



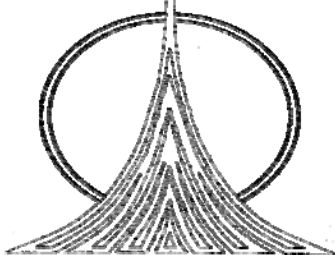
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"ZARAGOZA"**

**IMPORTANCIA DEL PROCESO DE REGENERACIÓN  
CONTINUA DEL CATALIZADOR EN UNA PLANTA  
REFORMADORA DE NAFTAS**

**T E S I S   P R O F E S I O N A L**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**I N G E N I E R O   Q U I M I C O**  
P R E S E N T A :  
**I S R R A E L   A R I Z A   F L O R E S**

**MEXICO, D.F., 25 DE NOVIEMBRE DE 2005**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/008/05**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: ARIZA FLORES ISRAEL**

**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>I.Q. Eduardo Vázquez Zamora</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Ing. Ernesto Montes de Oca Ramírez</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>I.Q. Salvador J. Gallegos Ramales</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I.Q. Dominga Ortiz Bautista</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I.Q. Julio Félix Martínez Reyes</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

México, D.F., 09 de Febrero del 2005.

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA**

**INGENIERIA QUIMICA  
SECRETARIA TECNICA**



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
“ZARAGOZA”

---

---

**AGRADECIMIENTOS**

A DIOS

Por permitirme continuar y por darme la luz que alumbra mi camino.

A MIS PADRES

Sr. Esteban Ariza Hernández  
Sra. Bertha Flores Olivos

Por el apoyo que me han dado durante toda mi vida y en especial por su gran esfuerzo para darme esta carrera profesional.

A MIS HERMANOS

Esteban Ariza Flores  
Antonio Eduardo Ariza Flores

Por su apoyo y comprensión y que la vida recompense sus sueños.

AL ING. ERNESTO MONTES DE OCA

Por el apoyo incondicional que he recibido de usted.

AL ING. NICOLAS MAYTORENA HERRERA

Por el apoyo que me brindo al iniciar en el trabajo.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
“ZARAGOZA”

---

A MIS AMIGOS DE PEMEX

Eliana, Daniel, América, David

Por la bella amistad que me dieron día a día

A LA PROFESORA DOMINGA ORTIZ BAUTISTA

Por el apoyo que medio en el transcurso de la carrera

Alzo mis ojos a los montes y encuentro la fortaleza en Dios, miro los labios de mis Padres y encuentro consejo, miro dentro de mí y encuentro al hombre que como el águila se remonta sobre las montañas y cruza el horizonte.

## ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b>	
<b>Prologo</b>	
<b>Introducción</b>	
<b>Capítulo I Generalidades</b>	
1.1. El Petróleo	1-2
1.2. Estudio de la Catálisis.	2-8
1.3. Procesos Catalíticos del Petróleo.	8-10
<b>Capítulo II Aspectos fundamentales de los Catalizadores</b>	
2.1. Características de un Catalizador	11-13
2.2. Tipos de Catalizadores.	14
2.3. Catálisis Heterogénea	14-22
2.4. Componentes de un Catalizador sólido.	22-28
<b>Capítulo III Propiedades de la gasolina y su composición</b>	
3.1. Tipos de gasolina	29-30
3.2. Propiedades de la gasolina	30-32
3.3. Composición química.	32
3.3.1 Parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.	32-35
3.3.2 Compuestos con azufre, nitrógeno y oxígeno.	36-38
<b>Capítulo IV Componentes que forman una gasolina.</b>	
4.1. Componentes de la Gasolina	39
4.2. Compuestos colorantes	39-40
4.3. Compuestos desactivadores y antioxidantes	40-41
4.4. Aditivos	41
4.5. Uso de gasolina sin plomo	42-45
4.6. Compuestos Oxigenados	45-46
4.6.1 Alcoholes	46-49
4.6.2 Éteres	49-50

---

---

	Página
<b>Capítulo V Características de la gasolina.</b>	
5.1. Presión de vapor.	51-52
5.2. Número de octano en la gasolina.	52-55
5.3. Estabilidad a la oxidación	55-56
5.4. Corrosión	56
<b>Capítulo VI Proceso de Reformación.</b>	
6.1. Proceso de obtención de Nafta.	57
6.2. Química del Proceso de Reformación.	57-59
6.3. Proceso de Reformación.	60-62
6.4. Reacciones de Reformación.	62-63
6.5. Función dual del Catalizador de Reformación.	64
6.6. Veneno para el Catalizador	65-67
<b>Capítulo VII Equipos del Proceso de Reformación.</b>	
7.1. Reactores Estacados	68-69
7.2. Calentadores.	70-71
7.3. Cambiadores de Calor.	71
7.4. Compresor de recirculación.	71
7.5. Bombas.	72
7.6. Debutanizadora.	72
<b>Capítulo VIII Regeneración Continua del Catalizador (CCR).</b>	
8.1. Catalizador Regenerado	73
8.2. Sección de Regeneración del catalizador en la Planta Reformadora de Naftas.	73-74
8.3. Tolva de Separación.	74-75
8.4. Colector de Polvos.	75
8.5. Torre de Regeneración.	76
8.5.1 Zona de Quemado y Zona de Recalentamiento.	76-77
8.5.2 Reacciones químicas de la Zona de Quemado de Carbón.	77-78
8.5.3 Zona de Oxiclación.	78-79
8.5.4 Reacciones químicas de la Zona de Oxiclación.	79-81
8.5.5 Zona de Secado y de Enfriamiento.	81-82
8.5.6 Reacciones químicas de la Zona de Secado	82-83

---

---

	Página
8.6 Zona de Reducción.	83-85
8.6.1 Reacciones químicas de la Zona de Reducción.	85-86
<b>Capítulo IX Transmisión del Catalizador.</b>	
9.1. Transferencia de Catalizador agotado.	87-88
9.2. Transferencia de Catalizador regenerado.	88
9.3. Control de la circulación del Catalizador.	88-89
<b>Capítulo X Importancia de la sección de Regeneración Continua del Catalizador (CCR) en una Planta Reformadora de Naftas.</b>	
10.1 Importancia de la Regeneración Continua del Catalizador (CCR).	90-91
<b>Conclusiones</b>	
<b>Bibliografía</b>	

---

---



## INTRODUCCIÓN

En el pasado se tenían problemas con el combustible de los automóviles, al presentarse una combustión anormal en los motores (cascabeleo), razón por la cual se requería de un carburante con mejores condiciones de combustión. Este problema se vio resuelto en su momento al agregar a la gasolina un aditivo que aumento el octanaje a la gasolina, el tetraetilo de plomo (TEL), el cual resulto con el tiempo un compuesto tóxico y peligroso en su uso.

Con el propósito de satisfacer los requerimientos y características de las gasolinas que demandaban los automóviles de tecnologías recientes (alto desempeño, alta razón de compresión y disminución de compuestos tóxicos), se incorporo al mercado el 6 de Diciembre de 1996 la gasolina Pemex Premium (93 octanos) con mayor índice de octano y características de composición similar a la Pemex Magna comercializada desde Octubre de 1996 (87 octanos).

Este problema fue resuelto al transformar en las Refinerías los cortes de Crudo, al reestructurar las moléculas originales en estructuras más útiles y de mejor calidad para ser mezcladas en la gasolina. De tal forma que al realizar el proceso de Reformación de Nafta Hidrodesulfurada se obtiene gasolina con mejor calidad antidetonante, la cual es utilizada para la producción de la gasolina comercial.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de Reformación, se hacen en presencia de un catalizador, el cual no esta involucrado en el proceso de la reacción pero si modifica la velocidad de transformación química de los reactivos, hasta alcanzar el equilibrio.

El proceso continuo de Reformación de Nafta Hidrodesulfurada se lleva acabo en los reactores de la planta de Reformación, la cual presenta un problema con el catalizador que es utilizado, causado por el depósito y acumulamiento de carbón proveniente de las reacciones, provocando una disminución de la actividad del catalizador hasta llegar al grado de envenenamiento de su superficie, dejando de ser útil para catalizar las reacciones.

Las pérdidas ocasionadas por el ensuciamiento y desactivación del catalizador traen grandes consecuencias a las Refinerías, desde el paro total de la planta hasta la compra y adquisición de nuevo catalizador.

La creación del proceso de Regeneración Continua del Catalizador (CCR) adjunto a los reactores de la Planta de Reformación, permite volver a utilizar en el proceso el catalizador desactivado sin necesidad de interrumpir la producción de gasolina reformada.

Este proceso es continuo, ya que por una parte se regenera el catalizador quemando el carbón y restaurando la actividad y selectividad del mismo y por el lado de los reactores se vuelve a utilizar el catalizador fresco libre de carbón, esto ha traído grandes beneficios a la Industria del Petróleo en tiempo, economía, seguridad y producción.

---

---

## PROLOGO

En la segunda mitad del siglo XX se han vivido avances muy importantes en la ciencia y la tecnología, como por ejemplo en la electrónica, la física nuclear, la biología y la medicina, sin embargo, la fuerza primaria que ha permitido tal desarrollo ha sido el petróleo, del cual se obtiene una gran parte de la energía del mundo.

Es necesario asentar que la obligación mas grande del hombre viene a ser la de adquirir nuevos conocimientos, resolviendo los grandes problemas científicos y técnicos en la Industria del Petróleo, a lo largo del tiempo, para llegar a obtener la amplia gama de productos derivados del Petróleo de los cuales gozamos actualmente: combustibles, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc. Esta revolución ha sido posible en un noventa por ciento gracias a la utilización de los catalizadores.

Los catalizadores han permitido obtener procesos energéticos más económicos y nuevos productos de mayor pureza y rendimiento. Es por estos motivos que la formula y tecnología de los catalizadores se mantiene celosamente en secreto y solo pueden ser adquiridas a costos muy elevados.

Estando inmerso en la transformación, la industria Petrolera cuenta con tecnología de punta diseñando procesos donde los catalizadores empleados en los reactores no fueran tan costosos en su regeneración, por lo que la Planta Reformadora de Naftas cuenta con un catalizador que trasforma las parafinas y los naftenos a aromáticos que son utilizados para la producción y mezclado de gasolina de alto octanaje.

---

---

## RESUMEN

La gasolina ha sido utilizada desde los años veinte, época en que inicio la producción en serie de vehículos automotores, siendo este el combustible de mayor demanda entre los productos derivados de la Refinación del Petróleo, ya que almacena grandes cantidades de energía calorífica que puede ser aprovechada transformándola a otro tipo de energía.

Para su obtención, se utiliza una mezcla de diferentes hidrocarburos obtenidos por la destilación del petróleo crudo (Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos), los que son sometidos a diferentes procesos para darles las características físicas y químicas que requiere el producto para la operación apropiada de los motores.

El compromiso que se tiene con el medio ambiente, ha traído mejoras tecnológicas para la obtención de gasolina libre de azufre y con un índice de octano mayor que la gasolina que se obtiene directamente de la destilación del petróleo, las reacciones que se involucran en estos procesos se hacen en presencia de catalizadores que ayudan a incrementar la velocidad de transformación química de los reactivos.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de Reformación, se hacen en presencia de un catalizador el cual es regenerado y vuelto a utilizar en los reactores. Este proceso ha traído un ahorro de tiempo y disminución en el riesgo durante los paros y arranques de las plantas cuando se hace el cambio de catalizador, en consecuencia se ha contrarrestado las pérdidas de producción, evitando que el proceso se vuelva antieconómico y que el catalizador se deseche.

Estos puntos se abordaran partiendo del conocer la importancia del Sistema de Regeneración Continua del Catalizador (CCR) en una planta Reformadora de Naftas que permita regenerar el Catalizador sin tener la necesidad de parar el proceso, teniendo en cuenta la participación de los catalizadores, las propiedades de la gasolina y la mejora del octanaje de los derivados del petróleo.

---

---

## 1.1 EL PETRÓLEO

Proveniente del latín *petroleum* (*Petra*-piedra y *oleum*-aceite), la palabra *petroleum* significa aceite de piedra. Es un compuesto de hidrocarburos, básicamente una combinación de carbono e hidrogeno.

Durante la época precortesiana, las tribus que habitaron el territorio mexicano utilizaron el petróleo como material de construcción, medicina, pegamento, impermeabilizante y como incienso para sus ritos religiosos. Los totonacas, habitantes de la mayor parte del estado de Veracruz, lo recogían de la superficie de las aguas para utilizarlo como medicina y como iluminante. Algunas tribus que habitaron las costas mexicanas lo masticaban para limpiar y blanquear la dentadura.

Las reales ordenanzas para la minería de la Nueva España promulgadas en 1783 por el Rey Carlos III de España, hacían mención de los hidrocarburos, llamándolos bitúmenes o jugos de la tierra.

Esta ordenanza deja en claro que no solo se tenía conocimiento desde entonces de la existencia de sustancias aceitosas, sino que se les concedía ya cierto valor.

En 1862, el Ingeniero de minas Antonio del Castillo llevó a cabo una perforación en un lugar cercano al cerro del Tepeyac, de la cual brotó agua mezclada con petróleo en cantidades abundantes. El producto fue utilizado como iluminante.

Un año mas tarde, en 1863, el sacerdote e historiador de Tabasco Manuel Gil y Sáenz, encontró lo que él llamó, Mina de Petróleo de San Fernando, cerca de Tepetitán, ahí en el estado de Tabasco. Esta mina no era otra cosa más que una de tantas chapopoteras que existían en la región, de las cuales podía obtenerse fácilmente petróleo natural.

La compañía Explotadora de Petróleo del Golfo de México, que inició a trabajar en la zona costera Veracruzana de Palma Sola y Papanthla, construyó una pequeña refinería que llamo la Constancia. En 1870 logró refinar 4 mil galones de kerosina recogiendo aceite de las chapopoteras, transportándolo a lomo de mula, entre Cerro Viejo y el Río Tuxpan, y por éste hasta Tuxpan, para su comercialización.

El petróleo corresponde a un grupo de sustancias bituminosas muy abundantes en la naturaleza, que se encuentran en variadas formas y reciben diversas denominaciones como petróleo en bruto, aceite de piedra, nafta, asfalto, o bien se halla mezclado con materias minerales.

A medida que se perfeccionaron las técnicas del análisis geológico y se acumuló información al respecto, se ha dado paso a teorías de formación orgánica que determinan que el petróleo es producto de la descomposición de organismos vegetales y animales que existieron en ciertos períodos del tiempo geológico y que fueron sometidos a enormes presiones y elevadas temperaturas.

Al analizar petróleo de procedencias diversas, de manera general puede decirse que lo forman los siguientes elementos químicos: de 76 a 86% de carbono y de 10 a 14% de hidrógeno. Contiene impurezas mezcladas como oxígeno, azufre y nitrógeno. Se han encontrado en algunos casos compuestos de hierro, níquel y vanadio

El petróleo se encuentra en el subsuelo, impregnado de formaciones de tipo arenoso y calcáreo. Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición, temperatura y presión a que se encuentra, su color varía entre el ámbar y el negro.

En el subsuelo se encuentra por lo general encima de una capa de agua, hallándose en la parte superior una de gas.

Es necesario que concurren cuatro condiciones para dar lugar a un yacimiento donde se acumule petróleo y gas:

1. Una roca almacenadora porosa y permeable, en forma tal que bajo presión, el petróleo pueda moverse a través de sus poros de tamaño microscópico.
2. Una roca impermeable que funcione como sello para que evite el escape del petróleo a la superficie.
3. El yacimiento debe tener forma de "trampa"; es decir, que las rocas impermeables se encuentren dispuestas en tal forma que el petróleo no pueda moverse hacia los lados.
4. Deben existir rocas cuyo contenido orgánico se haya convertido en petróleo por efecto de la presión y de la temperatura.

El petróleo empezó a utilizarse comercialmente a mediados del siglo XIX como lubricante y materia prima para alumbrado hasta el fin de la Primera Guerra Mundial. En ese entonces los principales centros de producción se encontraban en Rusia y los EUA, aunque ya comenzaba a desarrollarse la producción en el Medio Oriente.

Con la aparición del automóvil y su expansión comenzó su carrera de producción como principal fuente de energía primaria. Después de la Segunda Guerra Mundial completó sus aplicaciones de materia prima de la industria petroquímica.

El petróleo se vinculó estrechamente a los sectores productivos de la economía mundial, constituyendo una de las bases más importantes para la recuperación industrial durante la postguerra.

Por otro lado, a partir de 1970 la acción mancomunada de los principales productores árabes produjo un fuerte aumento de precios que se combinó con una serie de nacionalizaciones de los yacimientos petroleros, lo que supuso un aumento significativo de las rentas económicas de los productores. En este sentido, el petróleo no sólo se constituyó como el motor del crecimiento de los países capitalistas, sino que también se erigió como una de las principales fuentes de ingresos de los países productores, en su mayoría países en vías de desarrollo.

## **1.2 ESTUDIO DE LA CATÁLISIS.**

En la Edad Media los conocimientos relacionados con las transformaciones químicas eran manejados a nivel de magia y poderes sobrenaturales por un grupo de "iniciados". En este

entorno los "iniciados" o alquimistas observaron que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla, hacía posible la obtención de algunos productos útiles al hombre. Desconociendo la naturaleza del fenómeno llegaron a imaginar que debería haber alguna sustancia que cambiara los metales comunes como el plomo y el hierro en el metal más valioso hasta entonces conocido, el oro. A esta misteriosa sustancia nacida de la imaginación del hombre se le llamó la piedra filosofal. Siglos pasaron en esta búsqueda sin que se lograra transformar más que el hierro en sulfuro de hierro (pirita) al que se le conoce como el "oro de los tontos", por el brillo y color similares que este material tiene con el oro.

El desconocimiento de los principios de la termodinámica clásica impidió a los alquimistas saber que intentaban llevar a cabo un proceso imposible de realizar.

La acumulación de experiencias y observaciones en este campo de las transformaciones casi mágicas, llevó a la asimilación de estos fenómenos en una definición propuesta por Berzelius en 1836.

La descripción del fenómeno es la siguiente:

"Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas. Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, por el contrario, es una nueva manifestación de esa afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. Yo la llamaré fuerza catalítica y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza catálisis, de manera similar que a la descomposición de sustancias por la afinidad se le llama análisis."

En contraste con la piedra filosofal que fue el sueño de los alquimistas, los catalizadores no pueden transmutar los metales baratos en oro, aun cuando llegan a producir materiales valiosos a partir de materia prima de poco valor.

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5000 años a.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza (o la inversa para unos pocos) es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol.

En la Edad Media los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico, sin embargo, fue hasta principios del siglo XIX cuando ya hubo una generalización de los hechos:

1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía simultáneamente ácido acético.

1834 Faraday hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.

1836 Berzelius agrupó todas esas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares.

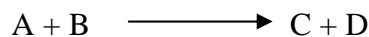
1920 Aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación química del petróleo el 90% son catalíticos. Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del petróleo han ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se considere que la catálisis es una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

El termino catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

Para una reacción química del tipo:



La velocidad de la reacción puede representarse como:

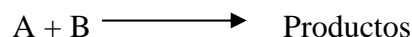
$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt}$$

donde  $\frac{dA}{dt}$ ,  $\frac{dB}{dt}$ ,  $\frac{dC}{dt}$ ,  $\frac{dD}{dt}$  presentan la variación de la concentración de A, B, C o D

respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la

velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción



$$V = [A]^p[B]^q, \text{ o } V = k[A]^p[B]^q$$

donde

$k$  = constante de proporcionalidad  
(constante de velocidad)

$p$  y  $q$  = órdenes parciales de reacción

$p + q = n$  = orden global de reacción

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 1.1).

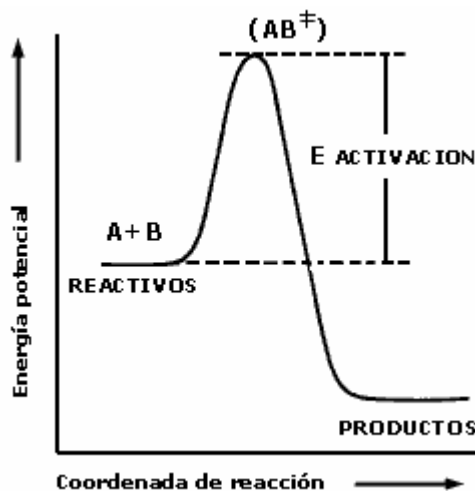


FIGURA 1.1 DIAGRAMA DE ENERGÍA POTENCIAL PARA UNA REACCIÓN EXOTÉRMICA.

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" ( $AB^\ddagger$  en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad ( $k$ ). Esta



constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$K = k_0 e^{-E_a / RT}$$

donde:

K	= constante de velocidad
k <sub>0</sub>	= factor preexponencial
E <sub>a</sub>	= energía de activación
R	= constante de los gases ideales
T	= Temperatura en grados Kelvin (°K)

De la ecuación de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética (E<sub>a</sub>) es inversamente exponencial.

El término k<sub>0</sub> o factor preexponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando, su origen está en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que el término preexponencial (k<sub>0</sub>), siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura anterior se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces exotérmica.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1.2).

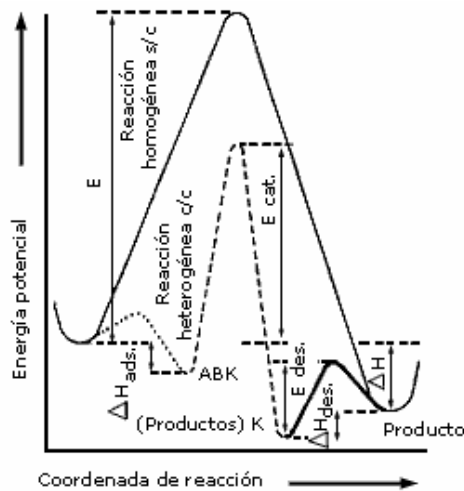


FIGURA 1.2 CURVA DE LA ENERGÍA POTENCIAL A LO LARGO DE LA COORDENADA DE LA REACCIÓN PARA UN PROCESO CATALÍTICO HETEROGENEO.

