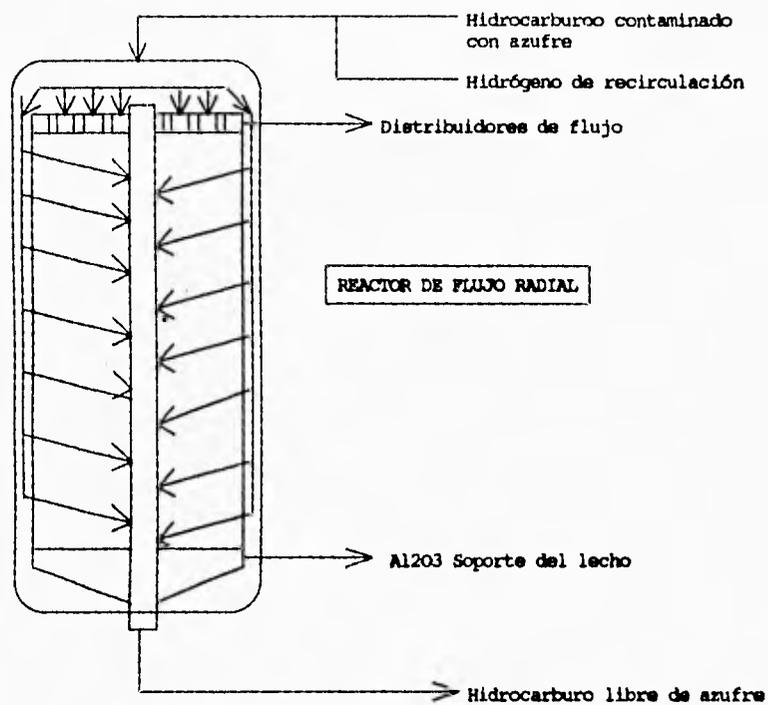
Uno de los problemas de este lecho catalítico, se presenta al hidrotreatar cargas con elevada concentración de olefinas, ya que la exotermicidad de la reacción de hidrogenación provoca que la parte final del lecho sufra un incremento en la severidad térmica promoviendo reacciones indeseables como la desintegración y formación de coque repercutiendo en un envejecimiento acelerado y menor tiempo en el ciclo de vida del catalizador.



Otro inconveniente que se puede presentar es el acanalamiento o formación de canales dentro del lecho, debido a una mala dispersión al inicio del reactor, o al mal acomodo de los dispositivos de distribución de los reactivos, provocando que haya producto fuera de especificación a la salida y dejando algunos sitios del lecho sin reaccionar.

2.- REACTOR DE FLUJO RADIAL

El segundo reactor consiste en un reactor tubular que tiene en su interior 2 secciones empacadas con catalizador, a través de las cuales se hace pasar el destilado y entre las dos secciones o tubos, existe un canal o ducto por el cual sale el producto ya purificado.



Con este tipo de equipos se presentan diversas ventajas ya que evita una caída de presión alta al ser menor la distancia recorrida a través del lecho, sin perder las propiedades desulfurantes requeridas para la operación. También se evitan aumentos en la temperatura interior, ya que además de la distancia, que es menor que en el reactor tubular, el ducto ubicado en el centro de reactor sirve como enfriador para el lecho. Otra ventaja que brinda es la de evitar la formación de canales.

Es muy común la utilización de estos reactores en el proceso de la Reformación de Naftas, donde los balances son altamente endotérmicos

Las desventajas de este reactor son el aumento del equipo que se requiere para manejar y controlar la operación ya que al aumentar el número de corrientes aumentará también el número de aditamentos, además de que los internos de este tipo de reactores se tornan muy complicados, lo cual encarece el equipo considerablemente.

3.- REACTOR MULTILECHOS

Este, es el último de los reactores que se analizan en esta sección, es el más novedoso ya que conjuga las cualidades de los dos anteriores.

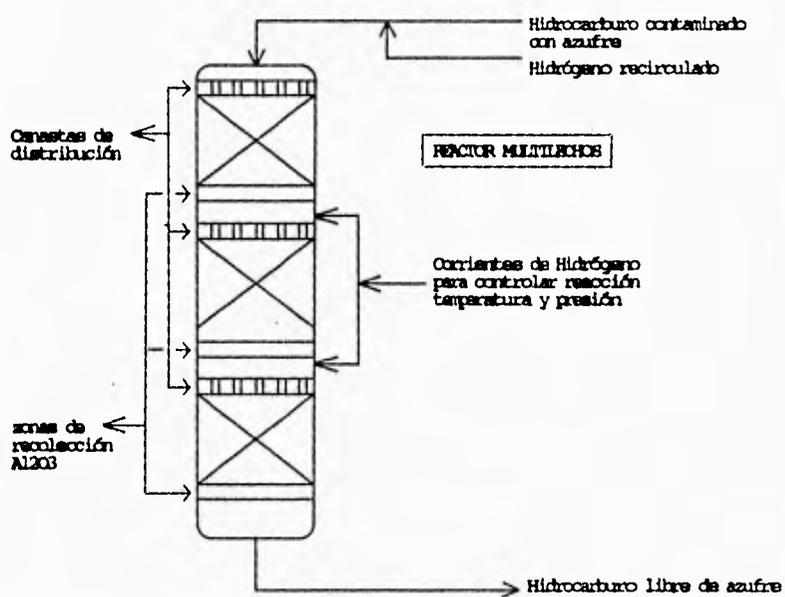
Consiste en un reactor tubular con lechos divididos por una corriente que puede ser de algún reactivo en exceso o de algún inerte, en este caso la corriente que se utiliza es de H_2 , esta corriente además de servir para la reacción se utiliza para evitar la caída de presión y el aumento de temperatura a lo largo del reactor.

La ventaja principal de este modelo es el control de la reacción que se obtiene a lo largo del reactor, por compensación de la temperatura a lo largo de los lechos catalíticos, permitiendo operar con una ΔT reducida (1-1.5 °C). Respecto al control de la ΔP , esta tiene una distribución más ordenada a lo largo de todo el reactor, por la adición de hidrógeno en las alimentaciones laterales. (Incremento de la P^o_H) Y por consiguiente reducción en la formación de coque.

Otra ventaja es la de evitar acanalamiento ya que al igual que el reactor de flujo radial las distancias que recorre el hidrocarburo a través de los lechos

empacados es muy corta y no se llegan a formar canales. Con este modelo de reactor se minimiza en gran forma las caída de presión.

Las desventajas que presenta este modelo, son obvias, la gran cantidad de equipo e instrumentos de control necesarios para operar el reactor que se requieran aumentarán considerablemente en relación al primer tipo de lecho analizado.



Al haber tantos espacios es necesario aumentar el tamaño del reactor, y con ello también habrá incremento en el costo del equipo en general.

Este tipo de lechos como se dijo, son bastante novedosos por lo cual en nuestro país no se cuenta todavía con ningún sistema de este tipo.

A continuación se presenta una tabla con las ventajas y desventajas de los 3 reactores citados:

	VENTAJAS	DESVENTAJAS
TUBULAR	<ul style="list-style-type: none"> • Sencillez en Diseño • Facilidad de Operación • Bajos requerimientos de accesorios de medición y control • Tamaño del equipo 	<ul style="list-style-type: none"> • Altas caídas de presión • Aumento de la Temp. a través del lecho (en unidades de HDT de olefinas) • Formación de Canales
RADIAL	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor control de la Temp. • Disminución de la caída de presión • Mayor aprovechamiento del lecho • Mayor duración del catalizador 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento en el equipo adicional de medición y control del lecho • Mayores costos de mantenimiento • Internos del reactor más complicados
MULTI-LECHOS	<ul style="list-style-type: none"> • Control óptimo de la caída de presión y Temp. • Aprovechamiento de todo el lecho • Disminución en la formación de acanalamiento • Mayor duración de ciclos de operación • Adición de reactivo en puntos intermedios 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento significativo en el equipo para el control y medición de la operación • Aumento de las corrientes del equipo • Mayores costos de mantenimiento • Aumento en el tamaño del equipo

5.2 METODOLOGIA DE CALCULO DE CAIDAS DE PRESION EN SISTEMAS EMPACADOS

Dentro de todo sistema empacado siempre existirá una caída de presión, la cual es muy importante determinar, como ya se ha mencionado anteriormente en este trabajo. La caída de presión de un sistema empacado representa diversos aspectos, tanto económicos como operacionales. Es por eso que siempre es necesario tener conocimiento de las propiedades del sistema que se está utilizando en cuanto a caída de presión se refiere.

Existen dos formas de medir la caída de presión para un sistema empacado:

*Directa

*Indirecta

La forma directa consiste simplemente en medir directamente en el reactor o en la torre, la presión a la entrada y a la salida, teniendo así mediciones en todo momento. Este método es muy útil para la estadística del proceso, sin embargo es un forma de hacerlo muy costosa ya que el equipo que se requiere debe ser un equipo especial de alta precisión, además de que para ciertas aplicaciones no es nada conveniente aplicar este método, para probar un nuevo catalizador, por ejemplo. No sería rentable cargar el lecho con el nuevo catalizador que se va a someter a prueba, arrancar la operación y a los tres meses verificar que no es un catalizador apropiado y tener que parar la operación para regenerarlo. Además de la poca rentabilidad que

ofrece, los gastos que se realizarían hasta ese momento en la compra del catalizador y en la operación, no serían recuperables.

Es por este tipo de razones que hoy en día se utilizan con mucha frecuencia los métodos indirectos para medir las propiedades de un sistema empacado, ya que permiten tener conocimiento del comportamiento del lecho sin tener que operar y encontrar una falla, es mejor descubrir la falla en el papel que en el reactor operando.

Los factores característicos que afectan la caída de presión de un fluido dentro de un lecho empacado son:

- + Características de fluido
- + Características del sólido empacado
- + Diseño del reactor

Cada característica tiene varios aspectos, pero en forma general dependerá de estas tres características del sistema, la caída de presión que nos brinde el lecho empacado.

5.2.1 CALCULO DE CAIDAS DE PRESION

Los datos sobre la caída de presión para el flujo a través de un sistema empacado no se pueden correlacionar fácilmente debido a la gran diversidad de materiales que pueden ser utilizados como empaque, ya que para Torres de

materiales que pueden ser utilizados como empaque, ya que para Torres de Destilación o Reactores no catalíticos, existen diversos tipos de empaques cilíndricos, no cilíndricos, polvos, anillos etc. y además para reactores catalíticos aumenta más la diversidad de formas y tamaños de catalizadores que se pueden obtener comercialmente.

Además de estos factores es importante tomar en cuenta la forma de empacado y el volumen libre fraccionario.

Las ecuaciones para evaluar la caída de presión de un fluido reaccionante que atraviesa un lecho empacado se determinaron a partir de los métodos para evaluar tuberías vacías. El balance de energía mecánica se emplea usualmente suponiendo una carga estática desdoblable. Pero es importante tomar en cuenta los factores arriba mencionados.

Esta primera ecuación se puede utilizar para predecir la caída de presión u otras características del flujo, esta correlación es tomada del método desarrollado por M. LEVA, M. Weintraub, M. Grummer, M. Pollichick y H.H. Storch (FLUID FLOW THROUGH PACKED AND FLUIDIZED SYSTEMS). La cual es utilizada para fluidos simples incompresibles.

$$\Delta p = \frac{2fmG^2L(1-\epsilon)^{3-n}}{Dpgc\rho\Phi_s^{3-n}\epsilon^3}$$

donde:

Δp = Caída de Presión

L = Profundidad del lecho

D_p = Diámetro promedio de la partícula

ϵ = Volumen libre fraccionario

n = Factor del Número de Reynolds modificado

Φ = Factor de forma del sólido

G = Velocidad másica superficial del fluido

f_m = Factor de fricción función del Número de Reynolds modificado

ρ = Densidad del fluido

g_c = Constante dimensional

Para esta correlación el Número de Reynolds modificado se define como sigue:

$$N_{Re} = D_p G / \mu$$

donde: μ = viscosidad del fluido

En flujo laminar

$$f_m = 100 / N_{Re}$$

Para partículas no esféricas

$$D_p = 6(1 - \epsilon) / \Phi S$$

donde: S = Superficie específica o área de la superficie de la partícula por unidad de volumen de los sólidos.

En el anexo 5.1 se presenta una gráfica con valores del factor de fricción modificado en función del número de Reynolds modificado. El volumen libre fraccionario se calcula gráficamente (Anexo 5.2).

Con casi todos los materiales, la magnitud de vacío del lecho varía en una gama amplia, dependiendo de la manera y la velocidad con que el material se introduzca al recipiente.

La forma de calcular el tamaño de partícula dependerá de diversos factores; si es cilíndrica, si es esférica, etc. También se llega a dar el caso de lechos empacados con sólidos de tamaños mixtos.

Basándose en estudios con flujos de gases a través de lechos de arena, realizados por Leva, Grummer, Weintraub y Polchik se observa que las caídas de presión para corrientes ascendentes no se diferencian en nada de las corrientes que descienden, siempre y cuando el volumen libre fraccionario no varíe de una a otra.

Para lograr una aproximación de la caída de presión a través de lechos de sólidos, se utiliza el concepto de la carga velocidad.

$$\Delta h = \frac{\Delta p}{\rho} = \left[\frac{4fm(1-\varepsilon)^{3-n}}{\Phi_s^{3-n}\varepsilon^3} \right] \left(\frac{L}{Dp} \right) \left(\frac{V^2}{2gc} \right)$$

donde: Δh = Pérdida de carga de Presión

$V^2/2gc$ = Carga de Velocidad

$V = G/\rho$ = Velocidad superficial del fluido

Christopher y Middleman proporcionaron las siguientes correlaciones para calcular la caída de presión en flujo laminar de fluidos no newtonianos a través de lechos de sólidos.

$$\Delta p = \frac{150HLV^n(1-\varepsilon)^2}{D_p^2\Phi_s^2\varepsilon^3}$$

donde

$$H = \frac{K}{12} \left(9 + \frac{3}{n} \right)^n \left[\frac{D_p^2\Phi_s^2\varepsilon^4}{(1-\varepsilon)^2} \right]^{(1-n)/2}$$

K y n = constantes del material.

En estudios específicos para reactores que trabajan con catalizadores, se obtuvo la siguiente ecuación, la cual se derivó basándose en un método similar al que se aplica en tuberías vacías. Esta ecuación es útil para flujos laminares y turbulentos.

$$\Delta p = \left[\frac{150(1-\varepsilon)\mu}{D_p} + 1.75G \right] \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{G}{D_p \rho g c}$$

Esta ecuación se basa en la suposición de que el lecho empacado que se está estudiando, consta de partículas de tamaño y forma similares, con un empacado uniforme y un efecto despreciable de la pared sin acanalamiento.

También esta ecuación se puede utilizar como una buena aproximación para un reactor de lecho fluidizado.

En la actualidad se sigue utilizando el método LEVA en forma simplificada considerando factores de lectura directa en unidades industriales.

$$\Delta p = \frac{F(a)B}{P} \frac{T}{1000}$$

donde:

F = Factor de forma del catalizador

a = Correlación entre la altura del lecho catalítico y el peso molecular promedio del fluido

B = Función del espacio velocidad del fluido en términos de pies cúbicos std. del fluido por pie cúbico de catalizador

P = Presión a la entrada del reactor [psia]

T = Temperatura promedio del reactor [°R]

Para obtener todos estos factores es necesario contar con la información adecuada del reactor así como del catalizador y la corriente que atraviesa el lecho empacado.

Los datos necesarios para poder calcular la caída de presión con esta correlación son los siguientes:

- Peso molecular promedio de la corriente en el lecho del catalizador
- Altura del lecho catalítico [pies]
- Flujo en el reactor [pies³/hr] @ 20 °C y 1 kg/cm²
- Volumen del catalizador en el reactor [pies³]
- Temperatura de entrada del reactor [°R]
- Temperatura de salida del reactor [°R]
- Presión de entrada al reactor [psia]
- Tamaño y forma del catalizador [plgs]
- Flujo molar en el reactor [lbmol/hr]

Por medio de tablas y gráficas (Anexos 5.5 y 5.6) es posible encontrar, utilizando algunos de los datos arriba mencionados, valores como "F" para el tamaño y forma del catalizador. Valores de "a" y "B" en función del peso molecular promedio en el lecho del catalizador, la altura del lecho y el espacio velocidad, se obtienen mediante cálculos sencillos.

Una vez obtenidos todos los datos necesarios se alcanza un valor para la caída de presión para el lecho catalítico estudiado.

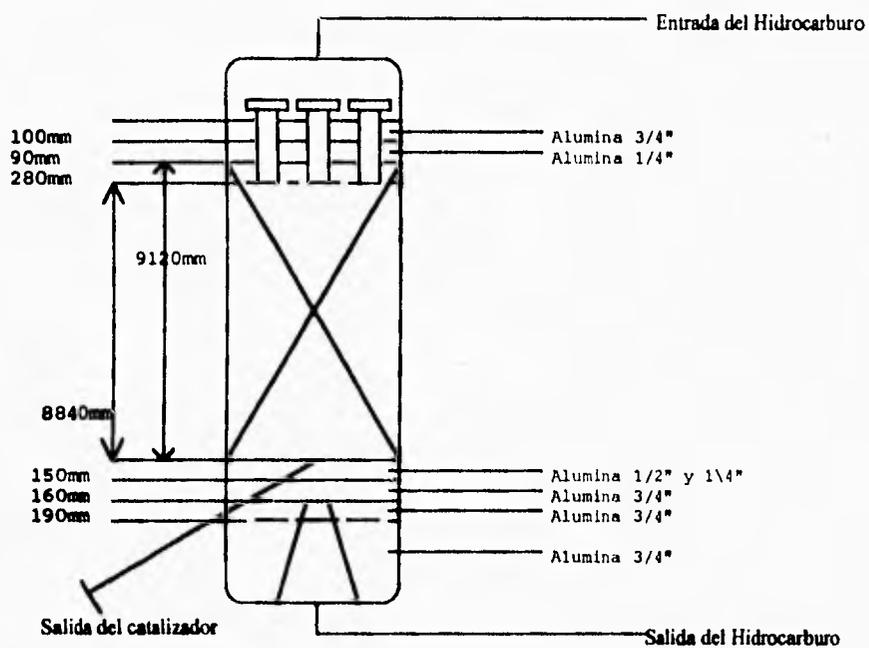
Basado en la sencillez que presenta este método y la exactitud que brinda en el cálculo de la caída de presión para reactores catalíticos, comparado con datos de lecturas directas efectuadas en campo. Se decidió utilizar el método desarrollado por M. LEVA utilizado en la aplicación industrial para elaborar las pruebas a los diferentes catalizadores seleccionados y así ver la influencia que producen en el lecho catalítico.

5.3 ANALISIS DEL SISTEMA DE REACTOR DE HIDROTRATAMIENTO INDUSTRIAL

Para este trabajo se eligió un reactor convencional de hidrodesulfuración del sistema de refinación de PEMEX. Ya que posee el tipo de lecho que anteriormente se mencionó como el más común.

Esto es muy importante ya que la veracidad de las pruebas a los catalizadores depende de los datos de operación que sean utilizados, éstos tienen que ser reales para poder desarrollar un buen cálculo.

El reactor es del tipo tubular, de lecho fijo. Las dimensiones generales son las siguientes:



Una parte muy importante es el llenado del lecho catalítico, como se puede observar en la figura se utiliza α alumina en la entrada y salida del reactor, esta juega un papel muy especial en la caída de presión del reactor ya que sirve para evitarla al obtener niveles de distribución adecuados.

El llenado se inicia con la alumina de 3/4" que es la que ocupa la parte baja del reactor, esta parte es conocida como zona de recolección, tiene la función de ir

recolectando las pequeñas corrientes de hidrocarburo provenientes del lecho catalítico. Posteriormente es seguida de otras capas del mismo tamaño y la última capa de la parte baja del reactor lleva una mezcla de alumina de 1/2" y de 1/4". En seguida se deposita el catalizador en el lecho hasta cubrir toda la extensión destinada para ello, finalmente se vuelven a llenar capas de alumina de 1/4" y 3/4" respectivamente sobre el catalizador, en la parte superior del reactor se ubican unas canastas de distribución.