Podemos analizar el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones (aunque no es la única forma):

En la figura 1.2 la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la figura 1. Al introducir el catalizador (K), A y B interaccionan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +K (doble línea).

La teoría de las colisiones explica que la velocidad de una reacción química es función del número de choques que se efectúan entre las moléculas de reactivos con determinada energía. Imaginemos un recipiente cerrado en el cual introducimos dos gases, A y B, a temperaturas bajas las moléculas se mezclan homogéneamente en función de sus densidades; así si los dos gases son ligeros, como  $N_2$  y  $O_2$  la composición será la misma en cualquier punto. Si calentamos este recipiente las moléculas aumentan su energía y en consecuencia se llevarán a cabo un mayor número de choques dentro del recipiente. A una temperatura determinada la fuerza y el número de choques es tal que las moléculas de A y B tenderán a disminuir y a la vez un nuevo tipo de moléculas aparecerán (los productos). El número de moléculas de A y B o las nuevas que aparecen por combinación de A y B están ligadas a través de la estequiometría y el mecanismo de la reacción. Si llamamos a la velocidad de la reacción:

$$r_A = r_B, \alpha [A] [B]$$

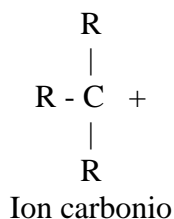
Entonces, la velocidad de aparición (o desaparición de A o B) de las nuevas moléculas es función del número de choques entre A y B, los cuales a su vez dependen de la concentración de A y B.

Si consideramos por simplicidad una reacción catalítica heterogénea, el número de colisiones (Z) en cuestión será el número de colisiones en la unidad de tiempo entre el reactivo y el sitio catalítico o especie catalítica. El número de estas colisiones será mucho menor, aproximadamente  $10^{12}$  veces, que el número de colisiones entre moléculas de reactivo. Este último tiene gran importancia para la reacción no catalizada pero es irrelevante para la transformación catalítica. Así pues, para que la reacción catalítica compita efectivamente con la reacción no catalizada, su término preexponencial deberá ser  $10^{12}$  veces más grande, lo cual se compensa con una disminución en la energía de activación.

### 1.3 PROCESOS CATALÍTICOS DEL PETRÓLEO.

Los procesos para modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado, se clasifican de la siguiente forma:

a) Desintegración. Este proceso permite transformar moléculas pesadas en compuestos livianos y materias primas para la industria petroquímica. Industrialmente se conoce como proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking) y varias reacciones tienen lugar en el proceso, cada una con diferente grado de importancia. Algunas de ellas son: rompimientos de enlaces carbono-carbono, formación de olefinas y ciclización. Dichas reacciones transcurren vía mecanismos por ion carbonio. Un ion carbonio (o carbocatión) es un grupo de átomos que incluyen a un átomo de carbono compartiendo seis electrones y una carga positiva.



Inicialmente, los catalizadores utilizados en estos procesos eran arcillas acidificadas, pero en la actualidad han sido reemplazadas por aluminosilicatos microcristalinos sintéticos, denominados zeolitas o mallas moleculares. Estos sólidos se caracterizan por tener una acidez elevada y una estructura porosa bien definida.

b) Reformación de gasolina. Este proceso permite aumentar el rendimiento de la gasolina, así como el número de octano en ella. El contenido original de gasolinas que proviene del petróleo es insuficiente para cubrir la alta demanda del mercado, por lo que se hace necesario transformar en gasolinas algunas fracciones del petróleo de menor valor. Las moléculas a las que se les asigna en mayor índice de octano son las siguientes: alcanos ramificados y aromáticos. Los alcanos lineales y naftenos tienen menor índice de octano, y

es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en aromáticos respectivamente. Durante el proceso de reformación se libera como producto hidrógeno.

Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino (Pt) cuya concentración es del orden de 0.3% más un segundo metal (renio, iridio, estaño) ambos soportados en una alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Este proceso, con ciertas modificaciones y un catalizador diferente, conduce a una planta productora de aromáticos, comúnmente conocida como BTX (Benceno, Tolueno, Xilenos) para la obtención de productos petroquímicos.

c) Hidrotratamientos. Los procesos denominados de hidrotratamiento tienen como finalidad la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo. Estos tratamientos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador" utilizado en otros procesos de refinación, se aumenta la calidad de los productos y la eliminación de estas impurezas. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en alúmina. Este proceso ha venido aplicándose cada vez con más frecuencia al petróleo con alto contenido de impurezas.

d) Hidrogenación-deshidrogenación. Estos procesos se utilizan generalmente para obtener olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.

e) Oxidación. Mediante este proceso, las olefinas y aromáticos se transforman en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos que tienen gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tiene la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente.

f) Alquilación. El término alquilación se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. La reacción de alquilación involucra la adición de un protón  $\text{H}^+$ , a un doble enlace de una olefina para formar un ion carbonio. El catalizador debe ser de tipo ácido para favorecer la formación de cationes (ion carbonio) y los más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

g) Isomerización. La isomerización es una parte pequeña pero importante de los procesos de una refinería. El butano se isomeriza a isobutano para luego ser utilizado para la alquilación del isobutileno y otras olefinas. La fracción de 5 y 6 átomos de carbono que viene naturalmente en la gasolina, se isomeriza para dar productos de gran octanaje que después se mezclarán con gasolinas de bajo índice de octano.

El proceso de isomerización del butano fue desarrollado durante la segunda Guerra Mundial. El catalizador utilizado fue  $\text{AlCl}_3$ . En la actualidad, se prefiere utilizar un catalizador dual como por ejemplo platino en zeolitas. Las dos funciones que tienen lugar son la función ácida (zeolitas) y la función hidrogenante-deshidrogenante en el metal.

Los productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. Esto se logra con una serie de transformaciones químicas que ocurren en los diversos procesos que constituyen una refinería, donde se modifica la estructura de los hidrocarburos, (Tabla 1.1)

DESCOMPOSICIÓN	REARREGLO MOLECULAR	CONSTRUCCION MOLECULAR
• Reducción de viscosidad	• Reformación	• Alquilación
• F.C.C	• Isomerización	
• Hidrodesintegración	• Hidrodesulfuración	
• Coquización	• Deshidrogenación	

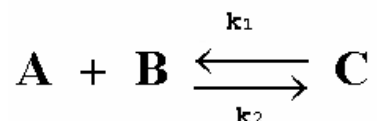
TABLA 1.1 MODIFICACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LOS HIDROCARBUROS

## 2.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ( $G_0 > 0$ ), esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

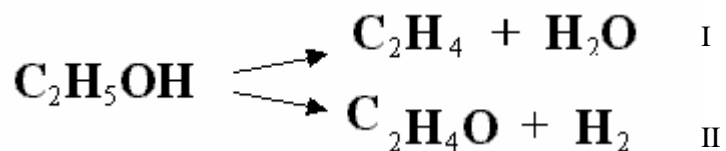
b) Para una reacción en equilibrio donde



el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio  $K_e = k_1/k_2$ . Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa ( $k_2$ ). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.

Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles. Así por ejemplo, el alcohol etílico puede descomponerse según las reacciones siguientes:



La utilización de óxido de zinc como catalizador conduce casi exclusivamente a la reacción I, si se emplea cobre como catalizador la reacción II se produce en mayor extensión.

El hecho de que el catalizador abra una nueva ruta de reacción también se puede traducir en que la reacción llegue a otro lugar diferente del que se deseaba.

En general esto se corrige estudiando muchos catalizadores de los cuales se escoge el que mejor rinda para el producto deseado.

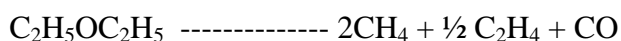
d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (número de rotación) generalmente es muy elevado ( $10^{-2}$  a  $10$  moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios activos.

Existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones a través de un efecto llamado "inhibición", sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.

Un ejemplo experimental sencillo de la acción de un catalizador en fase homogénea gaseosa es el de la descomposición del éter etílico (comúnmente éter).

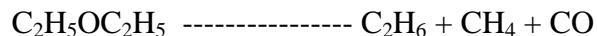
La reacción sin catalizador a  $700^{\circ}\text{K}$  da lugar a los siguientes productos:



éter etílico- metano etileno- monóxido de carbono

Se midió para esta reacción una energía de activación (barrera de energía para pasar de reactivos a productos) de  $51.8 \text{ kcal/mol}$ .

Posteriormente bajo las mismas condiciones se introdujo yodo como catalizador, observándose que la desaparición del éter etílico fue  $10\,000$  veces más rápida, generando productos diferentes a los obtenidos en la reacción sin catalizador. La reacción con el catalizador fue:



Etano

Con una energía de activación de  $34.0 \text{ kcal/mol}$  de manera que la presencia de yodo cambió la velocidad y la selectividad (orientación) de la reacción. El aumento en la velocidad debe relacionarse con la disminución en la barrera de energía que separa los reactivos de los productos y que bajó a  $34 \text{ kcal/mol}$  en presencia del Catalizador: como las dos reacciones

se efectuaron en condiciones similares se pueden relacionar sus velocidades a partir de las ecuaciones de Arrhenius:

$$\frac{\text{aumento de velocidad}}{\text{velocidad}} = \frac{\text{velocidad con catalizador}}{\text{velocidad sin catalizador}}$$

$$\frac{k_0' e^{-\frac{34000}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{51800}{RT}}} = \frac{k_0}{k_0} e^{\frac{17800}{RT}}$$

Donde se observa que el aumento en velocidad depende de  $k_0$  y  $k_0'$  y es exponencialmente proporcional a la diferencia en energías de activación. Si se asume que  $k_0$  y  $k_0'$  son iguales, entonces el aumento que debería observarse es de 345 000 veces. Este no es el caso, ya que sólo se observó un aumento de 10,000 veces, por lo tanto hay un factor 34.5 menor que debe ser atribuido a la diferencia en las constantes  $k$  y  $k_0'$ . De acuerdo a la teoría cinética de los gases esas constantes dependen del número de choques entre las moléculas de reactivo en el momento de la reacción; en el caso de la reacción sin catalizar es el número de choques entre moléculas de éter etílico, y en el caso de la reacción catalizada es el número de choques de las moléculas de éter etílico con el yodo.

Como la concentración de catalizador es muy baja (aproximadamente 1%) el número de choques es menor para la reacción catalizada y por eso es que se presenta el factor 34.5 favorable a la reacción sin catalizador:

$$K_0 = 34.5 k_0'$$

Sin embargo, esta disminución en el número de choques efectivos se ve ampliamente compensada por el abatimiento en la energía de activación que al encontrarse en el término exponencial conduce a un aumento de 345 000 veces en la velocidad. Así el aumento neto observado por la presencia del catalizador es de 10 000 veces.

En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener la misma velocidad, o ligeramente superior, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador.

Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.



## 2.2 TIPOS DE CATALIZADORES.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos deben ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos ángstrom. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos).

c) Catálisis enzimática: Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso de asimilación del CO<sub>2</sub> por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de enzimas.

## 2.3 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La Catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una substancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

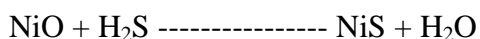
Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a Roginskii a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

TABLA 2.1

<b>Tipos de sólidos</b>	<b>Reacciones</b>		<b>Catalizadores</b>
(conductores)	Hidrogenación	deshidrogenación	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
	hidrólisis (oxidación)		
(semiconductores) óxidos y sulfuros	Oxidación	Deshidrogenación	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ,
	desulfuración	(hidrogenación)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
(aislantes) óxidos		deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
ácidos	isomerización	polimerización	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	craqueo alquilación		zeolitas

La tabla 2.1 muestra los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc., los cuales son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación e deshidrogenación). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los óxidos (NiO, ZnO) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interactúan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ( $ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$ ). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; si por ejemplo se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos.



Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la sílice (SiO<sub>2</sub>) y la magnesia (MgO), los cuales no interactúan mucho con el oxígeno y son por lo tanto malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interactúan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación. (No hay que confundir la adsorción que es la fijación en la superficie de un sólido con la absorción, que pone en juego el interior del sólido).

Se observa que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentren a su

alrededor. Imaginemos una superficie, esta puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres.

El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 2.1). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

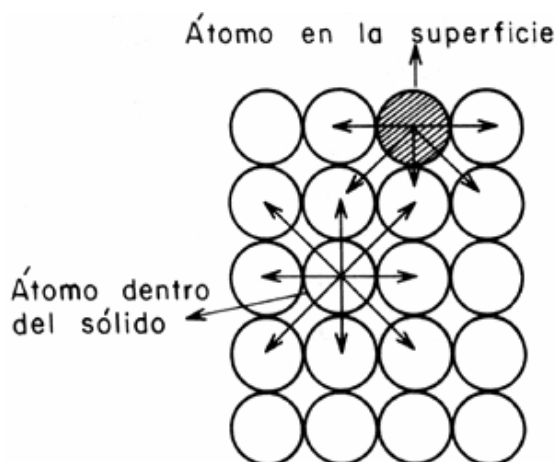


FIGURA 2.1 REPRESENTACIÓN DE UNA SUPERFICIE Y BALANCE DE FUERZAS EN LA SUPERFICIE Y EL INTERIOR DEL SÓLIDO.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos, lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física o menos frecuentemente fisisorción.

Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la tabla 2.2

TABLA 2.2

<b>Criterio de distinción</b>	<b>Quimisorción</b>	<b>Adsorción física</b>
Calor de adsorción	40-800 KJ / mol	8 - 20 KJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la Ea	Dependen del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una	Más de una

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios.

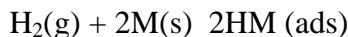
El proceso de adsorción en general es exotérmico. Siendo un proceso espontáneo,  $\Delta G$  es negativo:

$$(-)\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sin embargo, el  $\Delta S$  a su vez es negativo a causa de que en la adsorción se produce un sistema más ordenado.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula sea primero quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

Muchas moléculas se separan en el momento de la quimisorción. Por ejemplo la molécula de hidrógeno se disocia en átomos de hidrógeno.



M = átomo metálico superficial.

También la molécula de metano se disocia en la quimisorción:



En la figura 2.2 se muestra la adsorción de hidrógeno en níquel. La abscisa representa el punto de energía potencial cero. Así por ejemplo a una molécula muy alejada de la superficie se le da una energía potencial de cero. Arriba de esta línea se debe dar energía al sistema, abajo de esta línea el sistema está cediendo energía al medio circundante.

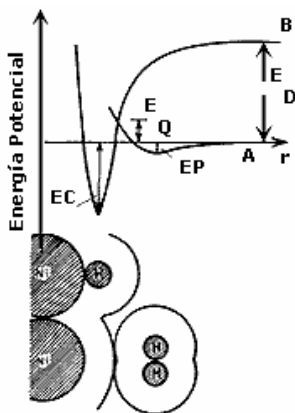


FIGURA 2.2 CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL PARA LA ADSORCIÓN DE HIDROGENO EN NÍQUEL.

El cambio de la energía potencial de la molécula de hidrógeno cuando se aproxima a la superficie de níquel, indicada por el eje de las ordenadas inicia al aproximarse la molécula de hidrógeno a la superficie se sigue el camino "A" a una cierta distancia las fuerzas de atracción y repulsión se minimizan y la molécula se estabiliza con cierto potencial. En este momento ocurre la adsorción física y la cantidad de energía potencial cedida es el calor de adsorción física ( $E_p$ ).

Si se aproxima la molécula de  $H_2$  disociada a la superficie, sigue el camino B. Inicialmente hay una alta energía potencial (la energía suministrada para la disociación = 434 kJ/mol). Conforme se acercan los dos átomos a la superficie la energía potencial cae a un mínimo más profundo que el primero produciendo el enlace de quimisorción.

El punto más importante de este diagrama es que ambos caminos se cruzan a una distancia no muy arriba del cero de energía potencial (EQ). Así que para pasar una molécula de hidrógeno del estado de adsorción física al de quimisorción sólo se requiere suministrar una energía EQ que es la energía de activación de la quimisorción (mucho menor que la energía de disociación). Esta energía depende de la distancia mínima de la superficie, es decir del radio atómico de los átomos de la superficie y del adsorbato (lo que se adsorbe sobre la superficie). El punto de corte representa el estado de transición para la quimisorción.

Se deduce que la fisorción es importante porque permite una quimisorción disociativa suministrando una energía menor que la necesaria para disociar la molécula.

El fenómeno catalítico heterogéneo requiere de la adsorción química en la superficie del catalizador de al menos uno de los reactivos. Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta

superficie reviste gran importancia. El sistema catalítico heterogéneo está constituido por un fluido que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (catalizador). La concentración de reactivo adsorbido se relaciona por lo tanto con la concentración (presión) del reactivo en la fase gas (fluido).

El conocimiento de la capacidad de adsorción de una sola capa de moléculas (monocapa) en un sólido no poroso puede ser fácilmente traducida en una medida del área superficial. La actividad (eficiencia) de un catalizador se expresa como la velocidad por unidad de área superficial y de esta manera pueden compararse diferentes catalizadores.

$$\text{Área totalsup} = (\text{número de moléculas}) \times (\text{área por molécula}).$$

Sin embargo, cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar (Figura 2.3)

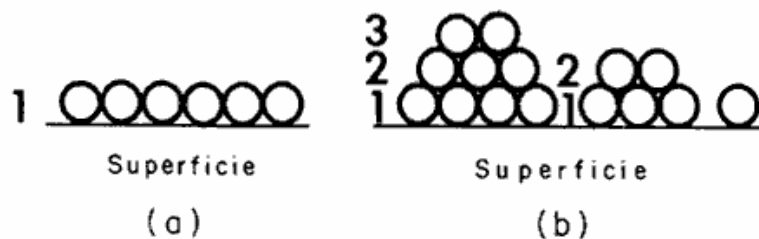


FIGURA 2.3 (a) ADSORCIÓN DE UNA MONOCAPA. (b) ADSORCIÓN EN MULTICAPAS.

LA Cinética de reacciones heterogéneas que se catalizan comprenden 5 pasos consecutivos en su superficie (Figura 2.4):

- 1) Difusión de reactivos a la superficie
- 2) Adsorción de los reactivos
- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos por lo tanto, cualquiera de los pasos 2, 3 ó 4 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3, la reacción en superficie es el paso lento del proceso.

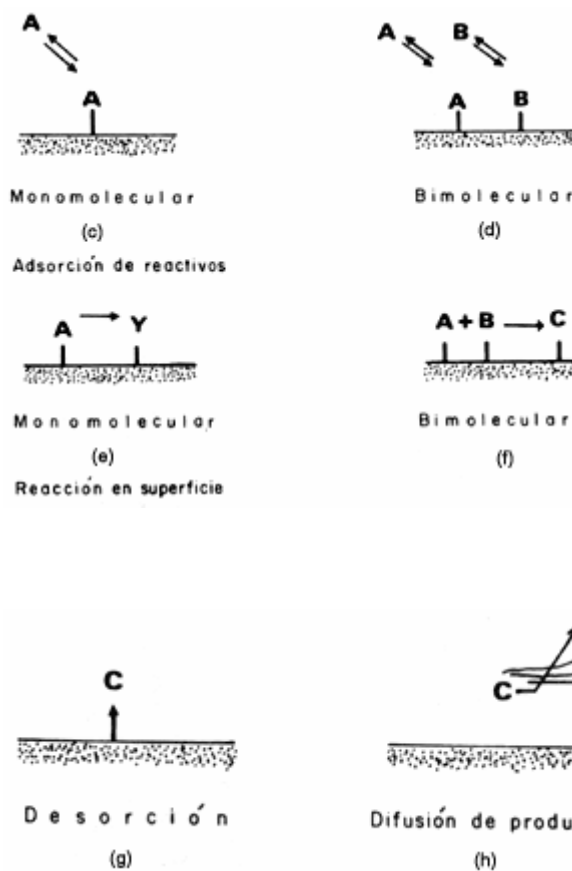
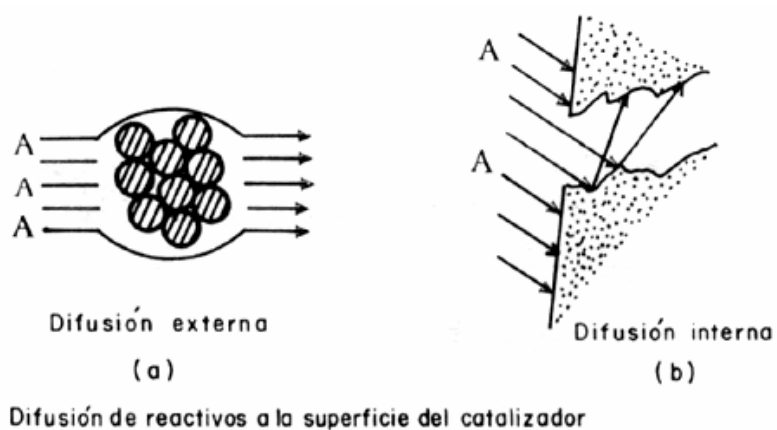
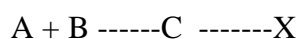
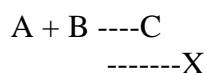


FIGURA 2.4 PASOS INVOLUCRADOS EN UNA REACCIÓN DE SUPERFICIE.

La determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante desde muchos puntos de vista, por ejemplo, la determinación de los órdenes de reacción respecto

a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. Asimismo, la información concerniente a los órdenes de reacción se utiliza para el diseño de reactores, tamaño y forma del lecho catalítico, etc. Otro parámetro cinético de gran importancia, la energía de activación, nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.

El tipo de reacciones que más comúnmente encontramos en la realidad se ajustan a los esquemas siguientes:



Donde, en el primer caso se forma un producto deseado (C) pero al mismo tiempo los mismos reactivos por un camino paralelo producen la especie (X) que puede ser no deseable. Este tipo de esquema de reacción se denomina de reacciones paralelas. En el segundo ejemplo, el producto (X) se obtiene por una reacción consecutiva del producto (C). Este tipo de reacción se denomina comúnmente reacción consecutiva.