La función de estas canastas es la de recibir el fluido y suministrarlo al lecho por medio de pequeños agujeros con la finalidad de ir empezando a dividir la corriente en pequeños canales, esta función es compartida con la alumina la cual en un inicio recibe la corriente de entrada y al ir atravesando estas capas de alumina se va dispersando en corrientes más finas, es por esto que en un inicio es alumina de 3/4" y más abajo va disminuyendo de tamaño, de tal forma que cuando la corriente haga contacto con el catalizador ya este completamente dispersada y se tenga un verdadero aprovechamiento del lecho, ya que así se asegura que todo el hidrocarburo va a estar en contacto con los sitios activos del catalizador. Algo muy importante de la alumina utilizada es que debe ser completamente inerte, o sea que no tenga ni provoque ningún tipo de reacción a la mezcla que la atraviesa.

De igual forma a la salida del reactor se hace pasar al hidrocarburo, ya transformado por capas de α -alumina, que sirven como soporte del lecho catalítico, evitando que el catalizador o finos del mismo sean transferidos a la sección de separación.

Las condiciones de sulfhidación son:

Temperatura Operación:	300°C
Azufre en la carga	2600 ppm
Azufre en el producto	23 ppm
% de Desulfuración	99.1
Concentración de azufre depositado	8% peso mínimo

5.4 CALCULO DE LA CAIDA DE PRESION EN LECHOS EMPACADOS DE CATALIZADORES CON DIFERENTES TAMAÑOS Y FORMAS DE PARTICULA

Tomando en cuenta todas las consideraciones que se han hecho anteriormente a cerca del reactor que se va a utilizar, el tipo de lecho y la metodología empleada para determinar la caída de presión, se hizo la evaluación de distintos catalizadores, para determinar las características que brindan al lecho en la operación de hidrodesulfuración.

El reactor utilizado es, como ya se mencionó, uno de los se ocupan actualmente en unidades hidrodesulfuradoras de destilados intermedios de PEMEX. Es importante hacer notar que se eligió el uso de un reactor operando en la actualidad dentro de una planta, ya que el haber utilizado algún reactor de una planta piloto no hubiera brindado los mismos resultados obtenidos, de esta manera los

cálculos que se hicieron fueron realizados con datos reales de condiciones de operación.

Basados en estas consideraciones se realizaron las corridas para determinar la caída de presión del sistema de reacción. Para los catalizadores bilobulares, trilobulares y tetralobulares se utilizaron correlaciones basadas en cálculos geométricos para elaborar las gráficas utilizadas en la determinación del diámetro equivalente de cada uno de los extruidos, ya que de este diámetro dependerá en gran parte la caída de presión. (Anexo 5.7).

A continuación se presenta la tabla de los catalizadores seleccionados para el experimento:

Forma del Catalizador	DIAMETROS (Pulgadas)				
	5/16	1/4	3/16	1/8	1/16
Esférico	5/16	1/4	3/16	1/8	1/16
Extruido	3/16	1/8	1/10	1/12	1/16
Ext. Bilobular	3/16	1/8	1/10	1/12	1/16
Ext. Trilobular	3/16	1/8	1/10	1/12	1/16
Ext. Tetralobular	3/16	1/8	1/10	1/12	1/16

(Tabla 5.1 Tamaños y formas de Catalizadores seleccionados para el desarrollo experimental)

Información de la unidad de hidrotratamiento necesaria para el desarrollo del cálculo de la caída de presión:

- PM promedio del gas en el lecho catalítico = 41.3
- Altura del lecho catalítico = 30.0 pies
- Flujo de gas en el reactor = 3,127,916
(20°C y 1 kg/cm²) pies³/hr
- Volumen del catalizador = 2,340 pies³
- Temperatura de entrada al reactor = 662°C
- Temperatura de salida del reactor = 662°C
- Presión de entrada al reactor = 779 psia

Secuencia de Cálculo

A continuación se expone un ejemplo del método de cálculo que se utilizó para obtener los valores de caídas de presión con los diferentes catalizadores propuestos.

La fórmula que se va a utilizar es como ya se había mencionado la siguiente:

$$\Delta p = \frac{F(a)B}{P} \frac{T}{1000}$$

Para obtener los valores de "a" y "B" correspondientes a las correlaciones de altura del lecho con el peso molecular y espacio velocidad respectivamente, se utilizaron las gráficas 5.5 y 5.6 (Anexo 5).

Así con el valor de PM promedio = 41.3 y la altura del lecho de 30 pies se obtiene con la gráfica 5.5 el valor de la correlación de la altura de lecho catalítico con el peso molecular promedio del fluido. Factor "a"

$$a = 5500$$

Para calcular el espacio velocidad volumen requiero de los siguientes datos:

Volumen del catalizador = 2,340 pies³

Flujo de gas en el reactor = 3,127,916 pies³/hr

así se tiene que

$$EV = 3,127,916 / 2,340 = 1336.7 \text{ v/v/hr}$$

Y utilizamos las gráfica 5.6 para encontrar el valor de la correlación correspondiente al espacio velocidad del lecho. Factor "B".

$$B = 1.05$$

Para determinar la temperatura promedio hay que transformar la temperatura a grados Rankin (°R).

$$\text{Temperatura de entrada} = 662^\circ\text{F} + 460 = 1122^\circ\text{R}$$

$$\text{Temperatura de salida} = 662^\circ\text{F} + 460 = 1122^\circ\text{R}$$

Así la temperatura promedio se obtiene sencillamente

$$\text{Temperatura promedio} = (1122 + 1122) / 2 = 1122^\circ\text{R}$$

El último elemento que resta en la fórmula es el factor "F" el cual corresponde a la de forma del catalizador. Debido a que este factor depende completamente de la forma del catalizador será aquel que nos de las diferencias en las caídas de presión calculadas ya que cada catalizador tendrá su valor de forma de catalizador "F" específico así como cada tamaño de catalizador.

A continuación se presenta una tabla de valores del factor de forma del catalizador "F" para diferentes catalizadores:

De esta tabla se toman los valores correspondientes a cada catalizador, también de esta tabla se tomaron los valores del factor "F" para los catalizadores bitobulares, tritobulares y tetralobulares.

Continuando con el ejemplo teníamos que:

$$\begin{array}{ll} a = 5500 & T = 1122 \\ B = 1.05 & P = 779 \end{array}$$

Para un catalizador esférico de 1/8" de Diámetro tenemos que:

$$F = 1.262$$

Y así sustituyendo en la fórmula obtenemos el valor de la caída de presión para ese tipo de catalizador.

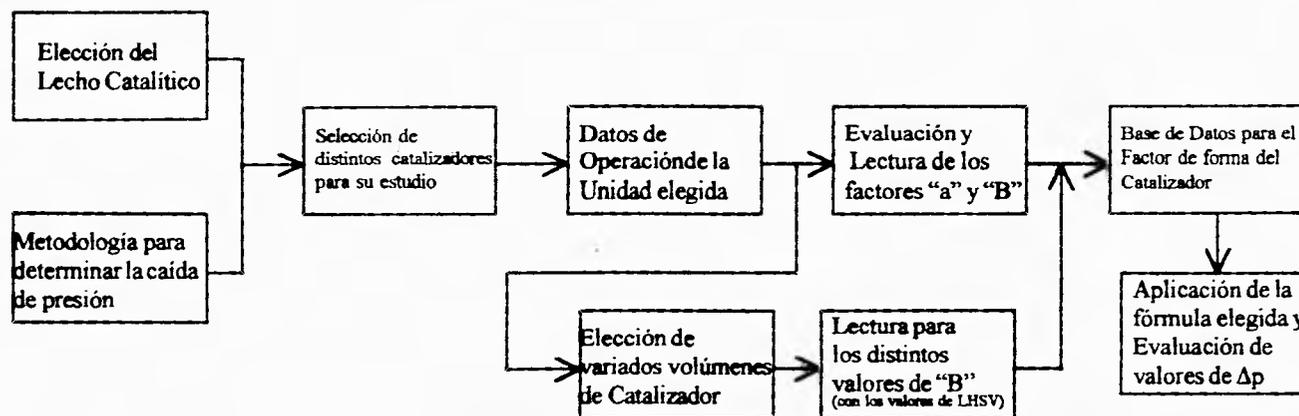
$$\Delta p = \frac{1.262 (5500) 1.05}{779} \frac{1122}{1000} = 10.497$$

$$\Delta p = 10.497 \text{ psia } (0.738 \text{ kg/cm}^2)$$

Tamaño Nominal del Catalizador	DIAMETRO	Longitud promedio (pulg)	FACTOR F (Factor de forma del catalizador)
1/16" pastillas o esferas	0.062	0.062	2.689
1/16" extruidos	0.060	0.270	2.025
1/12" extruidos	0.078	0.270	1.577
1/10" extruidos	0.100	0.270	1.237
6 * 8 mallas y esferas	0.110	0.113	1.443
4 * 8 mallas y esferas	0.123	0.123	1.271
1/8" pastillas o esferas	0.125	0.125	1.262
1/8" extruidos	0.118	0.254	1.087
3/16" pastillas o esferas	0.187	0.187	0.813
3/16" extruidos	0.187	0.250	0.730
1/4" pastillas o esferas	0.250	0.250	----
5/16" pastillas o esferas	0.312	0.312	0.458
1/3" pastillas o esferas	0.333	0.333	0.429
3/8" * 1/4" pastillas	0.375	0.250	0.433
3/8" pastillas o esferas	0.375	0.375	0.377
1/2" pastillas o esferas	0.450	0.450	0.308
5/8" pastillas o esferas	0.562	0.562	0.240
3/4" pastillas o esferas	0.675	0.675	0.197
1" pastillas o esferas	0.900	0.900	0.144
5/8" * 3/8" anillos	0.562	0.332	0.175
5/8" anillos	0.562	0.562	0.149
3/4" anillos	0.675	0.675	0.130
1" * 1/2" anillos	1.020	0.500	0.094
1" anillos	1.020	0.810	0.079

(Tabla 5.2 Valores del Factor F correspondiente a la forma del catalizador, para distintos diámetros y formas de catalizadores).

METODOLOGIA APLICADA EN LA SECUENCIA DE CALCULO PARA DETERMINAR LOS VALORES DE Δp EN LOS CATALIZADORES SELECCIONADOS



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

5.4.1 Resultados

Esta operación se hizo para cada tipo de catalizador y para cada tamaño de los que se presentaron en la tabla de formas y diámetros de catalizadores, obteniendo así diversos valores para cada forma de catalizador así como para sus diferentes tamaños de partícula.

En las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos en la determinación de las diferentes caídas de presión con los distintos tipos de catalizadores.