En cualquiera de los dos casos es deseable conocer los parámetros cinéticos que rigen cada reacción. En ciertos casos, por ejemplo, el producto (X) puede permanecer en la superficie constituyendo un veneno para el catalizador, por lo que es vital conocer su velocidad de formación.

En la cinética de reacciones heterogéneas se asume que la reacción en superficie es el paso limitante en la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas; el conocimiento de la concentración de reactivo adsorbido en la superficie es un dato indispensable para derivar cualquier expresión cinética.

El caso de reacción bimolecular se presenta cuando los dos reactivos se adsorben en sitios diferentes, es decir, no compiten por adsorberse en el mismo sitio; entonces la expresión de velocidad toma la forma Figura 2.5 (b).

Se considera que ambos reactivos deben estar adsorbidos para que ocurra la reacción en superficie; este tipo de mecanismo se denomina de Langmuir-Hinshelwood y puede ser representado como Figura 2.5 (a) y (b).

Existe otro tipo de mecanismo, por el cual, para que la reacción ocurra, sólo es necesaria la adsorción de uno de los reactivos y la transformación se efectúa al interaccionar esta molécula con las moléculas del otro reactivo que permanece en la fase gas Figura 2.5 (c)



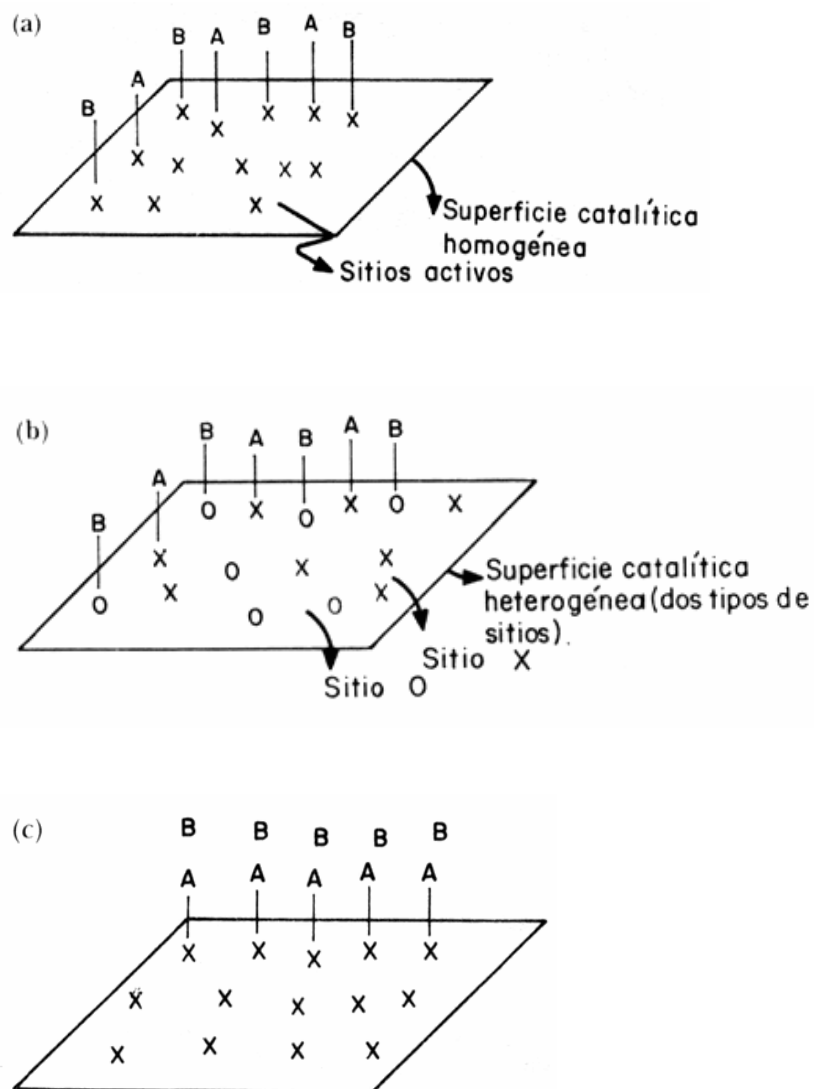


FIGURA 2.5 (a) Adsorción competitiva por los mismos sitios. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; (b) Adsorción en sitios diferentes (no competitiva). Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; (c) Adsorción de un solo reactivo (A), el otro reacciona desde la fase gas. Mecanismo Eley-Rideal.

## 2.4 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR SOLIDO.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja, pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin

embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.), en el caso particular de catalizadores metálicos con platino, no se emplean partículas de metal sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. Hay catalizadores que presentan una fase activa muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Se considera que si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. En algunos casos como en la reformación de gasolinas el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano ó el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal, pueden ser amorfos ( $\text{SiO}_2$ , carbón) ó cristalinos, como las zeolitas y la alúmina, ver figura 2.6.

Algunos de los soportes más utilizados son: Alúminas zeolitas, alúminas, sílicas, carbón, zeolitas y sílice-alúminas.

El promotor es aquella substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoniaco.

a)



b)

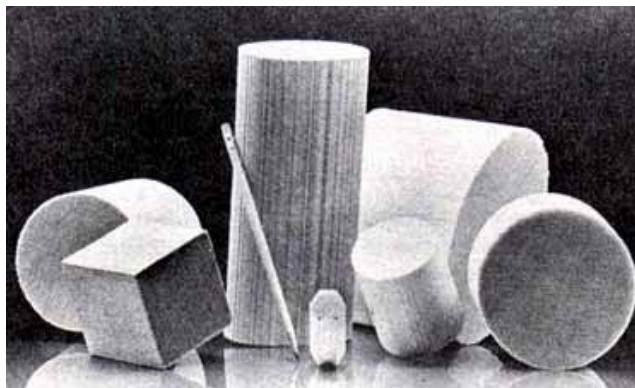


FIGURA 2.6. ASPECTO FÍSICO DE SOPORTES PARA CATALIZADORES. (a) Y (b).

Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IV. También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (FeO, NiO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc). El oxígeno es más fuertemente adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser rearrreglados y por lo tanto temperaturas más elevadas.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo MoO<sub>3</sub> y mezclas de algunos óxidos como Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SnO<sub>2</sub> Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub>, y MoO<sub>3</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos de carbon, por ejemplo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otro tipo de sólidos catalíticos son aquellos que pueden contener en su superficie grupos ácidos debido al gradual removimiento de agua en los tratamientos térmicos. Dentro de este grupo están incluidas las zeolitas (aluminio-silicatos con estructura cristalina bien definida y con cavidades periódicas dentro de su estructura, (ver figura 2.7).

En el caso de estos sólidos la fuerza ácida y la naturaleza de esta acidez son determinantes.

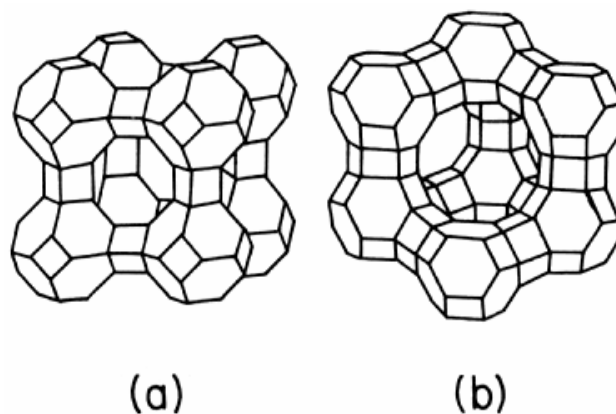


FIGURA 2.7 ESTRUCTURA DE UNA ZEOLITA (a) TIPO A Y (b) TIPO X<sub>0</sub> Y.

Otro tipo muy específico de sólidos catalíticos son los sulfuros, los cuales actúan en reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y metales de algunas moléculas. Estos sólidos tienen la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y cederlos como H<sub>2</sub>S o NH<sub>3</sub> regenerándose continuamente.

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo han sugerido varias teorías.

La teoría geométrica explica el acto catalítico como una correspondencia geométrica entre los átomos activos en la superficie del catalizador y los átomos de la molécula o la parte de ella a ser modificada en el momento de la reacción. La principal contribución a esta teoría fue la teoría de los multipletes de Balandín que asumía que para hidrogenar benceno se requería de un arreglo hexagonal (Figura 2.8). Si bien se demostró que otros arreglos también llevan a cabo esa reacción, posteriores resultados han puesto de manifiesto la influencia definitiva de los átomos en las esquinas, aristas o entre dos capas en formación para ciertas reacciones. Esta teoría establece entonces la importancia del arreglo geométrico de los átomos o ensambles en la superficie del catalizador.

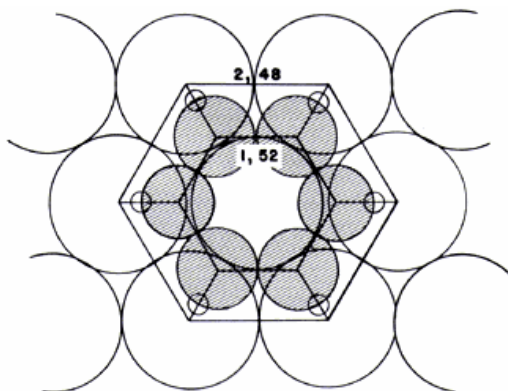


FIGURA 2.8. MODELO DE ADSORCIÓN DE BENCENO EN UNA SUPERFICIE DE NÍQUEL.

La teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares. En el primer caso, Volkenstein postuló que la reacción está controlada por la disponibilidad de electrones u hoyos en el catalizador y que la actividad depende de la facilidad o dificultad de remover o ceder un electrón. Esta teoría relativamente antigua (1953) fue reemplazada por teorías de orbitales moleculares las cuales hacen énfasis en la influencia de los vecinos más próximos en un átomo en el momento de la quimisorción.

El punto de vista actualmente más generalizado sería una combinación lineal de ambas teorías, con algunos dominios reservados en los cuales es más fácil la aplicación de una teoría que la otra.

El punto de vista químico de la catálisis vigente desde los trabajos de Sabatier en 1918, también merece ser reconocido. El catalizador es un reactivo que junto con los otros forma una especie inestable, transitoria en su superficie. Si la energía de formación de este intermediario inestable es baja, es decir existe poca afinidad entre catalizador y reactantes, entonces la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de formación de ese intermediario. Si por el otro lado esa afinidad es fuerte y el complejo es estable, la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de rompimiento de este intermediario. De aquí se deduce el principal postulado de la teoría química: La velocidad de la reacción es máxima cuando los enlaces entre el complejo adsorbido y el catalizador no son ni demasiado fuertes para que se quede permanentemente en la superficie, ni demasiado débiles para que no se absorban.

Todas estas teorías están interrelacionadas para describir que es lo causa que la superficie de un sólido adsorba a la molécula reaccionante, rearregle sus enlaces y desorba los productos de su superficie.

Todos los sólidos son no uniformes en el sentido que las propiedades físicas y químicas varían con la localización en la superficie. Aún en un metal puro los átomos en dislocaciones, esquinas y aristas son diferentes a los átomos de las caras. La heterogeneidad de las superficies catalíticas puede ser fácilmente mostrada por varios métodos como adsorción, envenenamiento, etc. Esta heterogeneidad condujo a H.S. Taylor en 1948 a proponer que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en algunos lugares específicos, los cuales llamó sitios activos. Estos sitios pueden ser activos para una reacción pero no para otra y es difícil de identificarlos claramente en una reacción. Sin embargo, sí es posible estimar su número y se calcula que en los metales es del orden  $10^{15}$  átomos por centímetro cuadrado y en los catalizadores ácidos de  $10^{11}$  átomos por centímetro cuadrado.

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en

contacto con la reacción. Esta última expresión de la velocidad ha sido muy útil para establecer una clasificación de las reacciones catalíticas. Reacciones "fáciles" o insensibles a la estructura y reacciones "exigentes" o sensibles a la estructura. En el primer tipo de reacciones la velocidad depende tan sólo del número total de átomos de catalizador en contacto con el fluido, mientras que en el segundo caso depende de sólo algún tipo de átomo en particular, como por ejemplo átomos en las esquinas de los cristales de catalizador, un arreglo geométrico de átomos (dos o tres).

En este tipo de expresión de la velocidad, la determinación del número de átomos superficiales de catalizador es la etapa crítica. Si bien en el caso de los metales es relativamente fácil evaluar ese número a partir de la quimisorción de hidrógeno, en otros compuestos catalíticos como los óxidos y los sulfuros esta determinación no está aún bien clarificada.

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos.

En la reacción:



la selectividad hacia B será:

$$S_B = \frac{\text{velocidad B}}{\text{velocidad B} + \text{velocidad C}}$$

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligada a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- 2) Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- 3) Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).

4) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador. Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores de procesos como el de desintegración catalítica se desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados. El proceso de fluidización de la desintegración catalítica obedece a la necesidad de trasladar continuamente el catalizador del reactor al regenerador y viceversa (Figura 2.9).

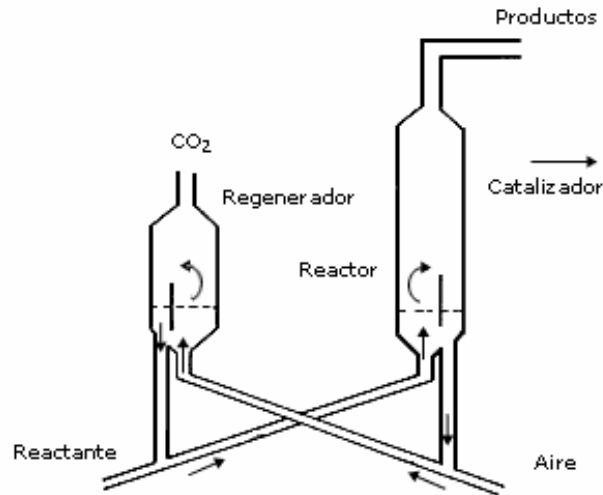


FIGURA 2.9 ESQUEMA DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

### 3.1 TIPOS DE GASOLINA.

Las gasolinas comercializadas varían de país a país, debido principalmente a la estructura tecnológica del parque vehicular y en particular, a la industria de refinación local.

La gasolina está compuesta por una mezcla de hidrocarburos de diferentes tipos y formas, químicamente hablando. Las gasolinas pueden formularse con la combinación de cualquiera de los cuatro grupos de hidrocarburos, estos son: parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos, que principalmente contienen moléculas con cadenas de cinco a nueve carbonos, obtenidos de diversos procesos de refinación como:

1. Proceso de destilación (separación física) de los componentes del petróleo, uno de los cuales es la gasolina.
2. Proceso de desintegración de los componentes pesados del petróleo, para convertirlos en gasolina y gas licuado.
3. Procesos que se emplean para mejorar las características de las gasolinas como el de reformación catalítica, isomerización, alquilación y adición de compuestos oxigenantes como el metil terbutil éter y metil teramil éter.
4. Procesos de purificación, para que su calidad cumpla con las normas de calidad y las normas ecológicas, tales como la hidrodesulfuración.

De estas etapas se obtienen directamente varios tipos de gasolina como son:

*a) Gasolina natural:* Esta constituida por hidrocarburos saturados y butanos, la gasolina natural como tal, no es un producto terminado para el consumo. Su uso principal es en mezclas con otras gasolinas o adicionada a materiales que se usan como carga para posteriores procesos.

*b) Gasolina directa:* Es obtenida por simple destilación de un crudo, variando muy ampliamente sus características, dependiendo del crudo del cual fue destilada, la gasolina obtenida por este método, tiene un número de octano bajo.

*c) Gasolina reformada:* Proceso de reformación de gasolina, se usa para mejorar la calidad antidetonante de las fracciones de una gasolina obtenida de la desintegración o de la destilación de un crudo. La reformación es el proceso más importante para la producción de gasolina de alta calidad.

Como ventaja adicional este proceso logra la eliminación de compuestos de azufre, transformándolos en gas sulfhídrico, que puede ser separado de los hidrocarburos mucho más fácilmente que los compuestos originales de azufre

En la reformación ya sea térmica ó catalítica, se forman hidrocarburos aromáticos que mejoran la calidad antidetonante de la carga.



d) *Gasolina de desintegración*: Son las obtenidas a partir de las fracciones de hidrocarburos más pesados que los habituales en una gasolina, por rompimiento de moléculas de estos hidrocarburos.

La desintegración catalítica, se obtiene a partir de grandes moléculas de aceite residual, cuyo punto de ebullición es mayor a 370 °C, y que son divididas por un catalizador para formar olefinas y moléculas ramificadas de menor peso molecular y alto número de octano. Los procesos de desintegración han hecho posible que se pueda producir un 30 % de gasolina de cada barril de crudo procesado. Esto es muy importante en el logro de cubrir la creciente demanda del mercado. Además se tiene una calidad antidetonante más alta por la formación de olefinas de altos números de octano, y la transformación de parafinas en sus isómeros o en aromáticos de alta calidad antidetonante.

En términos generales, en el mercado internacional se reconocen tres calidades de gasolinas. La primera de ellas se le conoce como Regular Unleaded cuyo parámetro de identificación es el índice de octano (obtenido como el resultado de la mitad de la sumatoria del octano RON más el octano MON), que para este producto es de 87 mínimo. El segundo tipo se conoce como MidGrade, cuyo índice de octano mínimo es 89 y el tercero denominado como Premium, con índice de octano mínimo de 92.

En México, se comercializan dos tipos de producto. Uno es Pemex Magna, equivalente a la Regular Unleaded (87 octanos calculados como índice), y el nuevo producto denominado Pemex Premium (93 octanos calculados como índice), de características similares al conocido como Premium en el mercado Internacional. Para definición de Octano ver Capítulo V “Características de la Gasolina”.

El mayor octanaje en las gasolinas Pemex Magna y Pemex Premium permite su combustión sin causar detonación en los motores de los automóviles, previniendo su desgaste prematuro, principalmente en los de alta compresión. Asimismo, son de una mayor calidad ecológica, ya que no contienen plomo, elemento altamente contaminante al ambiente y perjudicial para el ser humano; a la vez, el menor contenido de azufre disminuye la emisión a la atmósfera de bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), principal causante de la lluvia ácida.

### **3.2 PROPIEDADES DE LA GASOLINA**

La combustión de la gasolina en el motor de un vehículo, proporciona la energía necesaria para su desplazamiento. Por lo tanto, el rendimiento del combustible será función directa de la calidad del carburante usado, es decir las propiedades de una gasolina afectan el buen desempeño de un vehículo. Las especificaciones de las gasolinas contemplan tanto características físicas como químicas, ambas están definidas para garantizar su manejo y distribución, su buen funcionamiento en el automóvil así como la prevención del deterioro del medio ambiente, entre las propiedades más importantes de la gasolina son:

a) *Conductividad*.- Las altas propiedades dieléctricas de los derivados del petróleo contribuyen a que en su superficie se acumulen cargas de electricidad estática. Debido a ello, su descarga puede provocar la aparición de una chispa, misma que puede provocar la inflamación de dichos derivados, lo que conduce a incendios y explosiones. Una manera de

evitar dicha acumulación de electricidad estática, es la conexión a tierra de todas las partes metálicas de aparatos, bombas, tuberías, etc

*B) Temperatura de inflamación.-* Se denomina temperatura de inflamación a aquella temperatura a la cual el vapor de un derivado del petróleo calentado a condiciones determinadas y normalizadas, forma con el aire una mezcla explosiva y se inflama al acercarle la flama.

El punto de inflamación depende de la composición por fracciones de los derivados del petróleo. En término medio, la temperatura de inflamación de la gasolina se encuentra en el rango de -30 a -40 °C.

*C) Temperatura de congelación.-* La temperatura de congelación, es el punto en el que los hidrocarburos comienzan a cristalizar. El factor principal que aumenta la temperatura de congelación del derivado del petróleo es la presencia de parafinas. Cuanto mayor es el contenido de parafinas, más alta es la temperatura de congelación.

*D) Viscosidad.-* La viscosidad o fricción interna del petróleo y de los productos de este, dependen de la composición química y de la composición por fracciones. Para las fracciones del petróleo, a medida que aumenta su masa molecular y su temperatura de ebullición, la viscosidad aumenta considerablemente. La viscosidad de la gasolina a 20 °C es de 0.6 cSt (Centistokes equivalente a m<sup>2</sup>/seg).

La viscosidad de los derivados del petróleo, dependen de la temperatura. A temperaturas bajas, especialmente próxima a la de congelación, la viscosidad de la mayoría de los productos aumenta bruscamente. A temperaturas elevadas los productos del petróleo se tornan diluidos.

*E) Densidad.-* La densidad absoluta o masa específica de un cuerpo, se expresa como el cociente entre su masa y su volumen. Para evitar la influencia de la aceleración, se utiliza el término de densidad relativa (masa específica relativa), la cual representa el cociente entre el peso específico del cuerpo en cuestión a una temperatura determinada y el peso específico de un cuerpo de referencia, que se encuentra en condiciones dadas.

La densidad relativa, es una magnitud adimensional igual a la relación de la masa del producto de petróleo y la masa de agua pura a 4 °C tomada en el mismo volumen que el producto de petróleo. Es posible que la densidad no este referida a la densidad del agua a los 4 °C, sino a la densidad del agua a la temperatura de referencia del producto, generalmente esto es a 60 ° F, o sea, 15.56 °C.

La transformación de la densidad en grados API (American Petroleum Institute), se puede efectuar mediante la relación:

$$\text{Grados API} = \left( \frac{141.5}{\text{Sp. Gr. (60 °F/ 60 °F)}} \right) - 131.5$$

Sp. Gr. = Gravedad específica de la sustancia de interés a 60 °F con respecto a una sustancia de referencia a 60 °F.

Cuanto menor es el valor de la densidad API más viscoso es el crudo, su proceso de refinación y transformación de moléculas requiere de procedimientos cada vez más costosos y complejos, de ahí que su precio sea menor que el del crudo ligero que proveerá

gran proporción de carburantes con menor inversión en su refinación, ya que una vez extraído el crudo se lleva a una refinería donde se hace pasar por procesos físicos y químicos de separación para su refinación.

La mayoría de las gasolinas tienen una densidad equivalente a un rango API de 50 a 65. La densidad depende del tipo de componentes usados en la mezcla de la gasolina, los compuestos aromáticos tienen la más alta densidad, siendo las olefinas intermedias y las parafinas las de menor densidad; estos compuestos pueden ser comparados cuando tienen el mismo número de átomos de carbono.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo (Tabla 3.1) de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Aceite Crudo	Densidad grados API
Extrapesado	10.0
Pesado	10.0 - 22.3
Mediano	22.3 - 31.1
Ligero	31.1 - 39
Superligero	> 39

TABLA 3.1. CLASIFICACIÓN DEL CRUDO

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

- Istmo. Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- Maya. Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- Olmeca. Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

Todas estas características de las gasolinas se definen para garantizar un manejo seguro del producto en las instalaciones de almacenamiento y distribución, así mismo para indicar la facilidad de uso en cualquier tipo de circunstancia dentro del motor del vehículo, esto es, arranque, puesta en operación y comportamiento en caliente.

### 3.3 COMPOSICION QUÍMICA

La gasolina consiste de una mezcla de hidrocarburos que se evaporan a una temperatura comprendida entre la ambiente ( 20 y 22 °C). Todos estos hidrocarburos difieren entre si, por el número de átomos de carbono e hidrogeno en la estructura de la molécula. Esta circunstancia establece diferencias entre los distintos tipos de hidrocarburos, que afectan a su vez las características de las gasolinas.

#### 3.3.1 PARAFINAS, OLEFINAS, NAFTENOS Y AROMÁTICOS.

a) *Parafinas*.- Las parafinas o alcanos, son hidrocarburos de cadena abierta, se representan con la formula general  $C_n H_{2n+2}$ , y son obtenidos en la destilación del crudo. Son llamados también parafínicos o serie del metano. Esta serie se caracteriza por la regla, en la cual los

átomos de carbono se hayan unidos mediante un enlace sencillo y los otros están saturados con átomos de hidrógeno.

Los primeros tres miembros de la serie son: Metano CH<sub>4</sub>, Etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y Propano C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, cuando el número de átomos en la molécula es mayor que tres, pueden existir varios hidrocarburos que contengan el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno pero con estructuras diferentes, es decir isómeros, que poseen propiedades significativamente distintas. El número de isómeros posibles, crece en progresión aritmética con el incremento en el número de átomos de carbono.

En la tabla 3.2 se muestran algunos de los hidrocarburos parafínicos más comunes.

NOMBRE	FÓRMULA	Temperatura de ebullición (°C)	No. de Octano
Metano	CH <sub>4</sub>	-162.0	0.0
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-88.5	0.0
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-42.0	0.0
n-Butano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.0	90.0
n-Pentano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	36.0	61.8
Neopentano	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	9.5	60.0
n-Hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	69.0	25.4
n-Heptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	98.0	0.0
n-Octano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	136.0	-17.0
n-Nonano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	158.0	-18.5
n-Decano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	174	-20.5

TABLA 3.2. HIDROCARBUROS PARAFINICOS.

*b) Olefinas.*- Las olefinas ó alquenos, son hidrocarburos semejantes a las parafinas excepto que no existen de forma natural en el petróleo crudo, sino que se forman durante su procesamiento.

El termino olefino o alqueno, se aplica a los hidrocarburos de la serie homóloga C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> en la que cada miembro tiene dos átomos de hidrógeno menos que el alcano correspondiente a la fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> y por lo tanto tiene en la molécula un solo doble enlace (C=C), como por ejemplo: el etileno y el 1- buteno.

En general las olefinas son mucho menos estables e indeseables que las parafinas en los productos, debido a que los dobles enlaces tienen una gran tendencia a reaccionar con

oxígeno, otros compuestos y otras olefinas, motivo por el cual, los compuestos se oxidan y polimerizan más fácilmente. No obstante su índice de octano es en general bueno. En la tabla 3.3 se muestran algunos de los hidrocarburos olefinicos más comunes.

NOMBRE	FÓRMULA	Temperatura de ebullición (°C)	No. de Octano
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-102.0	0.0
Propileno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-48.0	0.0
1-buteno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-65.0	75.0
1-penteno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	30	81.5
1-hexeno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	63.5	70.0
1-hepteno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	93.0	60.3
Isobutileno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-7.0	50.5

TABLA 3.3 HIDROCARBUROS OLEFÍNICOS.

*c) Naftenos:* (CICLOPARAFINAS) Además de los hidrocarburos saturados de cadena abierta como las parafinas, existen hidrocarburos de estructura cerrada ó cíclica presentes en el petróleo denominados Naftenos ó cicloparafinas, en estos los átomos de carbono están saturados con hidrógeno y cuya fórmula general es  $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ ; son miembros de ésta serie el ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano.

Los Naftenos, se encuentran en las gasolinas de destilación directa, pero en menor proporción que las parafinas y tienen en general buen índice de octano.

En la tabla 3.4 se muestran algunos de los hidrocarburos nafténicos más comunes.

NOMBRE	FÓRMULA	Temperatura de ebullición (°C)	No. de Octano
Ciclopropano	$\text{C}_3\text{H}_6$	-33	56
Ciclobutano	$\text{C}_4\text{H}_8$	13.0	68
Ciclopentano	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	49	60
Ciclohexano	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	81	55

TABLA 3.4 HIDROCARBUROS NAFTENICOS.

*d) Aromáticos:* La serie aromática de hidrocarburos, es química y físicamente muy diferente en las parafinas y naftenos.

Los hidrocarburos aromáticos presentan una estructura molecular tipificada por el benceno, pero comprenden cientos de compuestos semejantes como el tolueno, xileno, cumeno, etc. Su fórmula general es  $C_nH_{2n-6}$ . Esta clase de hidrocarburos, se divide en tres series: 1) la del benceno (comprende derivados alifáticos y alicíclicos como tolueno, etilbenceno y estireno); 2) la polefenílica, que comprende compuestos en los cuales dos ó más anillos bencénicos están unidos de modo que no tienen átomos comunes o más de un anillo (como los bifenilos y trifenilos); 3) aromáticos polinucleares, compuestos que contienen dos ó más anillos fusionados, uno de los cuales es por lo menos un anillo bencénico (como el indeno, indano, naftaleno, antraceno, etc.).

Son compuestos de muy buen índice de octano. A causa de su mayor densidad, dan más calorías por litro y por lo mismo más rendimiento en kilometraje.

En la tabla 3.5 se muestran algunos de los hidrocarburos aromáticos.

NOMBRE	FORMULA	Temperatura de ebullición (°C)	No. de Octanos
Benceno	$C_6H_6$	80.0	114.8
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	111.0	111.8
Etilbenceno	$C_6H_5CH_2CH_3$	136.0	102.5
Propilbenceno	$C_6H_5(CH_2)_2CH_3$	159.0	92.0
Isopropilbenceno	$(CH_3)_2CHC_6H_5$	152.0	98.0
o.xileno	$(CH_3)_2C_6H_4$	144.0	111.5
m-xileno	$(CH_3)_2C_6H_4$	139.0	134.5
p-xileno	$(CH_3)_2C_6H_4$	138.0	136.5
Estireno	$C_6H_5CHCH_3$	145.0	80.0
Bifenilo	$C_6H_5-C_6H_5$	255.0	76.0
Naftaleno	$C_{10}H_8$	218.0	72.0
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	354.0	70.0

TABLA 3.5 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS.

Además de estas cuatro series de hidrocarburos, se encuentran trazas sin importancia de hidrocarburos pertenecientes a otras series. Existen también pequeñas cantidades de compuestos conteniendo azufre, nitrógeno y oxígeno.

### 3.3.2 COMPUESTOS CON AZUFRE, NITRÓGENO Y OXÍGENO.

Todo el petróleo crudo contiene azufre en cantidad variable de acuerdo a su origen siendo un problema tanto en su procesamiento como en los productos que forman óxidos altamente conocidos en los motores de combustión, perjudicando con ello la susceptibilidad en la gasolina.

#### 1) *Compuestos con Azufre.*

Los compuestos con azufre, resultan del proceso de formación por contacto del petróleo crudo con compuestos inorgánicos en los yacimientos de formación que provienen de la sustitución orgánica del petróleo crudo, quedando éste bajo una forma compleja poco conocida.

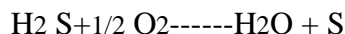
De los compuestos de azufre presentes en el petróleo crudo, sólo se conocen los que destilan hasta 300 °C, los de más alto grado de destilación, así como los de residuos de destilación secundaria se encuentran en moléculas resinosas y asfálticas de composición molecular poco conocida.

Los compuestos de azufre que frecuentemente se encuentran presentes en el petróleo y sus productos, y que pueden ser identificados con menor o mayor facilidad son:

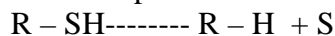
- |                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| a) Azufre elemental    | e) Disulfuros   |
| b) Sulfhídrico         | f) Polisulfuros |
| c) Mercaptanos         | g) Tiofenos     |
| d) Sulfuro o tioéteres | h) Tiofanos     |

#### a) Azufre elemental

No se encuentra en el petróleo crudo ni en los productos destilados, éste se presenta debido a la oxidación del ácido sulfhídrico con el oxígeno del aire, según la siguiente reacción:



Debido a ésta reacción, el azufre se encuentra en el fondo de los tanques de almacenamiento y en los procesos de desintegración debido a la descomposición térmica de los mercaptanos.



#### b) Ácido sulfhídrico

Es un producto natural en los gases petrolíferos y llega a representar a veces hasta el 10% del volumen de los gases. También resulta de los procesos de descomposición térmica de los mercaptanos.

#### c) Mercaptanos

Se encuentran en los gases petrolíferos en los procesos de desintegración y la destilación primaria cuando los productos provienen de un petróleo crudo sulfurado.

d) Sulfuros acíclicos (R1 – S + R2)

R1 y R2 son radicales acíclicos de las combinaciones o compuestos con azufre. Los sulfuros son compuestos del azufre que más abundan en el petróleo crudo.

e) Sulfuros cíclicos

Son poco frecuentes y han sido identificados en algunos petróleos crudos sulfurosos de Canadá, México, California e Irán.

f) Disulfuros

Se encuentran en los destilados a presión atmosférica y en los productos de desintegración, principalmente en la Kerosina.

NOMBRE	FÓRMULA
Azufre elemental	S
Ácido sulfhídrico	H-S-H
Mercaptanos	H-S-R
Metil	H-S-CH <sub>3</sub>
Bencil	H-S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
Sulfuros	R-S-R
Disulfuros	R-S-S-R

TABLA 3.6 COMPUESTOS CON AZUFRE.

El azufre elemental, el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos, son sustancias muy agresivas que constituyen la parte más indeseable del petróleo. Es por ello que dichas sustancias deben eliminarse totalmente en los procesos de depuración y controlar estrictamente su existencia en los productos comerciales.

2) *Compuestos con Nitrógeno.*

El origen del nitrógeno en el petróleo crudo proviene de las proteínas de los animales que en el proceso de bituminización, pasaron a formar compuestos más simples y estables que acompañan al petróleo crudo.

El petróleo contiene en promedio no más de 2 a 3% de compuestos orgánicos nitrogenados y su contenido máximo (en los petróleos altamente resinosos) es del 10%. La mayor parte del nitrógeno se concentra en las fracciones pesadas y en los productos residuales.

Los compuestos nitrogenados, son lo suficientemente estables desde el punto de vista térmico, en especial en ausencia de oxígeno y no ejercen notable influencia sobre las cualidades de explotación de los productos del petróleo. Sin embargo, se ha advertido que durante el almacenamiento de combustibles para motores diesel y en los residuos, algunos compuesto nitrogenados provocan una intensa formación de resinas.



NOMBRE	TEMPERATURA DE EBULLICIÓN (°C)
Piridina	116
2-metil piridina	129
2,6-dimetil piridina	143
2,4,6-trimetil piridina	170

TABLA 3.7 COMPUESTOS CON NITRÓGENO.

3) *Compuestos con Oxígeno.*

La parte principal del oxígeno contenido en el petróleo entra en la composición de las sustancias resinosas y sólo un 10% aproximadamente de éste, corresponde a los compuestos orgánicos ácidos, ácidos carboxílicos, fenoles y pequeñas cantidades del tipo no ácido como éteres, cetonas, amidas y benzofuranos. En la tabla 3.8 se muestran algunos compuestos con oxígeno.

Compuestos como los alcoholes, aldehídos, éteres, cetonas, etc., que presentan buena calidad de combustión, no se consideran satisfactorios como componentes de gasolinas debido a que presentan desventajas tales como: tolerancia de agua, menor valor calorífico, baja solvencia en los hidrocarburos, etc., y económicamente, su elevado costo de manufactura es el principal factor en contra de su uso en las gasolinas.

NOMBRE	FÓRMULA	TEM. DE EBULLICIÓN (°C)
<b>ALCOHOLES</b>		
Metanol	CH <sub>3</sub> -OH	64.0
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	78.0
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	161.0
<b>ETERES</b>		
Dimetil-eter	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	-25.0
Dietil-eter	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	35.0
Difenil-eter	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	259.0
Eter bencilico	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	298.0
<b>ESTERES</b>		
Derivado ácido	CH <sub>2</sub> C=O 1 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O	77.0
<b>CETONAS</b>		
Dimetil cetona	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	---
Metil-etil-cetona	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	80
Dietil-Cetona	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	103

TABLA 3.8 COMPUESTOS CON OXÍGENO.

#### **4.1 COMPONENTES DE LA GASOLINA**

Las características de los componentes empleados en la formulación de la gasolina, es muy variada y depende de cada uno de los procesos empleados en su producción, así como de la calidad de la materia prima alimentada a cada uno de ellos. Los componentes principalmente usados en la formulación de las gasolinas son:

El reformado, producto obtenido del proceso de reformación catalítica de las naftas primarias hidratadas, componente de alto contenido de aromáticos pero sin azufre y con buen índice de octano y concentraciones de benceno.

La gasolina catalítica (conocida en la industria como gasolina FCC), resultado del proceso de desintegración catalítica de los destilados pesados obtenidos en las plantas de destilación primaria de alto vacío (gasóleos pesados primarios, ligeros y pesado de vacío), es de alta concentración de aromáticos, olefinas y azufre.

Los compuestos isomerizados (generalmente isómeros de pentano y hexanos), se obtienen de la conversión de la fracción ligera de la nafta primaria; este componente es parafínico y sin azufre.

Los alquilados, productos obtenidos de conversión de olefinas (butilenos) y de isoparafinas (isobutano), de donde se producen parafinas ramificadas de alto octano y bajo contenido de azufre.

Los éteres (compuestos oxigenados como el MTBE y TAME), se producen a partir de las olefinas producidas en las FCC' s, productos de alto octano y con muy bajo contenido de azufres.

Los butanos, son gases subproductos de varios procesos en las refinerías, los cuales se someten a fraccionamiento para separarlos del propano y el propileno, siendo la fuente principal el proceso de desintegración catalítica; son de alta concentración de olefinas y mediano contenido de azufre.

Las naftas primarias hidrodesulfuradas, son el producto de someter al proceso de hidrotratamiento (eliminación de azufre y nitrógeno con hidrogeno), las naftas primarias que son usadas principalmente como alimentación del proceso de reformación de naftas, productos con índice de octano bajo o contenido de azufre nulo. Ver diagrama de bloques 4.1 del proceso de producción de la gasolina.

#### **4.2 COMPUESTOS COLORANTES**

Los compuestos colorantes, se emplean básicamente para diferenciar los distintos tipos de gasolinas que se elaboran. La concentración de estos, dependerá del tipo e intensidad de color que se desee.

Las propiedades más importantes de un colorante son la uniformidad de color, buena solubilidad y no extractibilidad con agua.

En 1997 México acordó dar a la gasolina PEMEX Magna una coloración roja, usando como pigmento anilina a una concentración de 2 miligramos por litro, con el objeto de diferenciarla plenamente de la gasolina PEMEX Premium.

Esta medida tiene por objeto, entre otros varios aspectos, el de contar con una forma inmediata de detección e identificación visual de las gasolinas en las terminales de almacenamiento de PEMEX Refinación, en los equipos de autotransporte y en las estaciones de servicio en todo el país. A continuación se da el color de las gasolinas y del diesel.

PEMEX PREMIUM	color base (amarillo limón)
PEMEX MAGNA	color rojo
PEMEX DIESEL	color base (verde claro)

### **4.3 COMPUESTOS DESACTIVADORES Y ANTIOXIDANTES**

La oxidación de la gasolina se acelera por catalizadores formados por la oxidación de algunos de sus constituyentes. Se considera que estos catalizadores, son generalmente peróxidos que actúan por medio de un mecanismo de reacción en cadena, siendo los responsables del fenómeno de “auto-oxidación”.

La velocidad de oxidación aumenta por catalizadores extraños. El crudo contiene metales pesados como el cobre y el vanadio que tienen una fuerte acción peroxidante en la gasolina. La gasolina, frecuentemente, está expuesta durante su uso y manejo al contacto con estos metales nocivos y sus derivados.

Para proteger a las gasolinas del efecto nocivo de estos metales, se emplean sustancias químicas conocidas como desactivadores, que actúan suprimiendo químicamente la acción catalizadora de los metales, sin retirarlos del sistema.

Los compuestos antioxidantes, son compuestos químicos que se adicionan a una gasolina para contrarrestar la formación de goma originada por la oxidación y polimerización de sus componentes no saturados. La oxidación una vez iniciada, procede como reacción en cadena cuyo producto final es la goma.

El proceso químico de la formación de una goma, así como la acción antioxidante de un inhibidor es bastante complicado. Dos gasolinas recién manufacturadas pueden tener bajo contenido de goma y al cabo de algún tiempo el contenido de goma de una de ellas puede ser alto, mientras que en la otra permanece bajo. Así, la efectividad y cantidades necesarias de inhibidor varían de una gasolina a otra.

La formación de gomas se previene por medio de la adición de pequeñas cantidades de inhibidor, siendo estos compuestos del tipo aminas o fenólicos, que actúan como antioxidantes o catalizadores negativos.

Ya que los antioxidantes, en si mismos, son compuestos orgánicos oxidables, son muy susceptibles a la acción peroxidante de los metales. De aquí que los metales catalizadores y

los antioxidantes son antagónicos en acción y el efecto de inhibición normal es grandemente reducido en presencia de tales catalizadores, el uso de desactivadores en combinación con antioxidantes mejora notablemente la acción inhibidora de éstos.

#### 4.4 ADITIVOS

Un aditivo para gasolina es como un traje a la medida, el desarrollo del mismo obedece a las características propias del combustible al cual será incorporado. Para definir la química del aditivo y la cantidad que se debe añadir, es necesario llevar a cabo pruebas de desempeño en vehículos.

Del resultado de estas evaluaciones y del nivel de desempeño deseado del par aditivo-gasolina, se determina y desarrolla la formulación del aditivo y se establece la concentración optima que se deberá adicionar, con el fin de obtener los resultados deseados en cuanto a remoción, eliminación y mitigación de la formación de depósitos en los motores y los componentes de los sistemas de combustión. Por lo anterior, el uso de cantidades mayores a las determinadas en estas pruebas, pueden ocasionar incremento en la formación de depósitos en el motor y sus componentes, provocando el aumento de emisiones y reduciendo el rendimiento de combustible.

Actualmente es posible tener mezclas de gasolina con índices de octano mayores que el de iso-octano puro, es decir, mayores a 100. Esto es posible agregando a las mezclas de gasolina, compuestos llamados aditivos o antidetonantes. Estos compuestos químicos que actúan como agentes antidetonantes, son en general de tres tipos. Hidrocarburos con alto número de octano natural y aminas aromáticas. Además de los anteriores, se conocen aditivos especialmente formulados para adicionarse a la gasolina (en México estos aditivos son desarrollados por el Instituto Mexicano del Petróleo) con la finalidad de mejorar el funcionamiento y calidad del combustible y mantener las pruebas del mismo durante su distribución. En la tabla 4.1 se muestran algunos de los aditivos de la gasolina.

En México, los programas conjuntos para controlar, mitigar y reducir la problemática de la contaminación atmosférica en las ciudades densamente pobladas, se iniciaron en 1986 en la zona metropolitana del valle de México, con la reducción del contenido de plomo en la gasolina (Nova Plus).

ADITIVO	PROPÓSITO
Detergente/aditivo para control de depósitos	Eliminar y remover depósitos en el sistema de combustible.
Anticongelantes	Prevenir congelación en las líneas del combustible
Inhibidores de corrosión	Para minimizar corrosión en el sistema de combustible.
Antioxidantes	Para minimizar la formación de goma durante el almacenamiento de la gasolina.
Desactivadores de metales	Para minimizar los efectos de los componentes base-metal (metales comunes), que pueden surgir en la gasolina
Aditivos reemplazantes del plomo	Para minimizar la recesión de asentamiento exhaustivo en las válvulas

TABLA 4.1. ADITIVOS EN LA GASOLINA.

#### **4.5 USO DE LA GASOLINA SIN PLOMO.**

El uso masivo de la gasolina da inicio en la época de los treinta con el desarrollo del automóvil. En esos tiempos los requerimientos de calidad de estos productos era mínima, situación derivada del incipiente desarrollo tecnológico de la industria de refinación y automotriz, así como de la inexistencia de regulaciones en materia de emisiones vehiculares.