Es importante mencionar que todas las evaluaciones que se realizaron fueron a un volumen de reactor constante así como el peso del catalizador, es decir las pruebas se hicieron a densidad constante.

ESFERAS				
<i>Diámetro Nominal</i> (pulg)	<i>Diámetro real</i> (pulg)	<i>F</i>	<i>Longitud</i> (pulg)	<i>Δp</i> (psia)
5/16	0.312	0.458	0.312	3.809
1/4	0.250	0.671	0.250	5.581
3/16	0.187	0.813	0.187	6.762
1/8	0.125	1.262	0.125	10.497
1/16	0.062	2.689	0.062	22.366

EXTRUIDOS CILINDRICOS				
<i>Diámetro Nominal</i> <i>(pulg)</i>	<i>Diámetro real</i> <i>(pulg)</i>	<i>F</i>	<i>Longitud</i> <i>(pulg)</i>	<i>Δp</i> <i>(psia)</i>
3/16	0.187	0.730	0.250	6.071
1/8	0.118	1.087	0.254	9.041
1/10	0.100	1.237	0.270	10.289
1/12	0.078	1.577	0.270	13.117
1/16	0.060	2.025	0.270	16.843

BILOBULARES				
<i>Diámetro Nominal</i> <i>(pulg)</i>	<i>Diámetro real</i> <i>(pulg)</i>	<i>F</i>	<i>longitud</i> <i>(pulg)</i>	<i>Δp</i> <i>(psia)</i>
3/16	0.149	0.923	0.250	7.677
1/8	0.094	1.324	0.254	11.010
1/10	0.079	1.546	0.270	12.859
1/12	0.062	1.975	0.270	16.429
1/16	0.047	2.281	0.270	18.975

TRILOBULARES				
<i>Diámetro Nominal</i> <i>(pulg)</i>	<i>Diámetro real</i> <i>(pulg)</i>	<i>F</i>	<i>longitud</i> <i>(pulg)</i>	<i>Δp</i> <i>(psia)</i>
3/16	0.157	0.884	0.250	7.349
1/8	0.099	1.249	0.254	10.391
1/10	0.084	1.483	0.270	12.336
1/12	0.065	1.886	0.270	15.689
1/16	0.050	2.263	0.270	18.822

TETRALOBULARES				
<i>Diámetro Nominal</i> <i>(pulg)</i>	<i>Diámetro real</i> <i>(pulg)</i>	<i>F</i>	<i>longitud</i> <i>(pulg)</i>	<i>Δp</i> <i>(psia)</i>
3/16	0.159	0.872	0.250	7.252
1/8	0.100	1.232	0.254	10.246
1/10	0.085	1.465	0.270	12.182
1/12	0.066	1.863	0.270	15.495
1/16	0.051	2.245	0.270	18.673

(Tablas 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 y 5.7 Resultados de caídas de presión para los catalizadores evaluados).

Con la finalidad de obtener una evaluación más completa se realizaron nuevas pruebas tomando otro tipo de variable para analizar.

La variable que se utilizó para estas pruebas fue la del volumen del catalizador, ya que es muy importante considerar este valor al momento de analizar el sistema de reacción escogido.

Los cálculos son parecidos a los que se presentaron anteriormente solo que ahora además de variar la forma y el tamaño del catalizador va a estar cambiando el valor del volumen, de esta manera tendremos cambios al momento de calcular el espacio velocidad del lecho y por lo tanto tendremos diferentes lecturas para los valores de la correlación del espacio velocidad. Factor "B", en la fórmula utilizada.

Así se vuelven a calcular diferentes valores de espacio velocidad volumen, los cuales son necesarios para determinar valores de la correlación "B".

Como ya se había mencionado se requieren los siguientes datos:

Flujo de gas en el reactor = 3,127,916 pies³/hr

Volumen del catalizador. Este valor va a estar variando

Se puede tomar como ejemplo el valor de 2000 pies³ y el espacio velocidad quedará de la siguiente manera:

$$EV = 3,127,916/2,000 = 1563.9 \text{ v/v/hr}$$

Y una vez más utilizamos las gráfica 5.6 para encontrar el valor del factor "B"

$$B = 1.3$$

Los valores que se tomaron para evaluar a los catalizadores en cuanto a las diferencias del volumen del lecho se muestran en la siguiente tabla.

Con estos valores de Espacio Velocidad se obtuvieron en la gráfica nuevos valores para la correlación "B", como ya se ejemplificó anteriormente, con estos valores se tomaron nuevas caídas de presión para los 5 diferentes tamaños de catalizadores esféricos y extruidos cilíndricos, ya que estos dos son los más representativos de los evaluados anteriormente, además que son los más utilizados en la industria.

Volumen de Catalizador pies ³	ESPACIO VELOCIDAD v/v/hr	Flujo de HC'S en el reactor (pies ³ /hr)
2340	1337	3,127,196
2300	1360	3,127,196
2250	1390	3,127,196
2200	1422	3,127,196
2100	1489	3,127,196
2000	1564	3,127,196
1800	1738	3,127,196
1600	1955	3,127,196
1400	2234	3,127,196
1200	2607	3,127,196

(Tablas 5.8 Volúmenes y Espacio-Velocidad utilizados para evaluar el Volumen del Catalizador).

A continuación se presentan las tablas de resultados obtenidos al evaluar los cambios que origina el volumen del catalizador en el lecho catalítico:

CATALIZADORES ESFERICOS					
Factor B	Q (m³ gas/m³ cat/h)				
pie³ std. degas/pie³ cat					
1.05	3.809	5.581	6.762	10.497	22.366
1.11	4.027	5.900	7.148	11.096	23.644
1.14	4.136	6.059	7.341	11.396	24.283
1.19	4.317	6.325	7.664	11.896	25.348
1.24	4.498	6.591	7.986	12.396	26.413
1.3	4.716	6.910	8.372	12.996	27.691
1.7	6.167	9.036	10.948	16.995	36.212
2.15	7.800	11.428	13.846	21.493	45.798
2.9	10.521	15.414	18.676	28.991	61.744
3.85	13.968	20.464	24.795	38.489	82.010

CATALIZADORES EXTRUIDOS CILINDRICOS					
Factor B					
pie³ std.degas/pie³ cat					
1.05	6.071	9.041	10.289	13.117	16.843
1.11	6.418	9.558	10.877	13.866	17.805
1.14	6.592	9.816	11.171	14.241	18.287
1.19	6.881	10.246	11.660	14.866	19.089
1.24	7.170	10.677	12.150	15.490	19.891
1.3	7.517	11.194	12.738	16.240	20.853
1.7	9.830	14.638	16.658	21.237	27.270
2.15	12.433	18.513	21.068	26.858	34.489
2.9	16.770	24.971	28.417	36.228	46.520
3.85	22.263	33.151	37.726	48.096	61.759

(Tablas 5.9 y 5.10 Caídas de Presión para diferentes volúmenes de catalizadores esféricos y extruidos).

CAPITULO 6

**ANALISIS DE
RESULTADOS**

Con los valores de caída de presión obtenidos al evaluar los catalizadores esféricos se pueden observar claramente las tendencias de comportamiento que presentan este tipo de catalizadores.

En la gráfica 6.1 se representan las curvas de valores para caídas de presión en catalizadores de diferentes valores de diámetro de partícula, simultáneamente se trazaron los comportamientos a diferentes valores de LHSV para el lecho empacado. Así, se presenta el estudio hecho sobre el comportamiento que observan los catalizadores esféricos dentro de lechos catalíticos hidrodesulfuradores.

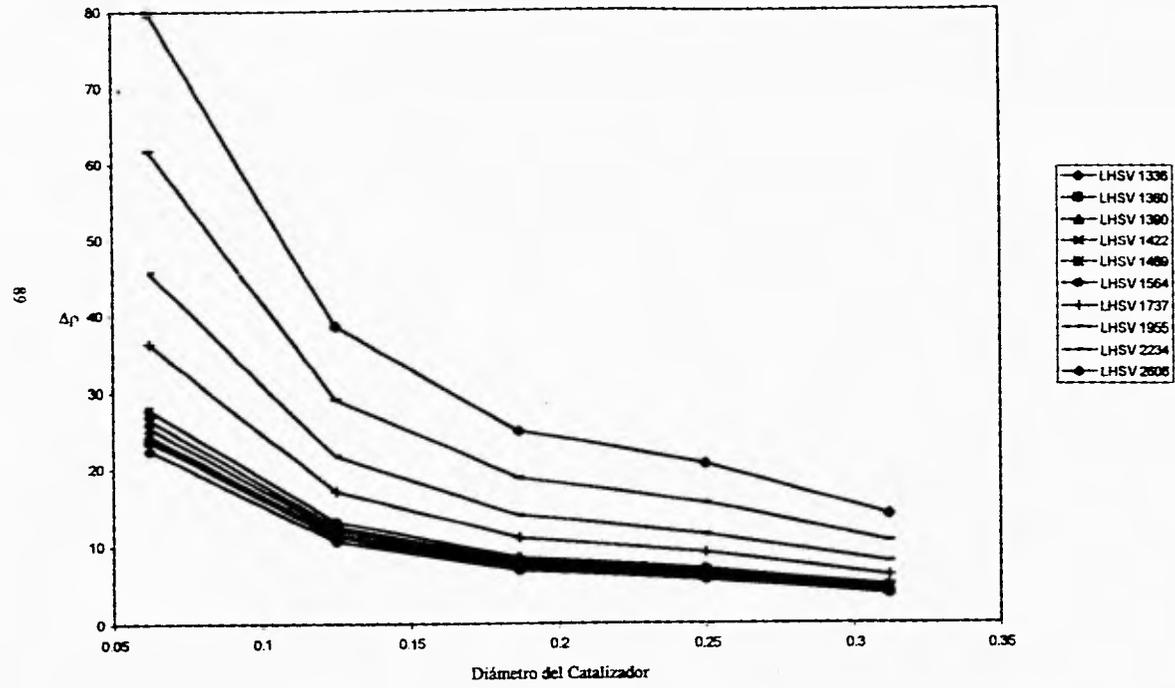
Los catalizadores esféricos presentan caídas de presión que alcanzan hasta 22.366 psia (1.572 kg/cm^2) de Δp lo que significa un 2.87% respecto a la presión de entrada.

En los catalizadores extruídos cilíndricos se realizaron el mismo tipo de pruebas, y como se puede observar en la gráfica 6.2 mantienen una tendencia parecida a los catalizadores esféricos, sin embargo es importante hacer notar que a los mismos valores de diámetro de partícula, la caída de presión (Δp) que presentan los catalizadores extruídos cilíndricos es menor.