En la época de los años 30's las exigencias de calidad de la gasolina eran mínimas; básicamente se producía un combustible por destilación del crudo que resultaba de muy bajo octano (del orden de 57), medido en base al procedimiento del método de investigación (Research Octane Number RON)

En los años 50's y 70's, las exigencias de calidad de las gasolinas cambiaron como resultado de nuevos desarrollos tecnológicos en los motores. Para dar cumplimiento a los requerimientos se incorporaron nuevos procesos en la industria de refinación para producir naftas de alto octano. Para atender esta demanda, en nuestro país se comercializaban las siguientes gasolinas: Mexolina (70 octanos RON), Super Mexolina (80 octanos RON), Gasolmex (90 octanos RON) y la Pemex 100 (100 octanos RON).

En la década de los 70's, resultado del embargo petrolero en el Medio Oriente, se presenta a nivel mundial una crisis energética, como respuesta a este evento, la industria automotriz diseña automóviles con menor peso y tamaño, pero con una mayor economía de combustible (expresado como kilómetros recorridos por litro de gasolina consumida o millas por galón).

Como respuesta, se eliminan los diferentes tipos de gasolinas comercializadas, para dar paso a dos tipos de combustibles identificados como Nova y Extra (la primera de 81 octanos y la segunda de 92 octanos, ambos valores expresados en RON).

Desde la época de los 30's hasta los 70's, la industria de refinación obtenía principalmente el incremento de octano a través de la incorporación de un aditivo antidetonante a base de plomo (tetraetilo de plomo TEP) y manganeso (Mn), su objetivo era dar cumplimiento al requerimiento de la industria automotriz de un mayor octanaje en las gasolinas, derivado del incremento en la relación de compresión de motores a gasolina de esa época, los valores típicos de concentración del metal fluctuaban entre 3 y 4 gramos por galón de gasolina (0.8 a 1.0 gramos por litro).

A mediados de los 70's, resultado de evaluaciones sobre el impacto a la salud del plomo y de la búsqueda de reducir la contribución de las emisiones vehiculares a la contaminación atmosférica, se inicia en los Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo en las gasolinas. Esta acción demandó el desarrollo de nuevos procesos en la industria de refinación que permitiesen sustituir el incremento de octano logrado con el TEP, por componentes obtenidos a través de la conversión de corrientes de bajo por alto octano.

Se da inicio en los países industrializados, la reducción de plomo en las gasolinas, al determinarse que la principal fuente de emisión de óxidos de plomo a la atmósfera la

constituyen los vehículos con motor que usan la gasolina con plomo. Esta situación, no sólo es privativa de las naciones desarrolladas, también es un fenómeno que se presenta en las regiones del planeta con alta densidad de población, que consecuentemente utilizan gran cantidad de vehículos y consumen volúmenes considerables de gasolina.

El objetivo de reducir paulatinamente el contenido de plomo en las gasolinas era buscar que al final del mismo se eliminara el uso de combustibles de este tipo y se diera paso al uso de energéticos libres del metal pesado.

El hombre ha vivido mucho tiempo con la idea de que la naturaleza es un bien inagotable, gratuito y eterno; hoy, por el contrario, descubre que la naturaleza no es inagotable, sino temporal, pues es muy frágil y corre el riesgo de desaparecer, llevándose consigo, en esta extinción, a la humanidad entera; es por eso que el tema de la conservación ambiental ha pasado a formar parte de los objetivos fundamentales de la humanidad. Los agentes contaminantes pueden afectar el aire, las aguas, el suelo, las estructuras y la vida animal y vegetal que se encuentran en ellos.

La causa principal de toda la contaminación del aire es la combustión, principalmente de los combustibles fósiles. Teóricamente, cuando ocurre la combustión, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sin embargo las impurezas del combustible, una incorrecta relación de mezcla entre el aire y el combustible, o temperaturas de combustión demasiado altas o bajas; son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), partículas (MP), hidrocarburos no quemados (HC), plomo y otros. Siendo éstas, las emisiones más importantes de los motores automotrices. En investigaciones realizadas en algunas ciudades de Europa, se ha estimado que el 80% de la contaminación atmosférica causada por el hombre, se debe a la combustión de carburantes fósiles y que de esta porción, el 50% lo aporta el transporte.

El uso de las gasolinas sin plomo obedece en primer lugar, a los efectos nocivos que para la salud este metal tiene y, en segundo lugar, como una exigencia de la industria automotriz, quien incorporo la primera generación de dispositivos anticontaminantes (convertidores catalíticos), con el fin de satisfacer los requerimientos de las autoridades ambientales para obtener menos emisiones por distancia recorrida de los vehículos.

En los Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo se inicia en 1974, y concluye en 1992, con la prohibición por parte de la Agencia de Protección Ambiental (Environmental Protection Agency- USAEPA-) de la comercialización de gasolina con plomo en la Unión Americana.

Este proceso de reducción del plomo en las gasolinas, así como la introducción paulatina de gasolina sin plomo, permitió dar paso a una normatividad de emisiones más estricta. La aplicación de esta reglamentación, requirió que la industria automotriz instalara en la mitad de los años setenta, los convertidores catalíticos del tipo oxidativo (dispositivo que reducen las emisiones de HC y CO), así como de sistemas de recirculación de los gases de escape y bombas de aire para llevar a cabo el proceso de oxidación de los contaminantes.

Al finalizar los años setenta, se incorporó a los vehículos una nueva tecnología de dispositivos anticontaminantes, en específico la referencia es a los convertidores catalíticos duales, los cuales estaban integrados por dos catalizadores, el primero a base de Rodio para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx), el segundo con Platino y Paladio (para disminuir las emisiones de CO y HC).

A partir de los años ochenta, los dispositivos anteriores fueron sustituidos por los identificados como de tres vías (convertidores que reducen HC, CO y NOx); adicionalmente, se incorporan a los automóviles los sistemas de inyección de combustible del tipo multipuertos, los sensores de oxígeno y el sistema de control cerrado de emisiones. Los convertidores catalíticos de tres vías, están formulados a base de metales preciosos como el Platino, el Rodio y en algunas ocasiones contienen Paladio. Este tipo de dispositivos permiten la reducción en aproximadamente del 90% de las emisiones de CO, HC y NOx, con lo que se permitió el paso a la aplicación de una normatividad mas estricta. Por otro lado, este tipo de dispositivos requieren de la eliminación del plomo en la gasolina, porque a niveles muy bajos del metal pesado, se deteriora permanentemente su funcionamiento

En nuestro país, a partir de los años 80's se inicia el proceso de reducción del plomo en las gasolinas. En esta época se comercializaban dos tipos de productos, la Nova Plus y la Extra Plus (la primera de 81 octanos y la segunda de 92 octanos, ambos expresados como RON). Así, se inicia la reducción de los límites máximos especificados de contenido de plomo en la gasolina Nova Plus, pasando de un valor de 3.5 a 1.0 gramos de plomo por galón (g/gal).

El impacto ambiental atribuido a la incorporación del plomo a la gasolina. De hecho, esta acción ha condicionado que el plomo sea la toxina ambiental más abundante y a la que mayor porcentaje de la población mundial se encuentra expuesta. Se estima que cerca del 95 por ciento del plomo en la atmósfera provenía de la combustión de gasolina con plomo. En los Estados Unidos durante 1972 se utilizaron 250,000 toneladas de plomo en la gasolina, lo que equivale a un poco mas de 1 kg por persona por año. Además, la inhalación directa del plomo en el ambiente es responsable del 21 al 60 por ciento del plomo que se encuentra en la sangre. En Estados Unidos, después de la eliminación del plomo en la gasolina, los niveles disminuyeron cerca de un 40 por ciento, lo que ha significado un ahorro de cerca de 46,500 millones de dólares al haber eliminado los efectos tóxicos atribuibles al plomo

Desde el punto de vista de la salud, la presencia de plomo en el aire que respiramos tiene diferentes efectos en función de la concentración presente y del tiempo a que se este expuesto. Algunos de sus principales efectos clínicos, detectados por el envenenamiento agudo con plomo, son interferencia en la síntesis de la hemoglobina, anemia, problemas en el funcionamiento del riñón e hígado, así como afectación del sistema nervioso, los cuales se pueden manifestar cuando se detectan concentraciones por encima de 60 mg Pb por cada 100 mililitros de sangre.

La mayoría de las investigaciones clínicas realizadas sobre los efectos del plomo, coinciden que los niños y las mujeres son las poblaciones mas susceptibles al envenenamiento por plomo.

En el organismo humano son cuatro los principales sistemas sensitivos al plomo, éstos son:

a) *Sistema Renal:* Se pueden presentar daños en los riñones como consecuencia de la exposición a niveles de plomo muy altos.

b) *Sistema Cardiovascular:* Algunos estudios han mostrado posibles relaciones estadísticas entre la presencia de plomo en la sangre y la alta presión sanguínea; sin embargo, otros estudios realizados en el Reino Unido, no han encontrado evidencia alguna para apoyar la creencia de que moderados aumentos en la carga corporal de plomo tienen relevancia en los riesgos de enfermedad cardiovascular.

c) *Efecto Neurocomportamentales:* Se piensa que afecta el desarrollo intelectual y el comportamiento de los niños. Puede causar daños neurológicos. Sin embargo, estudios hechos en Inglaterra han concluido que no existen pruebas evidentes lo suficientemente significantes sobre la relación causal entre diferentes niveles de presencia de plomo y el desarrollo intelectual.

El envenenamiento por plomo ocasiona serios daños en las mujeres en edad reproductiva y en los niños. Estos últimos se ven afectados en su desarrollo cerebral y físico, en su coeficiente de inteligencia. Igualmente incide en la salud de los trabajadores expuestos y en otros grupos ciudadanos. Una alta dosis puede causar convulsiones, coma, y hasta la muerte.

#### 4.6 COMPUESTO OXIGENADOS

El uso de los compuestos oxigenados en las gasolinas, comenzó en los años 20, cuando la alta calidad de octanaje del metanol y etanol llegaron a ser componentes valiosos en las mezclas, en ese tiempo solamente se obtenían componentes de un octanaje relativamente bajo.

La importancia de los compuestos oxigenados, se incrementó cuando la refinación empezó a dar beneficios potenciales para lograr una ampliación de la producción de gasolinas y para vencer, de alguna forma, la escasez de octanaje.

De manera considerable, se emplean únicamente dos tipos de compuestos oxigenados (alcoholes y éteres) como componentes de la gasolina, dentro de los cuales los más importantes son:

ALCOHOLES	ETERES
Metanol	Metil Terbutil Eter (MTBE)
Etanol	Teramil Metil Eter (TAME)

TABLA 4.2. COMPUESTOS OXIGENADOS.



La principal opción en el uso de compuestos oxigenados como combustibles, lo constituyen los éteres. De ellos, el de mayor aceptación es el Metil Terbutil Éter (MTBE), el cual ya ha sido probado por la EPA desde 1980 para ser usado como componente de la gasolina.

Otro éter que puede ser usado como componente de la gasolina, es el Teramil Metil Éter (TAME), que no eleva tanto la volatilidad de la mezcla como ocurre con el MTBE.

Algunas de las propiedades de los éteres son: mejorar la calidad del octanaje, el no incremento de la volatilidad de la gasolina, no causan efectos adversos en el sistema de alimentación del combustible, no son higroscópicos por lo que pueden ser mezclados con la gasolina desde la refinería; la mezcla gasolina-éter puede ser transportada a través de ductos a diferencia de la mezcla gasolina-alcohol.

#### 4.6.1 ALCOHOLES

El etanol es el alcohol que utilizamos para limpiar las heridas y prevenir infecciones. Este alcohol fue utilizado por Henry Ford, cuando diseñó el primer modelo de automóvil y lo utilizó como combustible.

El etanol se obtiene de varias fuentes, entre ellas destacan la caña de azúcar, el maíz, papas, madera y cualquier otra sustancia que contenga azúcar. Lo que se hace es dejar que el azúcar de estos productos sea fermentado por levaduras obteniendo alcohol (etanol), un biocombustible atractivo para los autos. Se trata de un energético renovable, pues es posible, a través de la fotosíntesis, reciclar el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que resulta de la combustión en el motor.

Otra manera de obtener etanol es a partir del etano. El etano es un gas que surge de la tierra cuando extraemos petróleo o gas natural; este etano puede ser procesado por una planta petroquímica para obtener etanol.

Las características del etanol son:

- Líquido incoloro, con olor y completamente miscible con el agua.
- Volátil.
- Punto de ebullición  $81^\circ\text{C}$ .
- Los vapores son invisibles y más densos que el aire y forman con el aire mezclas explosivas.
- Cuidado con los recipientes vacíos que contengan residuos. El calentamiento del recipiente origina un aumento de la presión. ¡Peligro de estallido y explosión!
- El líquido y sus vapores producen irritación a los ojos, piel o vías respiratorias.
- Los vapores en concentraciones altas pueden originar náuseas

La combustión de los hidrocarburos en la gasolina se favorece con la mezcla de compuestos oxigenados, con lo cual se reducen las emisiones de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no quemados (HC).

El uso a gran escala de alcohol etílico como combustible alternativo para vehículos de combustión interna se inicia en Brasil con la crisis petrolera de 1973 y plantea una

interesante alternativa: resolver las deficiencias en energéticos provenientes del petróleo, con la disponibilidad de superficie agrícola, el etanol es una fuente renovable de energía, ya que una vez que utilizamos el etanol podemos volverlo a obtener ya que el maíz, la caña o cualquiera de las principales fuentes se puede volver a producir.

Para utilizar el etanol como combustible en motores de combustión interna puede hacerse de dos maneras; ya sea llenar todo el tanque (al 100%) con etanol, o bien, colocar 85% de etanol y lo que sobra de gasolina; a esta mezcla se le llama E85.

El motor de los automóviles que utilizan gasolina pueden funcionar con E85, así que no hay que comprar otro coche para poder utilizar combustibles alternativos.

El etanol al 100% da menos energía que la mezcla la E85, ya que el poco de gasolina que se encuentra en E85 también se quema, y la gasolina tiene más energía que el etanol. Hoy en día muchos países ya tienen en sus ciudades coches utilizando etanol como combustible.

Estudios más recientes, indican que el etanol posee la habilidad de mejorar el octano reemplazando con ello, a otros componentes de la gasolina que suelen ser dañinos para el medio ambiente.

El etanol presenta mejores ventajas en comparación con el metanol, mejora la tolerancia al agua y mejora la compatibilidad del sistema de combustible; el contenido de oxígeno es superior al metanol y su mayor ventaja es que ofrece, mucho menor toxicidad en comparación con el metanol.

Las desventajas del etanol son:

1. El etanol incrementa ligeramente la volatilidad del combustible, es decir tiene un efecto adverso, ya que al agregar oxigenados como el etanol en concentraciones mayores al 10%, la presión de vapor de la gasolina se incrementa en 1 psia aproximadamente, incrementando con ello la volatilidad de la misma, provocando con esto un aumento en las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera.
2. Las mezclas que exceden 10% volumen de etanol no son permitidas debido a que los costos del etanol son mucho mayores que la gasolina misma, por lo que la mezcla con tal especificación resultaría antieconómica. La adición de 10% volumen de etanol incrementa el octano research en 2.5 a 3.0 números de octano y la presión de vapor en alrededor de 1.0 psia. El oxígeno presente en una mezcla con etanol es de aproximadamente 3.5 % en peso.
3. Produce más ozono respecto a la gasolina pura; ya que una mayor cantidad de éste último incrementaría la producción de ozono en la atmósfera. No obstante, el etanol podría utilizarse al 100% siempre y cuando se adapte a los motores de los vehículos, un convertidor catalítico que evite la generación de óxidos de nitrógeno que luego se convierten en ozono con la radiación solar, sin embargo, se reduce drásticamente el monóxido de carbono así como el bióxido de carbono, que son los dos gases

contaminantes más perjudiciales para la salud, existentes en el ambiente. Con el etanol, estos gases disminuyen un 25%.

4. En los lugares donde se usan mezclas de etanol-gasolina, estas se elaboran en las terminales de distribución y no en los centros de producción, debido a que esto representaría un manejo independiente de gasolinas, así como líneas de producción separadas de las gasolinas sin etanol.

El etanol tiene dos alternativas como opción para usarse como combustible. Por sí mismo, como un componente más de la gasolina.

El metanol como aditivo en la gasolina, no ha tenido el éxito deseado, debido principalmente a que esta mezcla presenta separación de fases con pequeñas cantidades de agua, lo que provoca fallas severas en el motor. El metanol tiene una combustión excelente, posee buen octanaje, proporciona hasta un 20% más de potencia y genera un 90% menos de ozono. El principal problema que presenta es su tendencia a corroer los metales.

El metanol mezclado con gasolina, reduce las emisiones de monóxido de carbono (CO) y de los hidrocarburos (HC) presentes en el escape. Sin embargo aumenta las emisiones de aldehídos y cetonas, modificando la presión de vapor de la gasolina.

Las características del metanol son:

- Líquido incoloro, con olor, completamente miscible con el agua.
- Líquido muy inflamable. Punto de inflamación 4°C (crisol cerrado).
- Volátil.
- Punto de ebullición 65°C.
- Los vapores son invisibles y más densos que el aire y forman con el aire mezclas explosivas entre un 6% y un 36.5% en volumen de vapor de metanol.
- El metanol es tóxico tanto como líquido o como vapor. Puede ingresar al organismo por la nariz, la boca o la piel (especialmente por vía de cortes o lastimaduras) y es rápidamente absorbido por los fluidos del cuerpo.
- Ingestión: La ingestión directa produce la más rápida respuesta, siendo 50 a 100 ml usualmente una dosis mortal, mientras que 25 a 50 ml son frecuentemente mortales si el paciente no es tratado inmediatamente. La tolerancia individual varía ampliamente. Se deben tomar todas las precauciones para evitar que el metanol sea ingerido por error y debe prohibirse estrictamente el sifoneo con la boca.
- Inhalación: Altas concentraciones de vapores de metanol pueden producir envenenamiento agudo luego de breves exposiciones. Se considera que 200 ppm de vapor de metanol en volumen (0.25 mg/litro a 25°C y 1 atm) es el límite máximo permisible en la atmósfera para un trabajo de 8 horas diarias, 40 horas a la semana.
- Contacto con la piel: El efecto inmediato del metanol en la piel es la pérdida de la grasitud y resecaamiento de la misma, típicos de otros solventes. Sin embargo el metanol puede también ser absorbido por la piel y causar los efectos tóxicos y letales descritos anteriormente.
- Exposición a los ojos: Nuevamente los efectos inmediatos del metanol son similares a los de otros solventes, por lo que debe ser lavado rápidamente. Ya sea por

contacto directo, inhalado o ingerido, el metanol causa visión borrosa, una extrema sensibilidad a la luz (fotofobia) e inflamación (conjuntivitis). Exposiciones severas pueden destruir el nervio óptico, llevando a la ceguera y pueden causar lesiones oculares. Algunas veces los síntomas oculares pueden desaparecer inicialmente, pero luego retornar causando ceguera

El futuro del metanol se basa en su papel de materia prima para la elaboración de Metil Terbutil Éter.

#### 4.6.2 ÉTERES

El MTBE ha experimentado un excepcional incremento en los últimos 10 años, Ha sido ampliamente usado por las grandes compañías petroleras del mundo en algunas de sus gasolinas. El MTBE, esta presente a varios niveles en aproximadamente 20 a 25% de todas las gasolinas vendidas en los Estados Unidos. El nivel permitido de MTBE es de 15% volumen como máximo, sin embargo, el nivel usado comúnmente es de 6 a 8%.

A niveles máximos permitidos, el MTBE eleva el octano por arriba de 3.0 números de octano, ver tabla 4.3. no es sensible al agua como los alcoholes y no incrementa la volatilidad de la gasolina. Un 15% volumen de MTBE, en la mezcla contiene 2.7% peso de oxígeno. Este nivel de oxígeno resulta efectivo para la reducción de emisiones de CO.

Al ser un compuesto no higroscópico, la mezcla con gasolina no presenta separación de fases, lo contrario al metanol. El MTBE es soluble con la gasolina en cualquier proporción y no presenta problemas de descomposición en el almacenaje ya sea solo o con gasolina.

Cuando se quema la mezcla de gasolina con MTBE, ésta presenta un contenido bajo de HC, CO y NOx, en comparación con la gasolina sin MTBE. Con el uso de MTBE en la gasolina, el vehículo no presenta problemas en el carburador por ensuciamiento.

El Teramil Metil Eter (TAME): Es un compuesto que se utiliza como aditivo en la gasolina, el cual no afecta significativamente las propiedades de la mezcla, reduce la contaminación por emisión de elementos como plomo y CO; reduce la formación de peróxidos en periodos de almacenamiento largo con respecto a los formados en la gasolina sin este producto.

Fórmula molecular	$(CH_3)_3 CO CH_3$
Peso molecular	88 g/mol
Octano ( (R+M)/2)	109.5
Temperatura de ignición	-28 °C
Temperatura de ebullición	55.2 °C
% pureza	97.0
P.V.R. (Presión de Vapor Reid)	7.8 psi

TABLA 4.3. PROPIEDADES DEL MTBE

Recientemente, se ha iniciado el uso de TAME para elevar el octano y proveer oxígeno para cumplir con los requerimientos de combustibles oxigenados. El TAME en comparación con MTBE puede considerarse en general similares. El TAME es permitido en la gasolina a niveles máximos de 16.7% volumen, aunque en realidad pueda ser usado a niveles superiores. A máximo nivel permitido, el TAME incrementa el oxígeno por arriba de 3.0 números de octano y el nivel contenido de oxígeno es de 2.7% peso. El TAME reduce la presión de vapor de la gasolina cuando este se adiciona

Fórmula molecular	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO CH}_3$
Peso molecular	102 g/mol
Octano ((R+M)/2)	106.5
Temperatura de ignición	-20.0 °C
Temperatura de ebullición	86.3 °C
% pureza	99.0
P.V.R. (Presión de Vapor Reid)	3.2 psi

TABLA 4.4. PROPIEDADES DEL TAME

## 5.1 PRESIÓN DE VAPOR

Las características de una gasolina se definen para garantizar un manejo seguro del producto en las instalaciones de almacenamiento y distribución, así mismo para indicar la facilidad de uso en cualquier tipo de circunstancia dentro del motor del vehículo, esto es, arranque, puesta en operación y comportamiento en caliente.