Al analizar la tendencias presentadas por las gráficas 6.1 y 6.2 se hace muy claro el comportamiento que presentan los catalizadores estudiados. A un mayor tamaño de partícula la caída de presión es menor hasta un cierto límite en el que la curva pierde pendiente, sin embargo es muy importante tomar en cuenta que a un menor tamaño de partícula se obtiene una mejor hidrodesulfuración, es por esto que es de gran importancia seleccionar el tamaño de catalizador

Gráfico de Caidas de Presión a diferentes LHSV para Catalizadores Esféricos

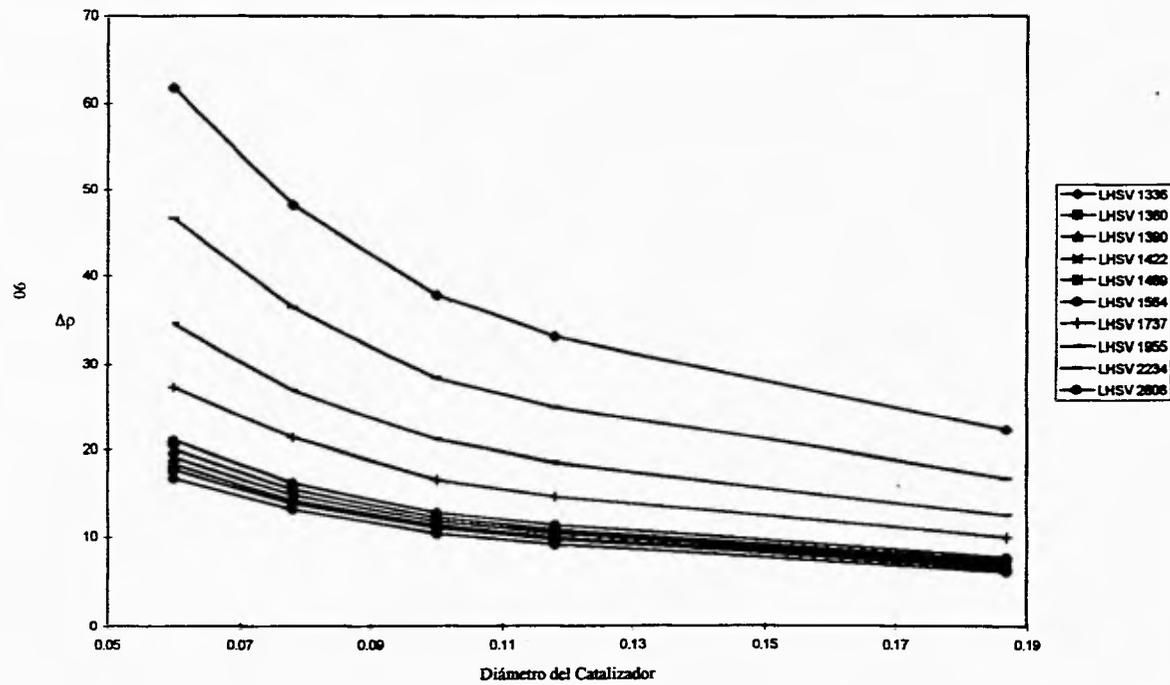
CATALIZADORES ESFERICOS



Gráfica 6.1

Gráfico de Caídas de Presión a diferentes LHSV para Catalizadores Extruidos Cilíndricos

CATALIZADORES EXTRUIDOS CILINDRICOS



Gráfica 6.2

adecuado para mantener el nivel de desulfuración deseado cuidando los valores de la caída de presión del lecho, este comportamiento se confirma mediante estimados de plantas piloto.

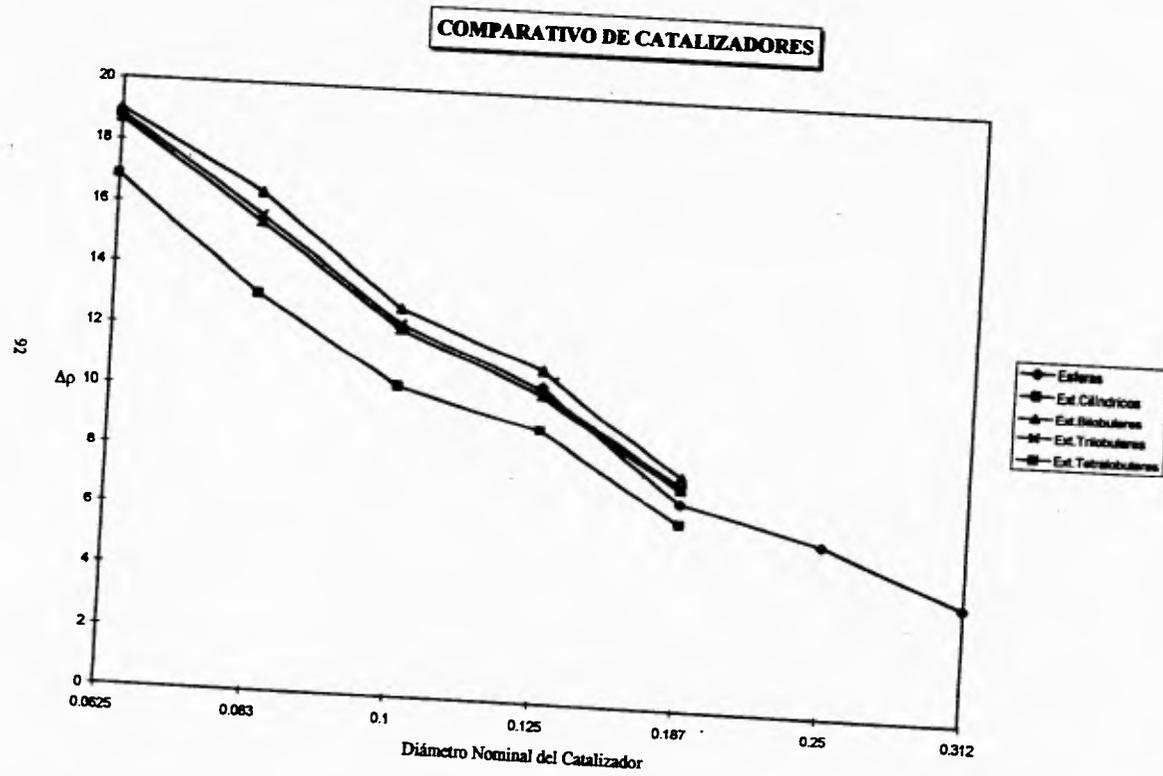
Analizando las curvas de LHSV se observa que a un menor volumen de catalizador aumenta la caída de presión, lo cual se explica con la densidad. Al haber menor volumen en el lecho y una misma masa de catalizador significa que el catalizador está más comprimido y por lo tanto ofrece una mayor resistencia al flujo de la corriente que lo atraviesa originando así una alta caída de presión.

En la gráfica 6.3 se presentan todos los catalizadores estudiados y sus caídas de presión, para poder establecer comparaciones entre las distintas formas de catalizador seleccionadas en este trabajo.

Los catalizadores extruídos cilíndricos presentan una menor caída de presión que los esféricos a un mismo tamaño de partícula, si comparamos las caídas más altas tenemos que para el catalizador esférico hay una caída de presión de 22.366 psia (1.572 kg/cm²) y para los extruídos 16.843 psia (1.184 kg/cm²). Estos números representan un 75.31% de diferencia entre estos catalizadores, es decir que el catalizador extruído cilíndrico brinda un 25% menos de caída de presión.

Dentro de los catalizadores extruídos hay muy pequeñas diferencias, la línea de comportamiento de los extruídos cilíndricos es la de mejores resultados. Con respecto a los catalizadores extruídos de dos o más lóbulos los valores son similares, pero se alcanza a ver una cierta tendencia por parte del catalizador

Gráfica de Comparación entre Catalizadores Esféricos, Extruidos Cilíndricos, Bilobulares, Tribolulares y Tetralobulares



Gráfica 6.3

bilobular, el cual brinda caídas de presión ligeramente mayores que las de los otros dos. La diferencia entre los catalizadores trilobulares y tetralobulares es muy pequeña, pero se puede llegar a distinguir que el catalizador con cuatro lóbulos presenta menores caídas de presión que el trilobular.

CAPITULO 7
CONCLUSIONES

7.1 CONCLUSIONES

7.1.1 Sobre el proceso y Catalizadores de Hidrotratamiento

a) El proceso de hidrotratamiento se mantiene como uno de los mas estratégicos en el esquema de refinación para eliminar contaminantes de diversas fracciones de petróleo, perfilando un crecimiento aun superior al de procesos de transformación como la reformación catalítica de naftas.

b) La tendencia sobre catalizadores de hidrotratamiento es fuertemente orientada sobre metales tipo Mo-Ni o Mo-Co aditivados y soportados en alumina de tipo gamma de altas áreas superficiales.

c) Estudios sobre los efectos de la formas geométricas y distintos tamaños de los catalizadores han generado una lista innumerable de posibilidades de formación de lechos catalíticos

7.1.2 Sobre el estudio de los efectos de la forma y del tamaño de Catalizadores en las Caídas de Presión

a) A mayor tamaño de partícula habrá una menor caída de presión. Ya que existirán mayores espacios vacíos en el interior del lecho catalítico.

b) Los catalizadores extruídos cilíndricos presentan las menores caídas de presión con respecto a los catalizadores extruídos de formas diversas (bilobular, trilobular y tetralobular) y esféricos; esto se debe a los siguientes puntos:

- Espacios vacíos menores a los generados por esferas en sistemas de partículas orientados en forma uniforme;
- Acomodos no preferenciales de la partícula;
- Espacios vacíos promedios ligeramente superiores a los generados por esferas, con mayores densidades de cargado, permitiendo que las partículas

FALTA PAGINA No.

96

97

sólidas contaminantes de la carga, sean distribuidas en forma homogénea a través del lecho catalítico.

c) Este trabajo es de gran utilidad en la selección de catalizadores para hidrot ratamiento, especialmente en procesos de hidrodesulfuración, ya que presenta criterios apropiados, basados en datos numéricos obtenidos mediante una metodología confiable que arroja resultados con un 93-95% de certeza. Siendo así una herramienta confiable y de fácil acceso para el estudio del comportamiento de los catalizadores seleccionados.

CAPITULO 8
BIBLIOGRAFIA

- Robert H. Perry, Don Green. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth Edition. McGraw Hill International Editions.
- Smith. Chemical Engineering Kinetics. Third Edition. McGraw Hill International Editions.
- Worldwide Catalyst Industry Conference - CATCON'94. "*Catalyst Needs in the Refining Industry for Latin America*". INTEVEP. Philadelphia, Pa, USA. June ,1994.
- James J. Carberry. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. McGraw Hill. 1976
- Charles N. Satterfield. Heterogenous Catalysis In Practice. McGraw Hill Book Company. 1981.
- Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A. Shuit. Chemistry of Catalytic Processes. McGraw Hill Book Company. 1986.
- Octave Levenspiel. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Ediciones REPLA S.A.
- The Oil and Gas Journal, "*What is Life of Hydrotreating Catalyst*". September 20, 1971.
- American Cynamid Company "*Hydrotreatment Catalyst*". Boletín Técnico 1976.

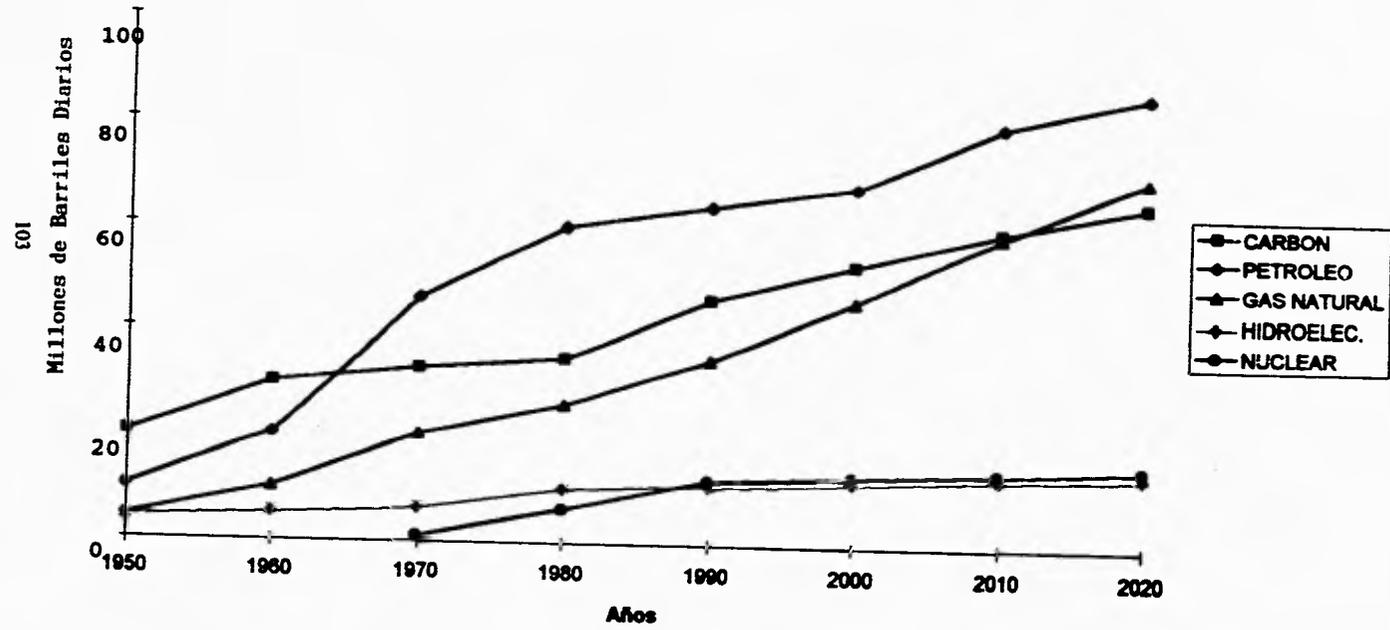
- Robert A. Meyers. Handbook of Refining Processes. Chemical Processes Technology Handbook Series. McGraw Hill USA 1976
- Thomas K. Sherwood. A Course in Process Design. The MIT Press. 1963
- National Petroleum Refiners Association (NPRA). Question and Answer Session of Refining and Petrochemical Technology. 1973
- National Petroleum Refiners Association (NPRA). Question and Answer Session of Refining and Petrochemical Technology. 1974
- United Catalysts, Inc. (UCI). Método de Cálculo para Determinar Caída de Presión en Lechos Catalíticos. Mayo de 1978.
- James H. Gary & Geinn E. Handwork. Refino de Petróleo. Ed Reverté S.A. España 1980.
- Nelson. Petroleum Refining Engineering. McGraw Hill Kogakusha, LTD., Tokyo 1958.
- Leva, M. Weintraub, M. Grummer, M. Polchik and H.H. Storch. Fluid Flow Through Packed and Fluidized Systems. Bureau of Mines. United States Government Printing Office. Washington 1951.

- American Cyanamid Company, "HDS Newsletter No. 61". January 1975.
- Thomas, Charles Lamar. Catalytic Processes and Proven Catalysts. New York Academic. Mc Graw Hill
- Martin V. Twigg. Catalytic Handbook. London England 1989. Jhon Wiley & Sons.
- Watkins Robert N. Petroleum Refinery Distillation. Houston 1979. Mc Graw Hill.
- Treybal Robert E. Operaciones de Transferencia de Masa. México 1980. Mc Graw Hill.
- Anthony L. Hines, Robert E. Maddox. Transferencia de Masa: Fundamentos y Aplicaciones. México 1987. Prentice Hall Hispanoamericana.
- Vladimir A. Kalichevsky, Kenneth A. Kobe. Petroleum Refining with Chemicals. Texas 1960. Elsevier Publishing Company.
- Aguilar Pliego Julia. Influencia del Tamaño de Partícula sobre la Actividad Catalítica de Pt/Zeolita. Tesis México 1982 U.N.A.M. Facultad de Química.
- Barzana García Eduardo. Preparación de un Catalizador para la reacción de Claus: Pruebas de Actividad. Tesis México 1974 U.N.A.M. Facultad de Química.
- Bertoloni Abreu Daniel. Hidrogenación Catalítica Homogénea con Diclorotis. Tesis México 1991 U.N.A.M. Facultad de Química.

- Castillo Villalón Perla Yolanda. Hidrosulfuración con Catalizadores NiW soportados y modificados con Fluor. Tesis México 1991 U.N.A.M. Facultad de Química.
- Germendia Hernández Jaime Miguel. Preparación de Catalizadores por Impregnación. Tesis México 1977 U.N.A.M. Facultad de Química.
- Silva Aguirre María del Carmen. Evaluación del Comportamiento de Catalizadores para la Refinación de Naftas. Tesis México 1991 U.N.A.M. Facultad de Química.
- Cuevas García Rogelio. Catalizadores de Hidrotratamiento. Tesis México 1988 U.N.A.M. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

ANEXOS

Demanda Global de Energía Primaria (1950 - 2020)



Anexo 1.1

DEMANDA POR PAISES DE PETROLEO COMO FUENTE DE ENERGIA

(MBD) Millones de Barriles Diarios

<i>Paises</i>	HISTORICAMENTE				PREVISTO		
	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020
E.U.A.	11	16.5	18.8	18.7	19.7	20.3	20.3
Europa Occidental.	3.9	12.2	12.8	12.4	12.8	13.1	13.3
Europa Oriental.	2.8	6.9	10	11.1	11.7	13.6	14.9
Africa	0.4	0.7	1.3	1.7	1.9	2.7	3.3
Oriente Medio	0.3	0.8	1.9	3.1	3.4	4.3	5.1
Asia-Pacífico	1.6	6.5	10.3	12.2	13.7	18.1	21.1
Sudamérica	1.5	2.8	4.7	4.9	5.6	8.9	8
Mundial	21.5	46.5	59.8	64	68.7	78.9	85.9

Se observa que la demanda de petróleo se incrementará en 15 (MBD) durante 1990 - 2010.

DEMANDA MUNDIAL POR PRODUCTOS (MBD)

PRODUCTOS	HISTORICAMENTE			PREVISTO	
	1970	1980	1990	2000	2010
Gasolina	13.2	13.6	15.7	17.2	20.2
Destilados Intermedios	13.7	14.1	17.8	20	24.4
Combustibles Residuales	13.4	8.9	8.6	8.2	8.1
Nafta y otros	8.4	9.2	10.6	12	14
Mundial	48.7	45.8	52.7	57.4	66.7

105

CAPACIDAD INSTALADA A 1993 INTERNACIONAL DE LOS PRINCIPALES PROCESOS DE REFINACION (MBD)

<i>Región</i>	<i># Refinerías</i>	<i>Petróleo Crudo</i>	<i>Desintegración Catalítica</i>	<i>Reformación Catalítica</i>	<i>Hidrodesintegración</i>	<i>Hidroreformación</i>
E.U.A.	210	18.6	5.85	4.18	1.46	2.11
Europa Occidental	116	14.2	2.07	2.24	0.53	2.34
Europa Oriental	91	12.8	0.69	0.38	0.05	1.15
Africa	46	2.9	0.17	0.34	0.02	0.11
Oriente Medio	42	5.1	0.26	0.54	0.41	0.53
Asia - Pacífico	125	13.6	1.17	1.32	0.36	2.07
Sudamérica	76	5.9	1.09	0.32	0.08	0.19
Mundial	706	73.2	11.3	9.34	2.93	8.51

106

CAPACIDAD INSTALADA A 1993 DE LOS PRINCIPALES PROCESOS DE REFINACION EN SUDAMERICA

Capacidades de producción en miles de barriles diarios (mBD)

<i>Paises</i>	<i># Refinerías</i>	<i>Petróleo Crudo Int.</i>	<i>Desintegración Catalítica</i>	<i>Reformación Catalítica</i>	<i>Hidrodesintegración</i>	<i>Hidroreformación</i>	<i>Hidrotratamiento</i>
Argentina	12	709.5	180.1	41.3	23.9	34.5	63.5
Bolivia	3	45.3		14.6			14.6
Brasil	13	1252.8	33.1				189.7
Chile	3	164.6	36.3	10.1	8.5		12.1
Colombia	5	14.1	90.1				19.8
Ecuador	4	42.1	16.1	2.3			
Guatemala	2	20.1		3.1			5.1
México	7	1524.1	243.1	170.8	18.5	275.1	287.1
Perú	5	184.3	23.3				
Trinidad	2	305	28.1	3.1		4.1	59.6
Venezuela	6	1167.1	233.9	6.9			275.4
Total	62	5429	886.1	254.2	50.9	313.7	926.9