Una de las características de la gasolina, más importante para el buen funcionamiento del motor es su volatilidad, la cual se mide como presión de vapor, conocida por sus siglas en Inglés o español identificadas como R.V.P. (Reid Vapor Pressure) o P.V.R. (Presión de Vapor Reid), esta mide la presión ejercida a una temperatura dada por el vapor formado sobre un volumen de líquido en un recipiente cerrado. Nos indica la cantidad de hidrocarburos de bajo punto de ebullición en el carburante.

Cuando el valor de la presión de vapor es alto la gasolina es muy volátil, que hace factible la formación de burbujas que impiden el paso de la gasolina. Por el contrario si el valor es bajo, se tendrán problemas en el arranque del motor.

La volatilidad es una característica sumamente importante de la gasolina; algunos de sus efectos en el funcionamiento del vehículo, se muestra en la tabla 5.1.

La presión de vapor se determina principalmente por el contenido de hidrocarburos ligeros presentes en la gasolina, los cuales favorecen el arranque del motor en frío. Los hidrocarburos ligeros, principalmente butanos, mejoran la capacidad antidetonante de la

<b>VOLATILIDAD MUY BAJA</b>	<b>VOLATILIDAD MUY ALTA</b>
Mal arranque en clima frío	Altas emisiones por evaporación
Malfuncionamiento en clima calurosos	Problemas de manejabilidad en clima caluroso, obstrucción del vapor
Mala manejabilidad en temporada invernal Incremento de deposito en: Inyectores Cámara de combustión Bujías	Deterioro de la economía del combustible.
Inadecuada distribución del combustible en el carburador.	

TABLA 5.1 EFECTOS DE LA VOLATILIDAD.

gasolina, por lo que existe cierta resistencia a su disminución debido al alto costo que representa restablecer el octano que proporcionan tales hidrocarburos.

El efecto adverso de estos hidrocarburos ligeros se debe a su volatilidad, ya que en presencia de luz solar se combinan con los óxidos de nitrógeno para formar ozono, el cual tiene efectos nocivos en el sistema respiratorio. Las emisiones de los compuestos orgánicos volátiles de los vehículos automotores, contribuyen de un tercio a un medio del valor de precursores de ozono en la atmósfera.

Las pérdidas por evaporación, ocurren durante el transporte, transferencia y llenado de los depósitos en la gasolinera, así como del vehículo. Este hecho deriva la importancia de la reducción en la presión de vapor de las gasolinas. Actualmente en el país, la presión de vapor de las gasolinas no excede el valor de 9.5 psi. en todo el año.

La relación entre la volatilidad y el comportamiento del motor, se relaciona con grupos de hidrocarburos que se encuentran en distintas partes de la escala de temperatura de ebullición de la gasolina, lo que significa que se llega a un termino medio para obtener un equilibrio a través de la escala para que la gasolina tenga los límites de volatilidad específica.

La gasolina que no es suficientemente volátil, resulta con un pobre arranque en clima frío y una mala manejabilidad, así como de una inadecuada distribución del combustible puede contribuir también al incremento de depósitos en la cámara de combustión y en las bujías.

La gasolina con alta volatilidad vaporiza muy rápidamente y el combustible puede ebullicir con facilidad en la bomba, líneas y carburador a elevadas temperaturas de operación. Si se llega a formar una gran cantidad de vapor, éste puede ocasionar un decremento en el flujo de combustible al motor, dando por resultado vapor atrapado, lo que conduce a la pérdida de potencia, operación brusca del motor y un paro incompleto. Si la gasolina se calienta demasiado, los hidrocarburos ligeros hierven muy rápidamente y forman bolsas de vapor en el sistema del combustible. El rendimiento económico puede deteriorarse y las emisiones incrementarse.

## 5.2 NÚMERO DE OCTANO EN LA GASOLINA

La calidad antidetonante de una gasolina, se expresa normalmente en términos de número de octano es decir que el Octano o número de octano es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

En los métodos usados para determinar la calidad antidetonante, se compara la gasolina a probar con mezclas de hidrocarburos puros. Para esta determinación se emplean dos métodos que usan la misma maquina básica y sólo se diferencian en las condiciones en que se opera dicha maquina, uno es el método de investigación que se conoce por sus siglas en ingles RON (Research Octane Number) y el método Motor conocido como MON (Motor Octane Number). El primero mide la capacidad de evitar el ruido o golpeteo producido por la gasolina, comparándolo contra un combustible de referencia. Ambos métodos usan la misma máquina básica y sólo difieren en las condiciones en que se opera dicha máquina, ver tabla 5.2.

Una mezcla de n-Heptano para producir el ruido o golpeteo de la gasolina en evaluación. El Isooctano (2,2,4 trimetil pentano) tiene un número de octano igual a 100.

Como punto cero en la escala de número de octano, se toma la habilidad a resistir la detonación durante la combustión del heptano normal, y como punto de 100 la del isooctano (2,2,4 trimetil pentano).

CONDICIONES DE LA MAQUINA	METODO	
	RESEARCH	MOTOR
Velocidad rpm	600	900
T en °F de la mezcla	No se controla	300
T en °F entrada del aire	125	300
Relación de compresión	Para máximo golpeteo	Para máximo golpeteo

TABLA 5.2 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE OCTANO.

Las gasolinas, son evaluadas comúnmente basándose en el índice antigolpeteo (antiknock), como medida de la calidad del octano. El índice antigolpeteo, es una medida de la habilidad de los combustibles a resistir el golpeteo del motor. El índice antigolpeteo del motor, es el promedio del numero de octano Research (RON) y el número de octano Motor (MON) ó expresado como  $(RON + MON) / 2$ .

El funcionamiento óptimo y económico del combustible, se consigue cuando el índice antigolpeteo del combustible es adecuado para el motor. El RON y MON de los combustibles, son las medidas para la evaluación en el laboratorio de métodos de prueba. Los resultados de estas pruebas, pueden ser una aproximación del funcionamiento en camino.

El funcionamiento antigolpeteo de un combustible en algunos vehículos, puede representarse por el RON, mientras que en otros puede ser mejor expresado por el MON. Estudios extensos indican que en el balance, el funcionamiento antigolpeteo de la gasolina es mejor relacionarlo al promedio de los números de octano RON y MON, mediante la relación  $(R + M) / 2$ . Esta relación es continuamente revisada para predecir el funcionamiento de la gasolina en automóviles nuevos.

El RON de un combustible, es típicamente de 8 a 10 números mayor que el MON. Por ejemplo, una gasolina típica con 87 octanos, tiene un MON de 82 y un RON de 92.

El golpeteo de un motor, depende grandemente de la calidad del octano del combustible y del requerimiento de números de octano (ONR) del motor. El requerimiento de número de octano es afectado por diversos factores, como son el diseño del motor y las condiciones de uso. Algunos de estos factores se muestran en la tabla 5.3

FACTOR DE OPERACIÓN Y DISEÑO	EN CONDICIONES DE USO
Razón de compresión	Presión barométrica/ altitud
Relación de aire combustible	Temperatura
Temperatura de combustión	Humedad
Diseño de la cámara de combustión	Depósito en la cámara de combustión

TABLA 5.3 FACTORES QUE AFECTAN LOS REQUERIMIENTOS DEL NÚMERO DE OCTANO.

Por experiencia, los motores incrementan los requerimientos de número de octano cuando el tiempo de ignición avanza, la relación aire-combustible afecta el requerimiento del



número de octano cuando tal relación alcanza aproximadamente 14.7:1 de aire-combustible respectivamente. La temperatura de combustión es otro factor ya que al tener una temperatura de combustión elevada se incrementa el requerimiento de número de octano. El diseño de la cámara de combustión, afecta los requerimientos de octano sin embargo, el efecto de los varios diseños fácil de predecir. En general, es toda una turbulencia el uso de una gran relación de compresión. La relación de compresión, es en si misma, uno de los factores determinantes en el requerimiento de número de octano.

Así mismo, los factores climáticos y atmosféricos tienen influencia sobre los requerimientos de número de octano, incrementos en la presión o temperatura. Los incrementos en la humedad requieren una adición baja de octano. Los requerimientos de octano decrecen a grandes altitudes, debido a la disminución de la presión.

El método Motor, se opera a una velocidad algo más alta que el método Research y a una temperatura de la mezcla considerablemente alta; se trata de un método más severo y la mayoría de las gasolinas dan números de octano bajos por éste que por el Research. Por ejemplo, una gasolina puede dar un número de octano Research de 98 y Motor de 88, esta diferencia de 10 números de octanos se conoce como sensibilidad del combustible.

Si dos combustibles tienen el mismo número de octano Motor, el que tenga el número de octano Research mayor, normalmente dará mejor comportamiento en carretera. Así pues, si dos gasolinas tienen el mismo número de octano Research la menos sensible será la mejor.

Los hidrocarburos que constituyen una gasolina son: Parafina, Olefinas, Naftenos y Aromáticos. En la tabla 5.4 se dan los números de octanos de algunos hidrocarburos de cada tipo.

<b>HIDROCARBUROS</b>	<b>RESEARCH</b> (número de octano teórico)	<b>MOTOR</b> (número de octano carretera) (real)
<b>PARAFINAS NORMALES</b>		
Pentano	61.7	61.9
Hexano	24.8	26.0
Heptano	0.0	0.0
Octano	-19.0	-15.0
Nonano	-17.0	-20.0
<b>ISOPARAFINAS</b>		
2 metil butano (isopentano)	92.3	90.3
2 metil hexano (isoheptano)	42.4	46.4
2 metil heptano (isooctano)	21.7	23.8
<b>OLEFINAS</b>		
1 penteno	90.9	72.1
1 octeno	28.7	34.7
3 octeno	72.5	68.1
4 metil 1 penteno	25.7	80.9
<b>AROMÁTICOS</b>		
Benceno		114.8
Tolueno	120.1	103.5
p-xileno	146.0	127.0
m-xileno	145.0	124.0
o-xileno	120.0	103.0

TABLA 5.4 NÚMEROS DE OCTANO DE HIDROCARBUROS PUROS.

En general, las Parafinas son las que dan más detonación. El heptano normal es el punto cero en la escala de número de octano. El hexano normal es ligeramente mejor y el octano normal esta debajo de cero.

Las Isoparafinas tienen números de octanos más altos que las parafinas normales. El número de octano se incrementa, al aumentar el número de ramificaciones en la cadena de un hidrocarburo. Así, el iso-octano que nos da el 100 de la escala de número de octanos tiene tres ramificaciones; químicamente es el 2,2,4 trimetil pentano.

Las Olefinas tienen números de octano marcadamente más altos que las correspondientes Parafinas. Las Olefinas, sin embargo, tienen una alta sensibilidad.

Los Naftenos, son mejores que las Parafinas, pero raramente muestran realmente números de octano altos. Su sensibilidad es relativamente baja.

Los Aromáticos, son de altos números de octano y alta sensibilidad.

### 5.3 ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN

Uno de los requerimientos para el adecuado funcionamiento de una gasolina es que al evaporarse lo haga limpiamente a los hidrocarburos, particularmente durante el almacenaje y manejo de la gasolina, oxidándolos y formando un material gomoso que usualmente permanece disuelto, pero puede dejar residuo pegajoso cuando la gasolina se evapora.

La inestabilidad de una gasolina se debe principalmente a que contiene hidrocarburos “activos”. Estos pueden ser olefinas o parafinas que contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbón terciario.

Como cualquier otra reacción química, la formación de gomas depende del tiempo y de la temperatura.

En algunos casos, parte de las gomas se depositan en forma de precipitado floculento cuando la gasolina permanece largo tiempo en almacenamiento. La cantidad de gomas formadas durante el almacenamiento, depende también de la naturaleza de la gasolina así como de otros factores tales como: composición, acceso de aire, luz, presencia de ciertos metales, etc.

Las gasolinas directas, no tienden a la formación de gomas y son sumamente estables durante el almacenamiento ya que carecen de compuestos olefínicos. Sin embargo, es en las gasolinas desintegradas, donde se presenta el problema de la goma.

En pruebas efectuadas en motores de combustión con gasolinas de diversas características, se demuestra en forma evidente que las gomas contenidas en las gasolinas antes de la combustión son las que ocasionan los depósitos que obstruyen las líneas y pegan las válvulas, principalmente las de admisión.

La estabilidad de una gasolina, se considera generalmente como el período de almacenamiento antes de que se formen cantidades considerables de los productos en

deterioro, tales como la goma y los peróxidos. La goma, como ya se mencionó, forma depósitos en el sistema del motor, mientras que los peróxidos provocan disminución en el índice de octano de la gasolina.

#### **5.4 CORROSIÓN**

La corrosión, no sólo es un problema debido al daño que ocasiona a equipos, sino debido a que también disuelve los metales tales como el cobre, que puede catalizar la reacción de oxidación y provocar una formación excesiva de depósitos. Además, los productos de la corrosión, puede bloquear los filtros y orificios del sistema de combustible del vehículo y aumentar el porcentaje del desgaste. Para establecer la capacidad corrosiva de la gasolina se determina su contenido de azufre y la corrosión a la lamina de cobre, en el caso del azufre tiene dos objetos: el primero es establecer el aporte de emisiones de bióxido de azufre producto de la combustión del energético y el segundo es medir su corrosión hacia las partes del motor y escape, originada esta por la combinación del bióxido de azufre con la humedad del aire usado para la combustión para formar ácido sulfuroso y sulfúrico.

Adicionalmente, la corrosión se verifica a través de la determinación de la corrosión a la lámina de cobre, ésta mide los elementos presentes en el combustible, que en exceso origina la formación de depósitos en la cámara de combustión y provocan ataques a diversas partes del motor.

La extensión de la corrosión, es una función del contenido de agua de una gasolina, ya sea debido a la presencia de oxigenados, que exista un nivel y tipo de compuestos de azufre o bien que estén presentes inhibidores de corrosión.

## 6.1 PROCESO DE OBTENCIÓN DE NAFTA.

Los Naftenos se encuentran en las gasolinas de destilación directa y de otras unidades por lo que el proceso de Reformación inicia con la alimentación de crudo a las plantas primarias, del cual se obtiene gas húmedo, gasolina despuntada, gasolina primaria, nafta pesada, querosina, gasóleo ligero primario, gasóleo pesado primario y residuo primario. El residuo primario es enviado a la planta de alto vacío donde es obtenido gasóleo ligero de alto vacío, gasóleo pesado de alto vacío y residuo de vacío.

La gasolina despuntada es enviada a la planta estabilizadora de gasolina, obteniendo gasolina estabilizada.

La nafta pesada, querosina y GOLP (Gasóleo ligero primario) producto de la planta primaria son enviados a la hidrosulfuradora de destilados de intermedios obteniéndose como producto turbosina, gasolina pesada y diesel; el gasóleo pesado de vacío y el gasóleo pesado primario son alimentados a la planta catalítica, obteniéndose gasolina y otros compuestos.

La gasolina primaria obtenida de la planta primaria contiene alrededor de 800 partes por millón en peso de azufre, esta gasolina sólo alcanza un número de octano de más o menos 57, para alcanzar las especificaciones de octano, la gasolina primaria se envía a la planta Hidrosulfuradora de Naftas, la cual permite la remoción de azufre hasta dejar en la gasolina únicamente alrededor de 0.1 partes por millón de azufre. En estas condiciones, la gasolina está adecuada para pasar a la planta Reformadora.

Para llevar a cabo la reformación de la gasolina, es necesario elevar su temperatura por calentadores hasta 548°C (temperatura de reacción). Las reacciones de reformación que tienen lugar en los reactores son endotérmicas, hasta alcanzar las especificaciones del producto de 100 Octanos, este sistema está formado por tres reactores.

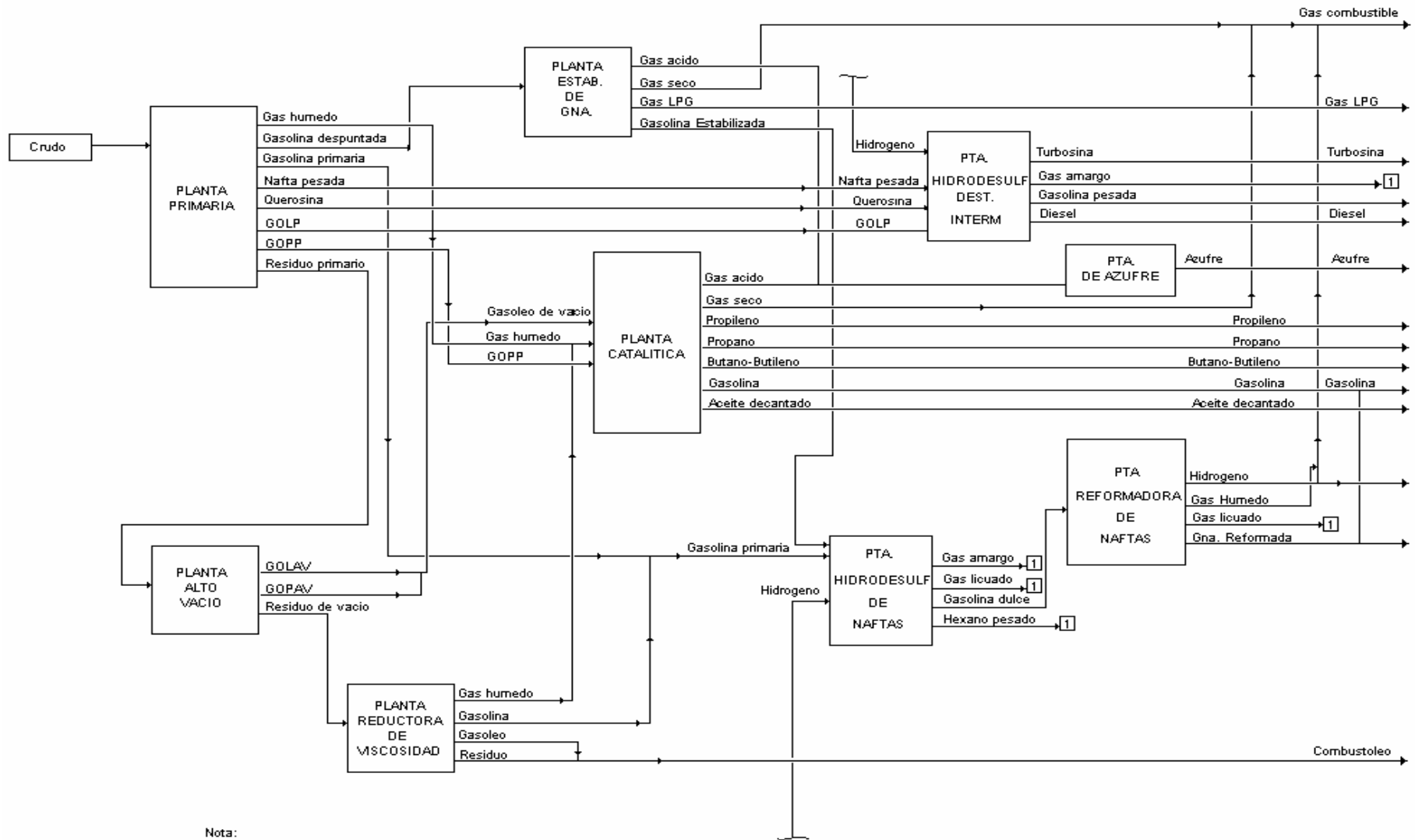
El residuo de vacío proveniente de la Planta de alto vacío, se envía a la planta reductora de viscosidad, su producto formado por gasóleo y residuo se usan para la preparación de combustóleo y la gasolina obtenida de esta planta es incorporada a la línea de gasolina primaria para su tratamiento en la Planta Hidrosulfuradora de Naftas, ver figura 6.1.

## 6.2 QUÍMICA DEL PROCESO DE REFORMACIÓN.

El propósito del proceso de reformación es producir aromáticos a partir de los naftenos y parafinas, para el uso automotriz (debido a sus octanos muy altos) o como una fuente de compuestos aromáticos específicos. En aplicaciones para combustibles de motores, la nafta de alimentación contiene generalmente un rango amplio de hidrocarburos que van desde  $C_6$  al  $C_{11}$  y aumenta al máximo la cantidad de gasolina producida a partir del crudo. En aplicaciones para aromáticos, la nafta de alimentación contiene generalmente un rango más selecto de hidrocarburos, que sirve como fuente para producir los aromáticos deseados.

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de reformación son principalmente endotérmicas (requieren entrada de calor) y deben ocurrir a temperaturas elevadas.

**FIGURA 6.1 ESQUEMA DE PRODUCCION DE GASOLINA REFORMADA**



Las reacciones se encuentran en una atmósfera de hidrógeno para obtener una óptima vida del catalizador y un óptimo rendimiento de productos. Si las condiciones son desfavorables, el rendimiento de productos y la vida de catalizador serán pobres. Para cualquier aplicación la química de la nafta básicamente es idéntica. Sin embargo, para el proceso de los aromáticos, en la mayoría de los casos, se da énfasis a reacciones de los hidrocarburos  $C_6$  y  $C_7$  que son más lentas y más difíciles de promover.

Las naftas que provienen de varios tipos de crudos, varían grandemente en su “facilidad para reformarse”, esto está principalmente determinado por los tipos de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos) contenidos en la nafta. Los hidrocarburos aromáticos atraviesan la unidad de reformación esencialmente sin ningún cambio. La mayoría de los naftenos reaccionan rápidamente a aromáticos. Ésta es la reacción básica de reformación.

Las parafinas son los compuestos más difíciles de convertir. Cuando se trabaja a una severidad baja, sólo una cantidad pequeña de parafinas se convierten en aromáticos y cuando se trabaja a severidad alta, la conversión de parafina es mayor, pero todavía es baja.