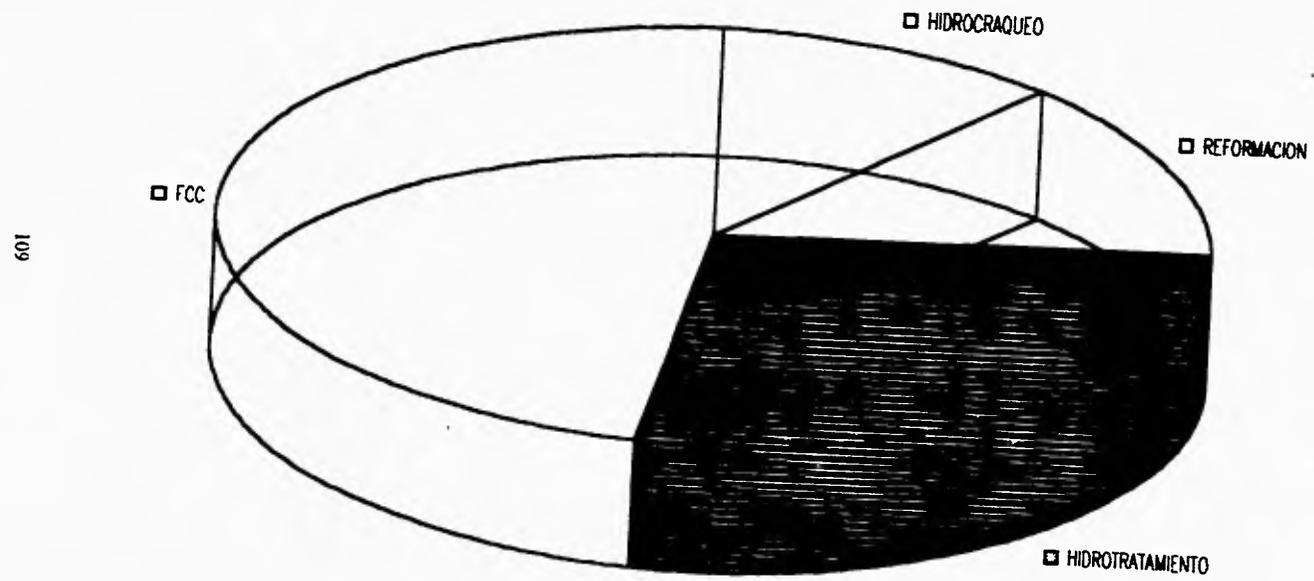
107

MERCADO INTERNACIONAL DE CATALIZADORES

Refinación de Petróleo
millones de US dólares por año (MUS/Año)

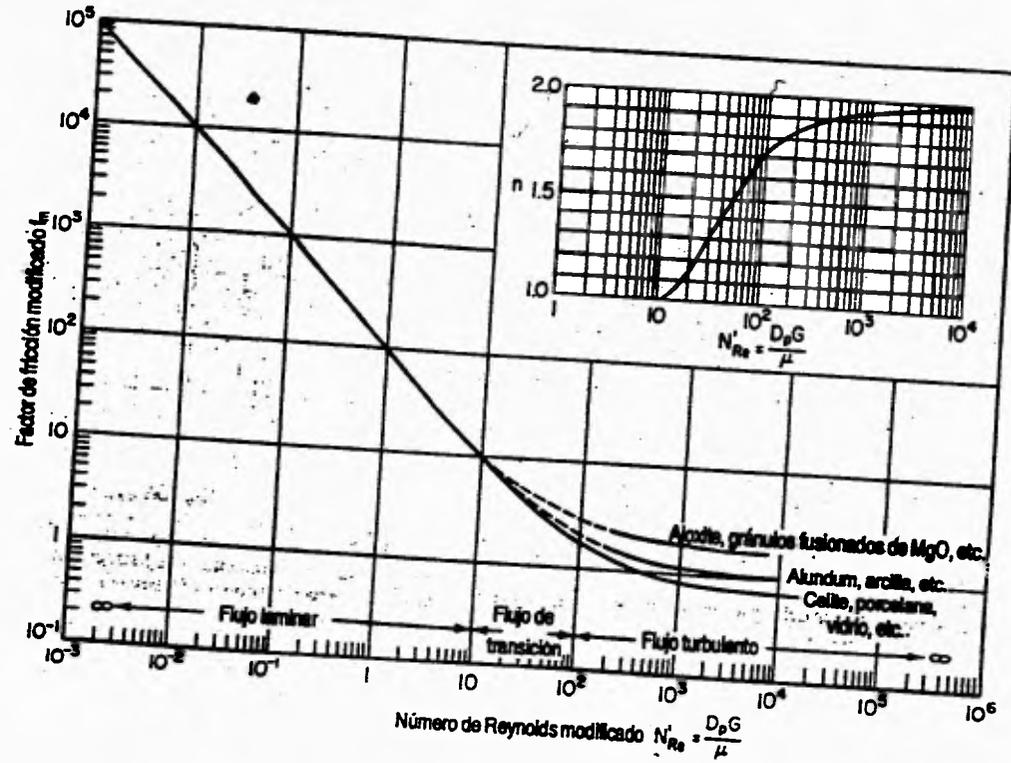
Proceso	Mercado de catalizadores			
	1980	1990	1993	2000
Desintegración Catalítica	340	600	695	777
Reformación Catalítica	150	180	200	284
Hidrodesintegración	60	90	160	291
Hidrorefinación	125	210	400	570
Alquilación	30	50	50	67
Polymerización	10	17	17	23

MERCADO MUNDIAL DE CATALIZADORES (1993)

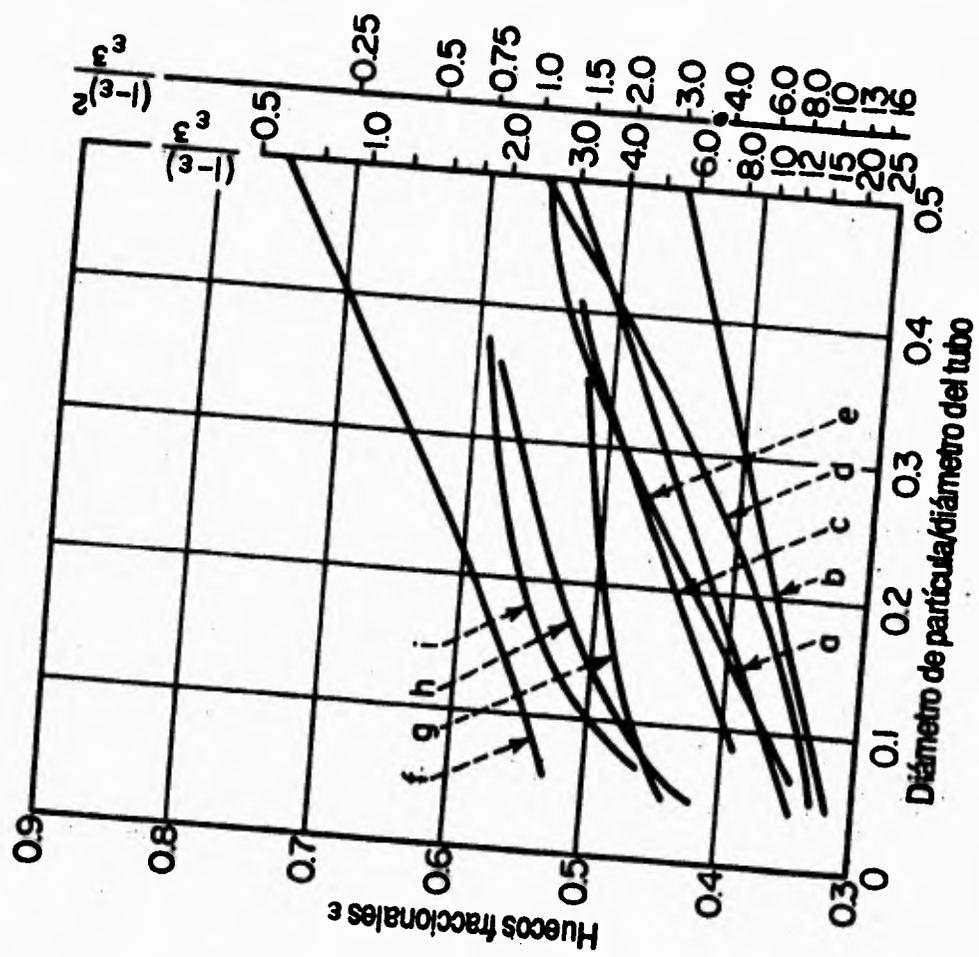


101

Anexo 1.6b



ANEXO 5.1 FACTOR DE FRICCIÓN PARA LECHOS SÓLIDOS



ANEXO 5.2 VOLUMEN LIBRE FRACCIONARIO DE LECHOS EMPACADOS

Anexo 5.2

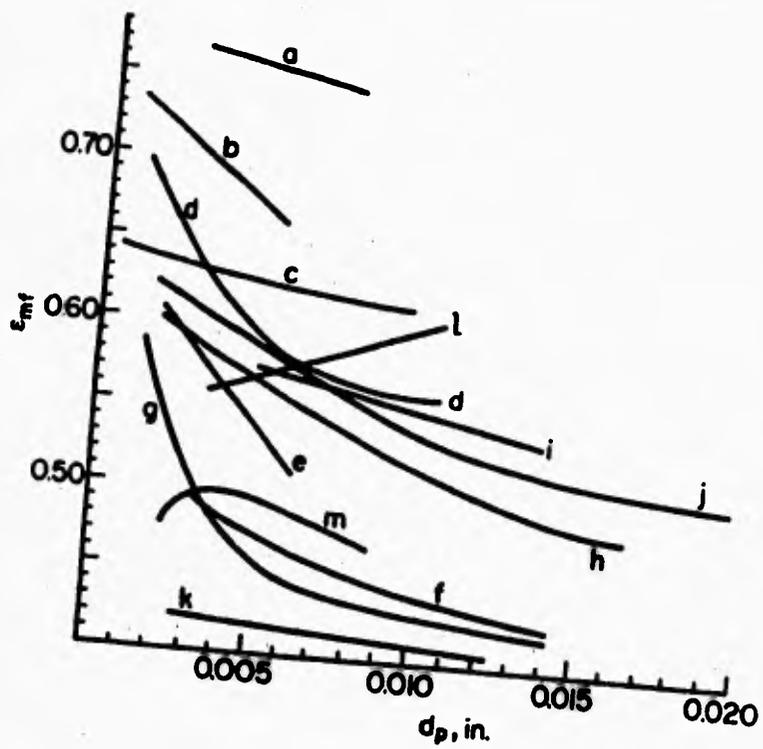
Volumén libre fraccionario en lechos empaçados
Forma esférica:

- a) uniforme y lisa
- b) lisa, mezclada
- c) arcilla, cilíndrica
- d) suave, uniforme
- e) Alundum uniforme
- f) anillos Rasching de arcilla
- g) magnetita fundida
- h) Alundum fundido
- i) Aloxite

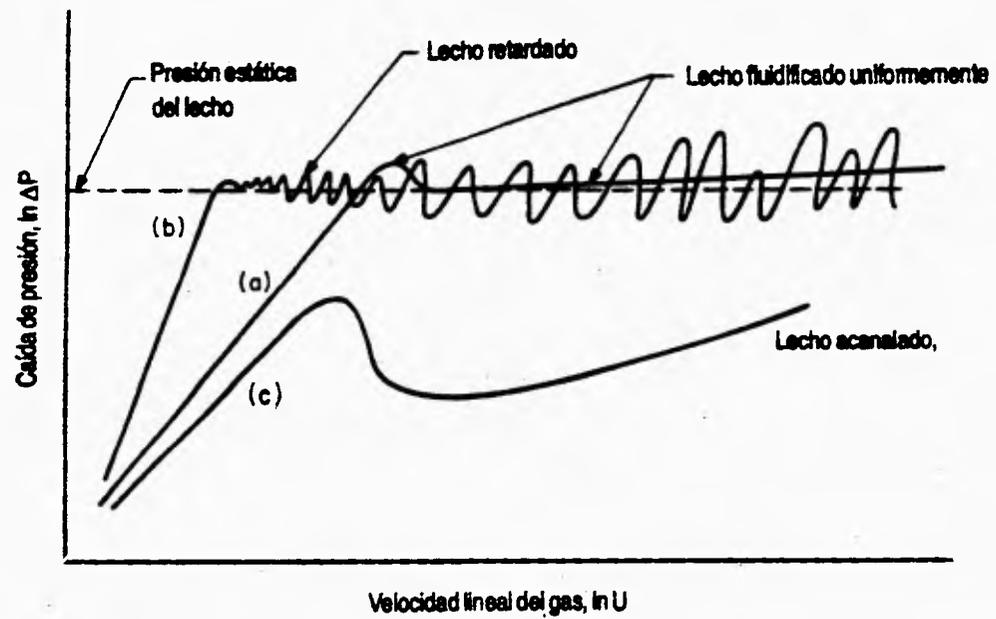
Anexo 5.3

Valores típicos de volumén libre fraccionario mínimo

- a) ladrillo suave
- b) carbono de absorción
- c) anillos de Rasching rotos
- d) polvo de carbón y vidrio
- e) carburo de silicio
- f) arena redonda
- h) arena rasposa
- i) catalizador de Fischer-Tropsch
- j) carbón de antracita
- k) arena redonda mixta
- l) coque
- m) carburo de silicio

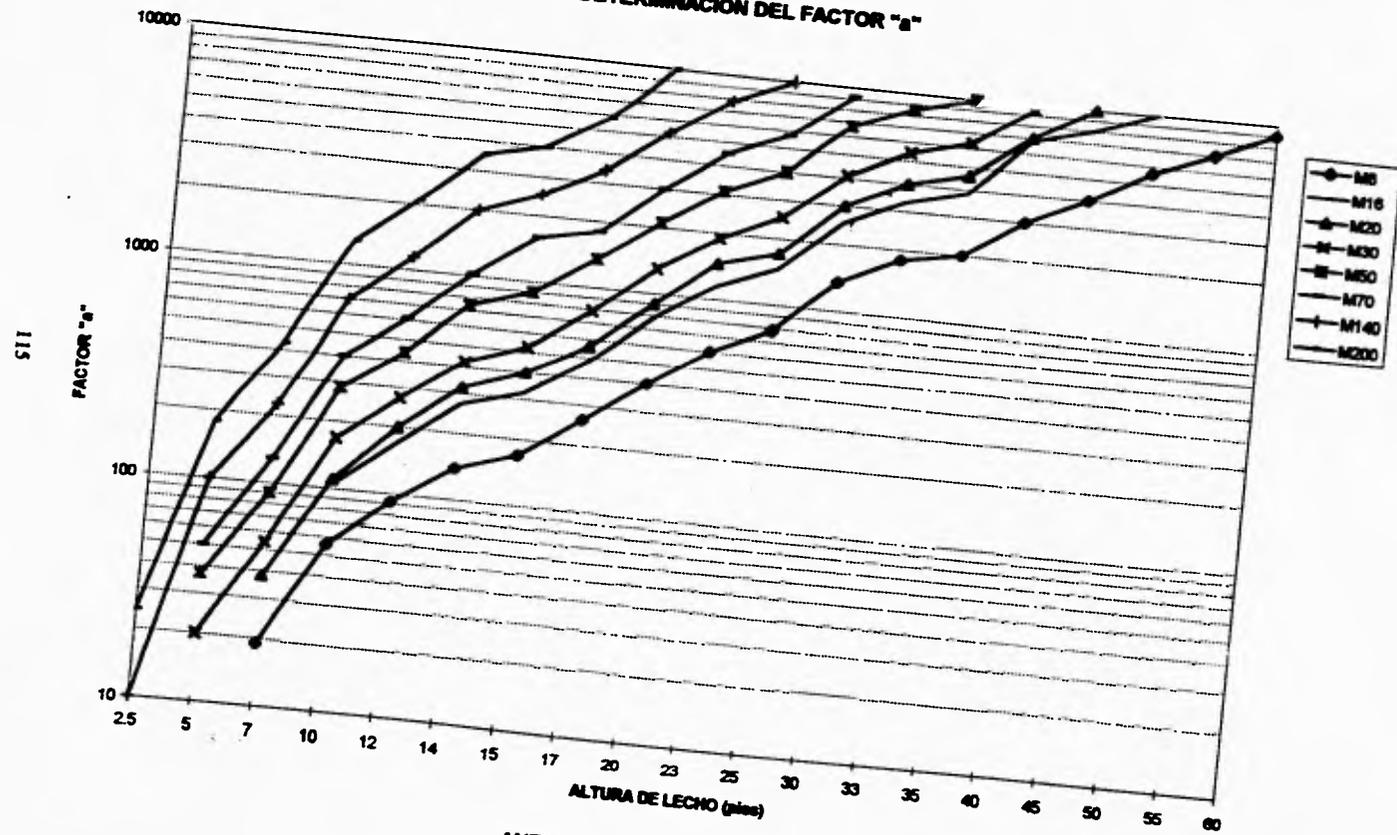


ANEXO 5.3 VALORES TIPICOS DE VOLUMEN LIBRE FRACCIONARIO MINIMO

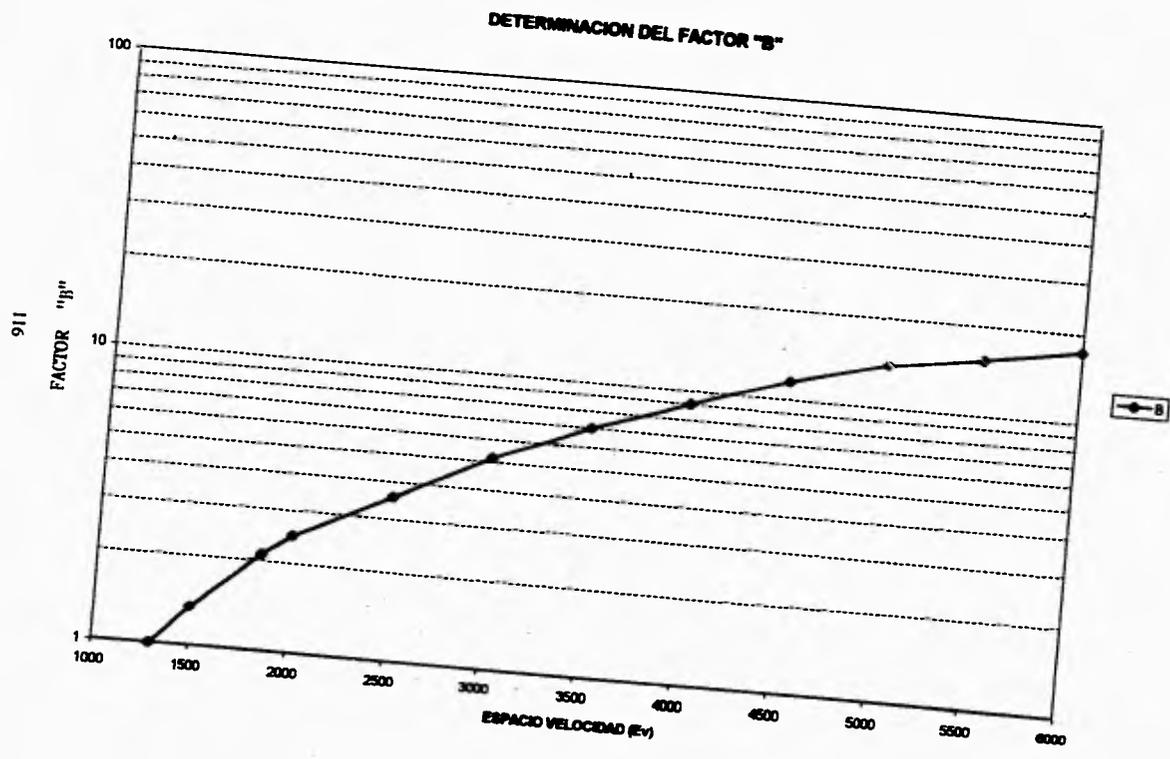


ANEXO 5.4 COMPORTAMIENTO CUALITATIVO DE LOS LECHOS FLUIDIFICADOS

DETERMINACION DEL FACTOR "a"



ANEXO 5.5



ANEXO 5.6

Diámetros Equivalentes para Extruidos Lobulares