Las principales etapas de un proceso de Reformación tienden a variar de acuerdo a las condiciones del proceso, inversión del capital, estructura del rendimiento deseado y costo de operación, para esto deben de intervenir las siguientes características:

- (1) La carga debe ser apropiadamente hidrotratada para bajar el contenido de azufre y de nitrógeno por debajo de 0.5 ppm en peso, saturar todas las olefinas y quitar metales, halógenos y oxígeno.
- (2) La sección de precalentamiento incluye el cambiador de calor de carga combinada y el calentador de carga. Su función es elevar la temperatura de la carga más el hidrógeno de recirculación a la temperatura de reacción (  $549^{\circ}\text{C}$  ).
- (3) La sección del reactor consiste en los reactores que contienen el catalizador de reformación. En los reactores, las reacciones químicas ocurren en la presencia del catalizador de reformación que convierte la carga en los productos. La función de los reactores es optimizar el uso del catalizador y producir los óptimos rendimientos de productos.
- (4) La sección de recalentamiento consiste en los intercalentadores localizados entre los reactores. En los reactores, las reacciones químicas que ocurren son principalmente endotérmicas, por lo que la temperatura de la salida de cada reactor es menor que la temperatura de la entrada. La función de los intercalentadores es la de levantar la temperatura del efluente de cada reactor otra vez a la temperatura de reacción para entrar al siguiente reactor.
- (5) La sección de debutanización consiste en una columna de destilación que fracciona el líquido de la sección de separación de gas / líquido en las corrientes de productos deseados.

### 6.3 PROCESO DE REFORMACIÓN.

El proceso más simple para la reformación de nafta, consiste en una carga de nafta, hidrogeno (para la atmósfera hidrogenada), una fuente de calor (para la temperatura elevada y el calor endotermico de la reacción), un tanque para la reacción y algún aparato para separar el producto. Para que esta configuración básica funcionara de una manera económica, se tuvieron que hacer varios cambios a la figura 6.2.

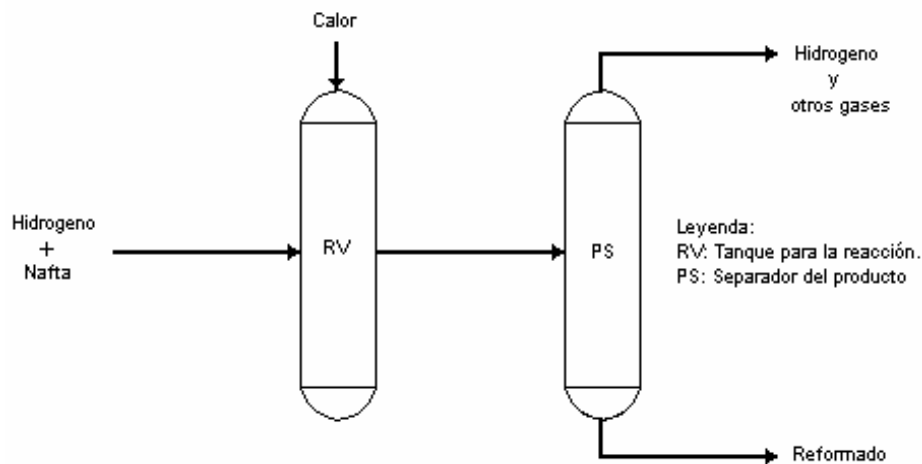


FIGURA 6.2 REQUERIMIENTOS BÁSICOS PARA EL PROCESO DE REFORMACIÓN.

El resultado del cambio, es un esquema de flujo típico, comercial, como se muestra en la figura 6.3. los cambios son:

- 1) Tener un sistema de enfriamiento y de separación de los productos del reactor para que el hidrógeno pueda separarse y pueda ser recirculado por un compresor.
- 2) Un cambiador de calor del efluente combinado de carga - reactor para recuperar el calor de los productos de la reacción.
- 3) La alimentación de calor y las cámaras de la reacción están separadas para utilizar al máximo el catalizador en relación con la temperatura de la reacción.
- 4) La estabilidad del producto para eliminar los productos ligeros desintegrados del producto concentrado de gasolina o aromáticos.

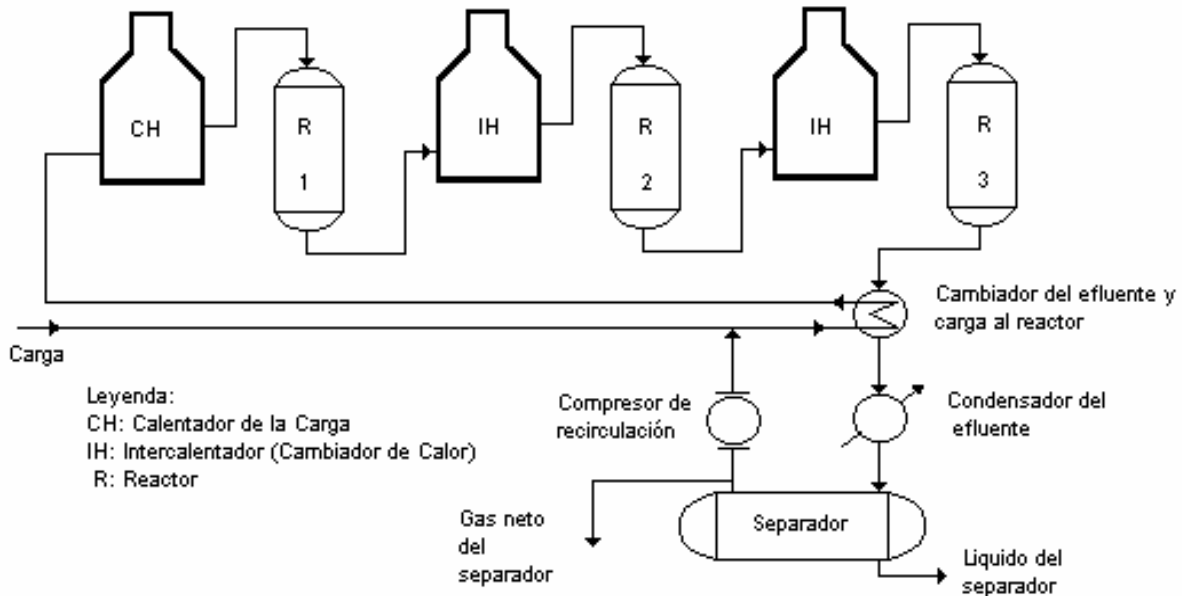


FIGURA 6.3

Uno de los cambios principales del esquema de reformación, fue la introducción de una regeneración catalítica continua o CCR. Por el lado de los hidrocarburos del flujo del proceso no tuvo grandes cambios (ver figura 6.4); el flujo del proceso todavía pasa a través de los reactores de la misma manera, aun cuando algunos o todos los reactores están encimados uno sobre el otro.

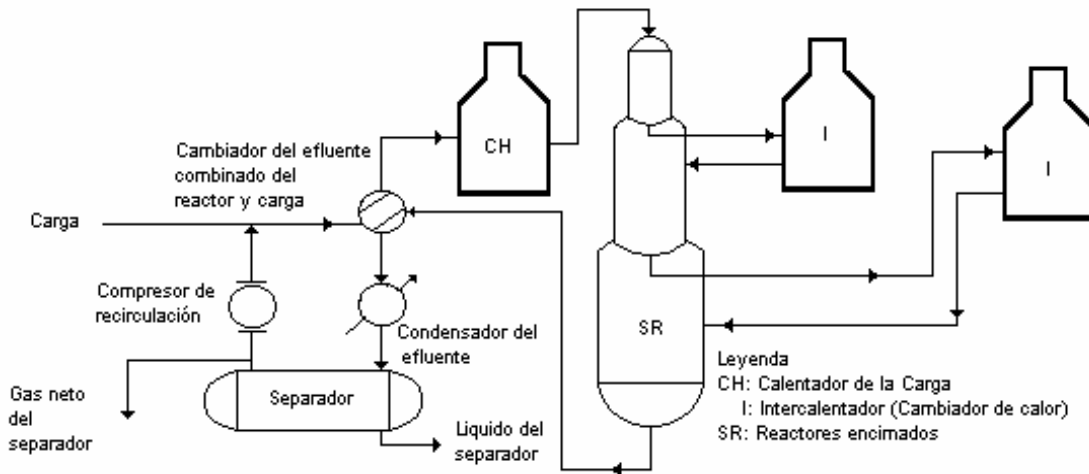


FIGURA 6.4 REFORMACIÓN CON REGENERACION CATALÍTICA CONTINUA.

El proceso de Reformación inicia con la carga de nafta proveniente de la planta Hidrodesulfuradora de Nafta (Ver diagrama de flujo del proceso Figura 6.5.), la cual es acumulada en el tanque FA-1, esta nafta es enviada a los calentadores BA-1/2/3 por la bomba GA-1A/B, previo calentamiento por la corriente proveniente del reactor tres a través del Intercambiador de calor EA-2, la corriente es calentada a temperatura de reacción



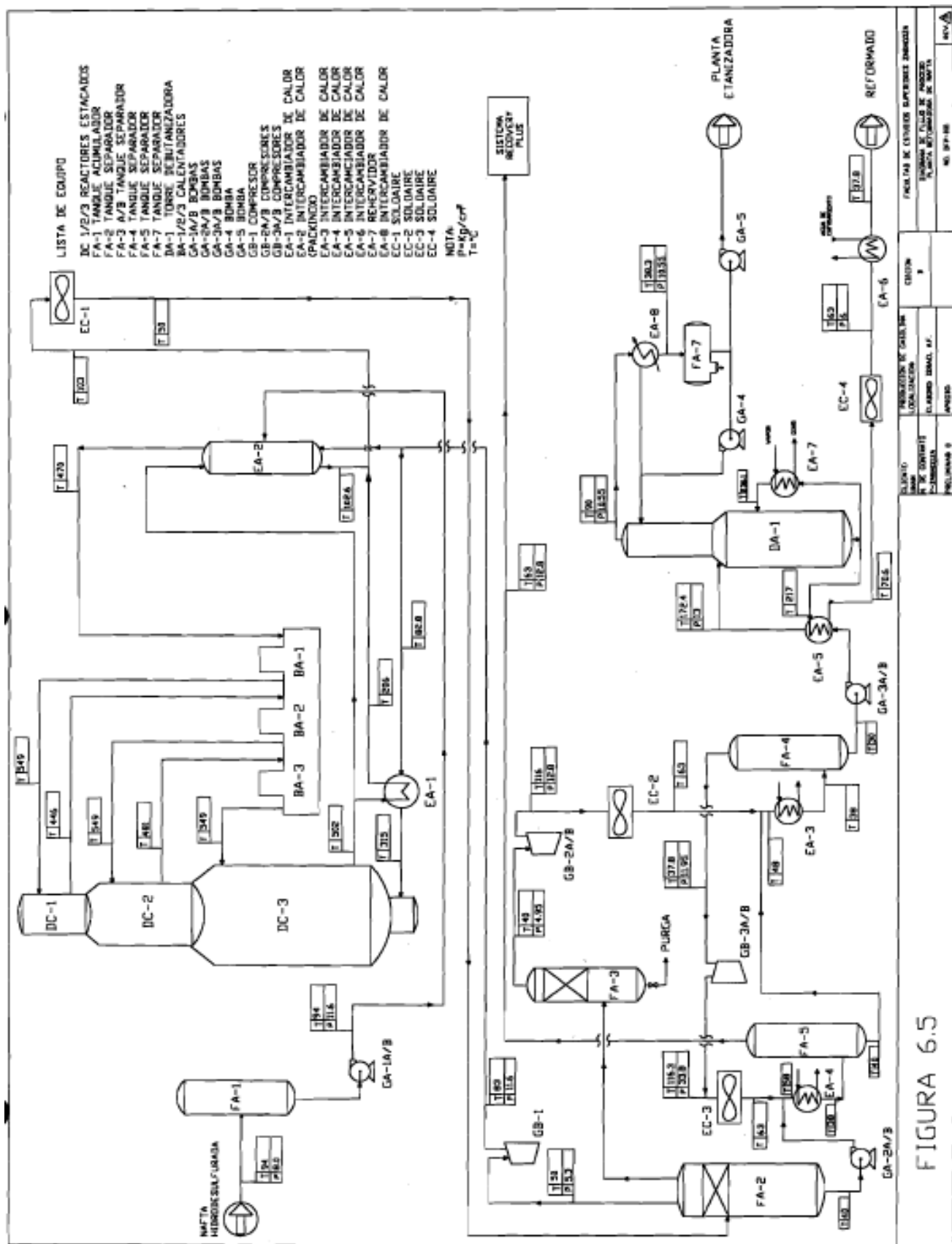


FIGURA 6.5

PROYECTO	INDUSTRIAS DE CALDERAS	CENTRO	FACILIDAD DE CERVIZOS SUPERFIERRES EMERSON
CLIENTE	INDUSTRIAS DE CALDERAS	LOCALIZACION	INDUSTRIAS DE CALDERAS
ELABORADO POR	INGENIERO QUIMICO	ELABORADO TECNICAL. N.º	PLANTA ETANIZADORA DE NAFTA
REVISADO POR	INGENIERO QUIMICO	FECHA	NO. 07-88

549°C y enviada al Reactor número uno DC-1, las reacciones de reformación que tienen lugar en los reactores son endotérmicas. En orden de alcanzar las especificaciones del producto de 100 octanos, se cuenta con tres reactores conteniendo platino como metal activo; la razón por la cual es necesario pasar por los tres reactores DC-1/2/3, es que en cada reactor se llevan a cabo diferentes reacciones químicas que transforman diferentes familias de hidrocarburos, además de que después de cada reactor, es necesario volver a elevar la temperatura de la corriente en virtud de que las reacciones son endotérmicas, es decir, que la corriente se enfría al paso por cada uno de estos.

El producto resultante del reactor tres es enfriado con el soloaire EC-1 a una temperatura de 50°C y es enviado a un tanque separador FA-2 donde la corriente del domo que es gas se divide en dos líneas, una corriente es enviada por el compresor GB-1 al intercambiador de calor EA-2 y la otra corriente es enviada al tanque separador FA-3 para eliminar impurezas, la corriente que sale del domo de este tanque pasa por el compresor GB-2A/B y enfriada por el soloaire EC-2 a una temperatura de 63°C, esta corriente es enviada al tanque FA-4.

La corriente del fondo del tanque FA-2 pasa por la bomba GA-2A/B y enviada al intercambiador EA-4 para pasar al tanque separador FA-5 en el cual la corriente del domo que es gas puro es enviado al Sistema Recovery Plus para ser almacenado y utilizarse en otros procesos. La corriente del fondo se une con la corriente proveniente del tanque FA-3 para ser enfriadas por el intercambiador de calor EA-3 y pasar al tanque FA-4, la corriente del domo de este tanque es enviada por el compresor GB-3A/B al soloaire EC-3, con una temperatura de 63°C se une a la corriente del fondo del tanque FA-2.

La corriente del fondo del tanque FA-4 es enviada por la bomba GA-3A/B a precalentamiento al intercambiador de calor EA-5 para pasar a la torre debutanizadora DA-1, el gas proveniente del domo de la Torre debutanizadora es enfriado por el intercambiador de calor EA-8 y enviado a un separador FA-7 donde parte de la corriente es recirculada a la debutanizadora por la bomba GA-4 y otra es enviada a la Planta Etanizadora por la bomba GA-5, para la obtención de Butano y Propano como producto.

La corriente saliente del fondo de la torre debutanizadora se divide en dos líneas, una corriente es enviada al rehervidor EA-7 y recirculada a la torre debutanizadora, la otra corriente es utilizada para precalentar la corriente del tanque FA-4 y enviada para su enfriamiento por el solo aire EC-4 y por el intercambiador de calor EA-6 a una temperatura de 37.8°C, esta corriente es Reformado como producto. Ver tabla 6.1 especificaciones del producto.

	REQUERIMIENTO
RON	98 min
MON	83 min
AROMATICOS % VOL	45 max
BENCENO % VOL	2.0 max
RVP,PSI	6.5 min/ 9.5 max

TABLA 6.1 ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO

#### 6.4 REACCIONES DE REFORMACIÓN.

Las reacciones que se mencionan a continuación, tienen lugar en el proceso de reformación:

**a) Deshidrogenación de naftenos**

El paso final en la formación de un aromático a partir de un nafteno (ya sea de un ciclohexano o de un ciclopentano) es la deshidrogenación de un ciclohexano; la reacción de un ciclohexano al correspondiente aromático es sumamente rápida y esencialmente cuantitativa. Los naftenos son obviamente los componentes de la alimentación más deseables porque la reacción de hidrogenación es fácil de promover y produce hidrógeno como subproducto, además de los hidrocarburos aromáticos. Esta reacción es endotérmica y es promovida por la función metal del catalizador, y favorecida por la temperatura de la reacción y por la baja presión.

**b) Isomerización de naftenos y parafinas**

1) La isomerización de un ciclopentano a un ciclohexano, debe ocurrir como el primer paso para la conversión del ciclopentano a un aromático. Esta isomerización involucra reestructuración del anillo; la probabilidad de que el anillo se abra para formar una parafina es bastante alta. Por lo que la reacción de alkilciclopentanos a ciclohexanos no es 100% selectiva. La reacción es fuertemente dependiente de las condiciones del proceso.

2) La isomerización de parafinas, mostrada en figura 6.6, ocurre rápidamente en los procesos de reformación comerciales pero operando en temperaturas típicas, el equilibrio termodinámico no está a favor de lo más deseable: los isómeros ramificados (octano más alto).

En aplicaciones para gasolinas automotrices, esta reacción hace una contribución a la mejora del octano con las reacciones de isomerización, resultado de las reacciones intermedias con el ion carbonio. Estas reacciones son promovidas por la función ácida y dependen muy poco de la presión de trabajo.

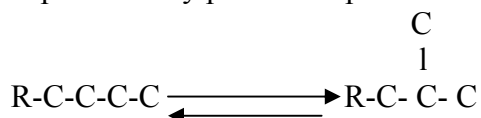


FIGURA 6.6

En la tabla 6.2 se resume las condiciones que promueven las reacciones que tienen lugar en el proceso de reformación.

REACCIÓN	PROMOVIDO POR		
	CATALIZADOR	TEMPERATURA	PRESION
Dehidrogenación de naftenos	Metálica	Alta	Baja
Isomerización de naftenos	Acida	Baja	-
Isomerización de parafinas	Acida	Baja	-

TABLA 6.2 REACCIONES DE REFORMACIÓN

## 6.5 FUNCIÓN DUAL DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

Las reacciones que presenta el Proceso de Reformación son catalizadas por la función ácido, mientras que otras son promovidas por una función metálica. Por lo cual es necesario que un catalizador de reformación tenga un equilibrio apropiado entre el metal y la función ácida. Esto es importante para aumentar al máximo las reacciones de deshidrogenación y de Isomerización de naftenos y parafinas. Este equilibrio es mantenido por el control apropiado de la relación  $H_2O/Cl$  durante un ciclo de catalizador de semi-regeneración y una técnica de regeneración apropiada.

La importancia del control agua / cloro, puede ser ilustrada imaginando la superficie del catalizador como una pelota con los átomos de aluminio y de oxígeno unidos por palillos en una distribución regular, sobre los cuales están distribuidos al azar los átomos de hidrógeno y los grupos hidroxilo. En la fase vapor, el HCl y  $H_2O$  están en equilibrio con los grupos hidroxilo y cloruro de la superficie. Si se tiene demasiada humedad en la fase vapor, forzará a llevarse los cloruros de la superficie dejando un catalizador subclorado. Mientras que si hay demasiado cloruro en la fase vapor, se tendrá el efecto inverso. Por consiguiente, el control apropiado de la relación agua-cloro, es crucial para mantener un sitio ácido activo.

Por otro lado, los sitios de metal y los sitios ácido son dramáticamente afectados durante la regeneración del catalizador. Usando el modelo de la pelota y los palillos, uno puede imaginar una especie de cloro- platino adherido a la superficie a través de un átomo de oxígeno o de aluminio. Nadie está bastante seguro del mecanismo de fijación pero la presencia de cloruros en una atmósfera oxidante es fundamental en la redispersión del platino sobre la superficie. La temperatura también afecta la movilidad de platino y la retención de cloruro.

El cuadro clásico de un catalizador de función dual involucra dos sitios separados y distintos, con la migración de las moléculas de reacción de un sitio a otro. El pensamiento actual se inclina hacia un cuadro modificado en que un solo sitio o un complejo simple, es el responsable de toda la secuencia de la reacción. Debe señalarse que solo es un concepto y no que no es apoyado por evidencia inequívoca. Es sabido, que el método de preparación del catalizador afecta la actividad al menos en la misma magnitud que el nivel absoluto de los ingredientes activos, indicando que un arreglo específico es crítico. Además, ya que las velocidades de las reacciones en un moderno catalizador de reformación son altas, uno debe cuestionar las limitaciones a la transferencia de masa a que estarían involucradas en la migración entre los sitios separados.

El concepto de un solo sitio complejo no afecta la naturaleza dual-funcional inata de un catalizador de reformación. La superficie debe poseer ambos caracteres ácido y metálico. El carácter ácido es principalmente responsable de la formación de iones carbonio ya sea por la extracción de iones hidruro, o por la adición de protones a enlaces de doble ligadura. Los iones carbonio son pues, los intermediarios en tales reacciones como isomerización e hidrocracking. La función metal es responsable de la extracción, de hidrógeno de los hidrocarburos, la separación de las moléculas de hidrógeno, y la subsecuente adición de átomos de hidrógeno a especies insaturadas. La combinación de estas dos funciones en un solo sitio complejo permite que ocurran estas reacciones en un modelo convenido.

## 6.6 VENENO PARA EL CATALIZADOR

Las sustancias o elementos que son contaminantes a los catalizadores bimetalitos de reformación, son considerados como venenos para estos, los cuales presentan las siguientes características:

- 1.- Máximo nivel permitido de contaminante.
- 2.- Síntomas del proceso.
- 3.- Posibles fuentes de contaminación.
- 4.- Problemas mecánicos consecuentes.

Estos problemas pueden ser presentados cuando la carga presenta contaminantes que afectan directamente al catalizador, los problemas son resueltos al aplicar acciones correctivas para resolver estos problemas. En caso de que el contaminante sea azufre o nitrógeno, se recomienda operar a la menor severidad posible y no a los niveles máximos permisibles.

Las características que se pueden presentar de acuerdo a los contaminantes de la carga son los siguientes:

### a) Azufre

*Máxima concentración permitida.*

La máxima concentración en la nafta de carga es de 0.5 ppm en peso.

*Síntomas del proceso.*

La contaminación de las plantas reformadoras con el azufre resulta ser una pérdida de actividad del platino. Esto significa que se incrementarán las reacciones de hidrocracking (catalizadas por ácido). En lo que respecta a las reacciones de deshidrogenación y de hidrociclización (catalizadas por metal) resultan los siguientes efectos:

- (1) Disminución en la producción del hidrógeno
- (2) Disminución en la pureza del gas de recirculación
- (3) Aumento del hidrocracking (alta producción de C<sub>3</sub> Y C<sub>4</sub>)
- (4) Disminución de la  $\Delta t$  del reactor
- (5) Disminución de la actividad del catalizador
- (6) Aumento del depósito de carbón

Los datos demuestran que a niveles de 10 ppm de H<sub>2</sub>S en el gas de recirculación, corresponden a 2-3 ppm de azufre en la carga. Una reformadora refleja los siguientes cambios:

Una pérdida de actividad de 8 a 11 °C.

Un incremento en la velocidad de depósito de carbón del 50%

*Respuesta operacional sugerida.*

El daño al catalizador se minimizará manteniendo las temperaturas del reactor tan bajas como sea posible (no se necesita que sean a bajo de 482 °C. Sí la temperatura del reactor es incrementada para compensar la disminución de octano cuando el azufre este presente en él

gas de recirculación, se acelerará el depósito de carbón.

Deberá hacerse cualquier cosa que conduzca a la eliminación del azufre en la carga. Una vez que el azufre en la carga ha sido restaurado, el azufre del catalizador poco a poco se disolverá.

Cuando el contenido de  $H_2S$  disminuya debajo de 1 a 2 ppm, se pueden reestablecer las condiciones normales de operación.

Incremento ligeramente la inyección de cloro durante el tiempo en que el azufre está presente en el gas de recirculación, para mejorar la desorción. También será necesario aumentar la inyección de cloro a la zona de oxiclорación para mantener de 1.1 a 1.2% en peso de cloro en el catalizador regenerado. Además si se tiene una inyección adicional de 0.5 a 1.0 ppm en peso en la carga ayudaría a mejorar la desorción del azufre en los reactores y a mantener el nivel normal de cloro en el catalizador agotado. El incremento en la inyección de cloro se requerirá durante 2 a 3 ciclos de regeneración a partir del momento que el  $H_2S$  en el gas de recirculación disminuye a 1-2 ppm mol para terminar de remover el azufre en el catalizador.

Durante el tiempo en que está presente el  $H_2S$  en el gas de recirculación, se recomienda aumentar al máximo posible la circulación del catalizador, y deberá aumentarse la inyección de aire al valor del diseño. La operación de la torre de regeneración deberá vigilarse debido a que el depósito de carbón se espera que se haya incrementado del 50 al 200% cuando el azufre está presente en el sistema.

## **b) Nitrógeno**

### *Máxima concentración permisible.*

La máxima concentración permisible de nitrógeno en la carga es 0.5 ppm en peso. Todo lo que se haga deberá estar dirigido a minimizar el contenido de nitrógeno en la nafta. Para un nivel de 0.5 ppm de nitrógeno en una carga de 10,000 B / D a reformación, resultará un depósito de 823 kg / año de depósitos de cloruro de amonio en el circuito de gas de recirculación y en el acumulador del domo de la debutanizadora. También cada kg de nitrógeno en la alimentación se combina con 2.5 kg de cloro, por lo que el cloro consumido deberá de reponerse, de lo contrario el nivel del cloro en el catalizador disminuirá.

### *Síntomas del proceso.*

El nitrógeno es un veneno para la función ácida. El nitrógeno orgánico que entra a la planta reformadora será convertido en amoniaco. Este amoniaco reaccionará con el cloruro del catalizador para formar cloruro de amonio volátil. El efecto general es que reduce el nivel del cloro del catalizador provocando los siguientes síntomas:

- (1) Pérdida de actividad del catalizador.
- (2) Aumento en la  $\Delta t$  del reactor.

### *Respuesta operacional sugerida.*

Se deberá minimizar el depósito de carbón en el catalizador, no incrementando las temperaturas durante el periodo de contaminación con nitrógeno.

Se requiere incrementar ligeramente la inyección de cloro a la zona de oxícloración durante el tiempo en que el nitrógeno esté presente en la carga, para mantener un nivel de 1.1 a 1.2% en peso de cloro en el catalizador regenerado.

### c) Agua

Una reformadora trabaja en condiciones óptimas cuando la alimentación es esencialmente seca, y el balance agua cloro se mantiene inyectando cloro a la zona de oxícloración. Si llegara a entrar agua al sistema esto provocaría un incremento en el depósito de carbón sobre el catalizador y una disminución de rendimiento y actividad.

#### *Máxima concentración permitida:*

Una concentración de 30 ppm de agua en el gas de recirculación, indica agua excesiva, oxígeno disuelto, u oxígeno combinado en la carga a la reformadora. En este nivel de humedad, se incrementan las reacciones de hidrocracking y depósito de carbón. Además el cloro del catalizador será lavado por la humedad y habrá un desbalanceo de la relación agua / cloro.

#### *Síntomas del proceso*

- (1) Disminuye la producción de hidrógeno
- (2) Disminución de la pureza del gas de recirculación
- (3) Disminución de la  $\Delta t$
- (4) Aumento de la velocidad de carbonización
- (5) Aumenta el nivel de HCl en el gas de recirculación.

#### *Respuestas operacionales sugeridas.*

El daño al catalizador podrá minimizarse manteniendo las temperaturas de operación tan bajas como sea posible. No hay necesidad de bajarlas debajo de 482°C. Una falla con una baja temperatura puede resultar en un incremento en el contenido de carbón del catalizador agotado.

Se necesitará aumentar la inyección de cloro en la zona de oxícloración para poder reestablecer el nivel de cloro recomendado: de 1.1 a 1.2% en peso de cloro en el catalizador.

### d) Metales

#### *Máximas concentraciones aceptables*

Debido a los efectos cuantitativos e irreversibles de contaminación de metales en el catalizador de la unidad reformación, no debe haber ningún nivel de metales perceptible.

#### *Síntomas del proceso*

El efecto de depósito de carbón se incrementará y aumentará el contenido de carbón del catalizador agotado. A su vez, esto puede afectar el funcionamiento de la sección de regeneración que debe mantenerse en todo momento dentro de los límites de operación permitidos.

## 7.1 REACTORES ESTACADOS.

El Proceso de Reformación cuenta con un equipo crítico que son los reactores estacados (reactores apilados), el propósito de estos reactores de reformación es permitir la transformación de la carga de naftenos a aromáticos en un solo equipo, dejando que la carga entre en contacto con el catalizador a las condiciones de reacción, no permitiendo al catalizador salir con el producto.

La contención del catalizador es uno de las metas primarias del diseño. Adicionalmente, los internos del reactor deben ser de tal calidad que no dañe al catalizador mientras esté fluyendo a través del reactor. Toda la superficie que está en contacto con el catalizador se encuentra diseñada con partes muy lisas para permitir el libre paso del catalizador.

El catalizador de la unidad CCR entra en la zona de reducción por la parte superior (ver figura 7.1). Antes de pasar a la primer cama cilíndrica de esta zona, se tiene un dispositivo de nivel nuclear que da la señal a la tolva de retención para transferir más catalizador, este fluye a través de los tubos del intercambiador de calor de la zona de reducción donde es calentado por la carga fresca al reactor que fluye por el exterior de los tubos.

Un flujo de hidrógeno de recirculación, también fluye hacia abajo a través de los tubos del intercambiador de calor de la zona de reducción. La combinación de hidrógeno de alta concentración con la alta temperatura, da como resultado la reacción química de reducción del catalizador, lo cual es necesario para el correcto funcionamiento del catalizador.

La mayor parte del hidrógeno (90%), abandona la parte superior de la zona de reducción después de pasar la primer cama cilíndrica de catalizador es absorbido a través de una tubería que conduce a una boquilla localizada en un lado del reactor. Una pequeña porción del flujo de hidrógeno fluye hacia abajo a través de los tubos de catalizador para mantener una ligera presión diferencial positiva de la zona de la reducción al reactor.

El catalizador entra en el reactor No. 1 a través de los tubos de transferencia de catalizador, localizados entre los costados del reactor y el tubo central que transporta la nafta Hidrodesulfurada.

El catalizador se acumula en la parte inferior de este reactor y es transportado al reactor No.2 por un cabezal intermedio localizado alrededor de la base del tubo central y es bajado por los tubos de transferencia en la parte intermedia del Reactor No. 2. El flujo continua al reactor No. 3 siendo transportado a un colector cilíndrico que esta localizado en el fondo de toda la estructura de los reactores para ser transportado a la torre de regeneración del Catalizador.

En el tubo central se tiene una malla de alambre perforado, esta malla impide al catalizador salir del reactor con el producto. Los agujeros en el tubo rolo proporcionan la  $\Delta$  presión necesaria para mantener buen flujo de distribución través de la cama del catalizador



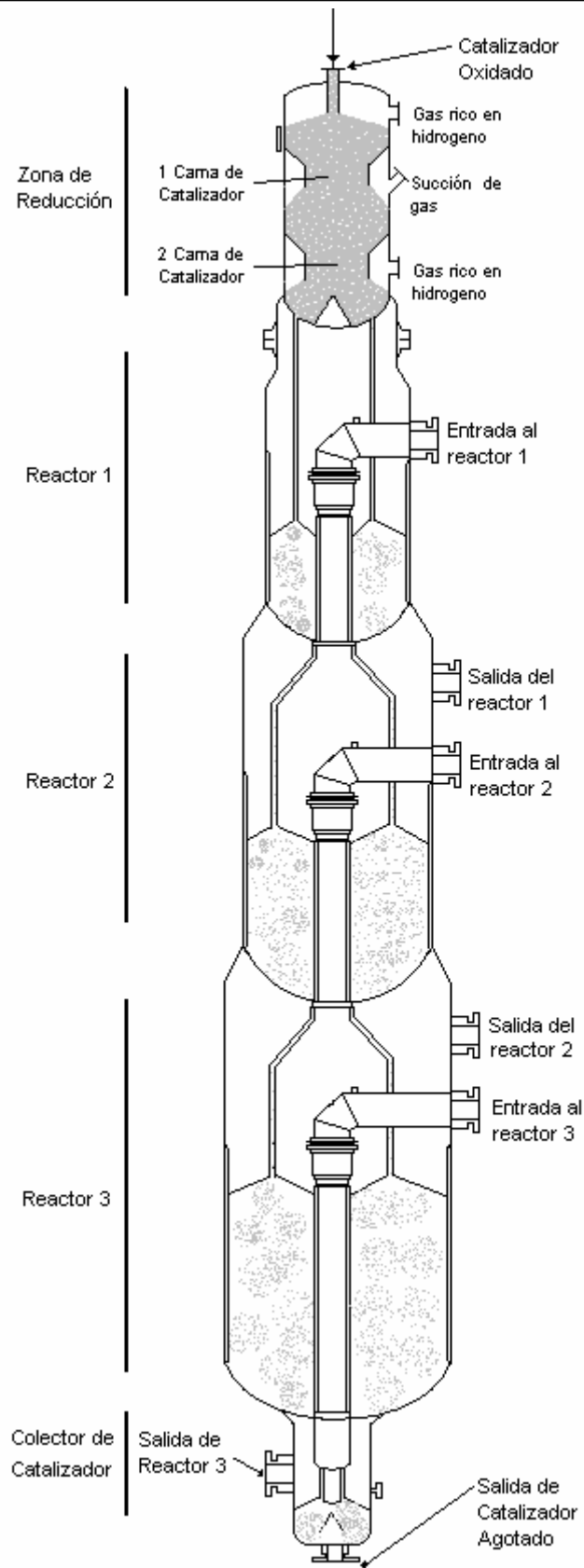


FIGURA 7.1 REACTORES ESTACADOS

## 7.2 CALENTADORES.

Los calentadores son usados para proporcionar el calor suficiente a la alimentación, para que puedan obtenerse las reacciones deseadas con el catalizador de reformación en los reactores. En las reacciones globales, el calor se usa para calentar el material del efluente de cada reactor que sale a una temperatura más baja que la entrada. Por esta razón, se usan intercalentadores antes de cada reactor en éste sistema. Los cambios de temperatura pequeños tienen efecto considerable en la magnitud de las reacciones y por consiguiente es importante que las temperaturas de entrada de cada reactor se mantengan en los valores especificados.

Este calentador contiene tres celdas separadas, cada uno de los cuales calienta la carga para que entre en los reactores individuales. Un calentador típico de la refinería tiene una sección de radiación en la que los tubos de radiación están posicionados contra la pared de refractario; los quemadores se posicionan a un lado de los tubos (calentamiento simple). El calentador de la unidad reformación contiene tubos que son calentados por ambos lados (doble calentamiento). De esta manera, la superficie total del tubo puede utilizarse mejor; un arreglo de doble calentamiento puede permitir un 60% más de transferencia de calor por longitud de tubo que un arreglo de calentamiento sencillo. Cada celda está compuesta de varios tubos conectados a la entrada y a la salida por cabezales.

Cada tubo se coloca en un “u” con quemadores situados en el centro de la “u” y a los lados de las partes rectas de los tubos. Los quemadores del centro de las “u” se diseñan para proporcionar el 50% de la carga de calor total mientras los quemadores a los lados del “u” proporcionan el 25%.

A las condiciones de diseño, los calentadores de reformación operan temperaturas cercanas a lo máximo aceptable para la metalurgia del tubo. Operando los quemadores para dar los niveles de calentamiento en cada celda de 25%, 50% y 25% en el lado entrada del tubo, centro, y lado salida del tubo respectivamente, las temperaturas de metal deben ser aceptables. Si un quemador se saca de servicio o se estrangula, se rompe la distribución de calor apropiada, ocasionando que los quemadores restantes trabajen mas forzados de lo que estaban originalmente programados. Esto puede ocasionar que los tubos excedan de su máxima temperatura aceptable y pueden sufrir una oxidación o una reducción en la vida del mismo. La condición anterior no debe ser un problema para periodos cortos (periodo de ajuste del quemador o de reemplazo) pero no debe permitirse que ocurra por largos periodos de tiempo.

Como los calentadores de reformación se diseñan para operar casi o a su máxima temperatura de pared de tubo aceptable, el patrón de quemado de los quemadores debe observarse estrechamente y ajustarse si es necesario. Como en todos los calentadores, pero principalmente en aquellos calentadores de temperatura alta, deben evitarse que las llamas choquen con los tubos. Se debe tener una presión ligeramente negativa en el hogar para proporcionar el tiro natural adecuado a los quemadores. Si no hay un tiro adecuado, no habrá suficiente aire para la combustión completa. Esto podría causar una pérdida de eficiencia, una mala dispersión de la flama. A medida que el exceso de aire de un quemador disminuye por debajo de los niveles aceptables, las dimensiones de llama aumentan y habrá

hidrocarburos sin quemar que viajará una distancia mayor para poder ponerse en contacto con el oxígeno y quemarse.

La mala dispersión de la llama puede causar una mala distribución de calor o puede causar incidencia de flamas una disminución grande en aire puede producir combustión incompleta. Un combustible sin quemar es inútil y baja la eficiencia. El combustible que no se ha quemado, también puede prenderse en otra área que no es la del quemador donde el aire puede entrar en el horno (área alrededor de la entrada de un tubo, puertas de inspección). Esto es conocido como post-combustión y puede causar daños del tubo (si la ignición ocurre en áreas del tubo), daño al refractario, ó daño estructural.

Hay tres calentadores en la unidad de reformación CCR, un calentador de carga y dos calentadores de interpaso. Cada calentador es del tipo caja, con zona de radiación y convección, con tubos de proceso tipo U. Este diseño proporciona una baja de presión a través de los calentadores. La alimentación pasa solamente a través de la sección de radiación. El calor no aprovechado generalmente se recupera en la sección de convección, para la generación de vapor. El calentador de carga y los intercalentadores, comparten una sección de convección común.

Debido a la alta temperatura requerida en los reactores, los tubos del calentador en la zona de radiación del calentador generalmente son construidos con materiales 9 Cr-1Mo. En la zona de convección, algunos de los tubos tienen aletas para una mejor transferencia de calor. Debido a que la mayoría de los calentadores queman únicamente gas no es necesario instalar sopladores de hollín.

### **7.3 CAMBIADORES DE CALOR.**

Los cambiadores de calor son utilizados para calentar y enfriar diversas corrientes en la reformadora. Cada unidad tiene intercambiadores de alimentación contra efluentes de los reactores. Este cambiador es del tipo de placas soldadas (packinos).

Los cambiadores packinos permiten que el efluente caliente del último reactor seda su calor a la alimentación de la reformadora antes de entrar al primer calentador. El ultimo efluente de la reactor es enfriado con el objeto de que el hidrogeno pueda ser separado del producto reformador. El efluente del último reactor es enfriado por un solo aire y por un enfriador. También se utiliza sólo aires para enfriar el gas de reducción proveniente de la zona de reducción en la parte superior del reactor.

### **7.4 COMPRESOR DE RECIRCULACIÓN.**

Las reformadoras tienen un compresor de recirculación tipo centrífugo, que circula gas rico en hidrógeno a través del circuito de reacción de la reformadora. Si no hubiera hidrógeno de recirculación, se formaría grandes cantidades de carbón en el catalizador, que evitarían las reacciones catalíticas deseadas. Es muy importante mantener la recirculación de hidrógeno cuando se está manteniendo carga a la planta.

### **7.5 BOMBAS.**

Hay muchos tipos de bombas que se usan en la unidad de reformación, generalmente se usan tipo centrífugas para alimentar la carga a la sección de reacción. Las bombas dosificadoras se utilizan para la inyección de agentes químicos. Para bombear el líquido del separador a la sección de recontacto en donde la presión es mucho mayor que la del separador, se utilizan bombas de alta presión como las de multipasos.

### **7.6 DEBUTANIZADORA.**

La debutanizadora es utilizada para controlar la presión de vapor de la gasolina, por medio del fraccionamiento de una determinada cantidad de butanos hacia el domo. La cantidad de butanos dejada en la gasolina nos determinará la presión de vapor de la misma.

## 8.1 CATALIZADOR REGENERADO

La sección de regeneración de catalizador en el proceso de reformación da a los refinadores la flexibilidad de operar la sección de reacción a condiciones de alta severidad.

El catalizador se desactiva más rápidamente debido al incremento en la velocidad de depósito de carbón. Si no se tiene una Sección de Regeneración Continua del Catalizador (CCR), la reformadora tendrá que parar más seguido para regenerar el catalizador, quemando el carbón y restaurando la actividad y selectividad del catalizador.

El catalizador está formado por metales impregnados en una base de alúmina. Se puede usar una gran variedad de metales, pero el platino es el mejor. La base de alúmina actúa como un soporte para el metal. La alúmina también es un soporte para el cloro.

En los reactores de reformación, tanto el metal como el cloro ayudan a catalizar las reacciones deseables en el proceso. El catalizador tiene dos funciones principales:

- El metal cataliza las reacciones de hidrogenación y de deshidrogenación.
- El cloro cataliza las reacciones de isomerización y de cracking.

Para que el catalizador funcione óptimamente se requiere un balance apropiado de éstas dos funciones catalíticas. Demasiado contenido o muy poco elementos, descontrola la selectividad y actividad del catalizador, afectando por consiguiente la operación de los reactores.

La operación de la sección de regeneración, tiene un gran efecto en el balance apropiado de la función metálica y del cloro. Además de sus óptimas propiedades, el catalizador tiene fuertes propiedades físicas, está diseñado especialmente para resistir la atracción. Una apropiada construcción del equipo y una buena operación de la sección de reacción, ayudarán a conservar la resistencia mecánica.

## 8.2 SECCIÓN DE REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA PLANTA REFORMADORA DE NAFTAS.

La sección de regeneración consiste en un sistema de equipos integrados con la sección de reacción, pero al mismo tiempo aislados operacionalmente. La Regeneración Continua del Catalizador (CCR) tiene dos funciones principales que efectúa en forma continua: la circulación de catalizador y la regeneración del catalizador, ver figura 8.1.

Primeramente, el catalizador agotado que viene del último reactor de reformación, es circulado a la Tolva de Separación donde se separan las partículas más pequeñas del catalizador para ser extraídas del proceso, en tanto que el catalizador normal que está desactivado pasa a la sección de regeneración, donde se dan cinco etapas: 1) quemado de carbón; 2) recalentamiento, 3) oxicloração para dispersar los metales y ajustar el contenido de cloro en el catalizador, 4) secado del catalizador y 5) enfriamiento del catalizador, no es parte de la regeneración pero se requiere para la apropiada transferencia de catalizador. De la Torre de Regeneración se transporta el catalizador a la Zona de Reducción, para

cambiar el metal del catalizador a su estado reducido y ser transferido a los reactores de reformación.

Para asegurar el recirculamiento de catalizador fresco recién regenerado a los reactores de reformación, se debe realizar perfectamente bien cada uno de los cinco pasos de la regeneración. Esto asegura que la sección de reacción de un óptimo funcionamiento y se economice el catalizador utilizado en el proceso, sometiéndolo a largos periodos de tiempo de transformación de Nafta Hidrodesulfurada a Nafta Reformada con alto índice de octano, prolongando la vida del catalizador.

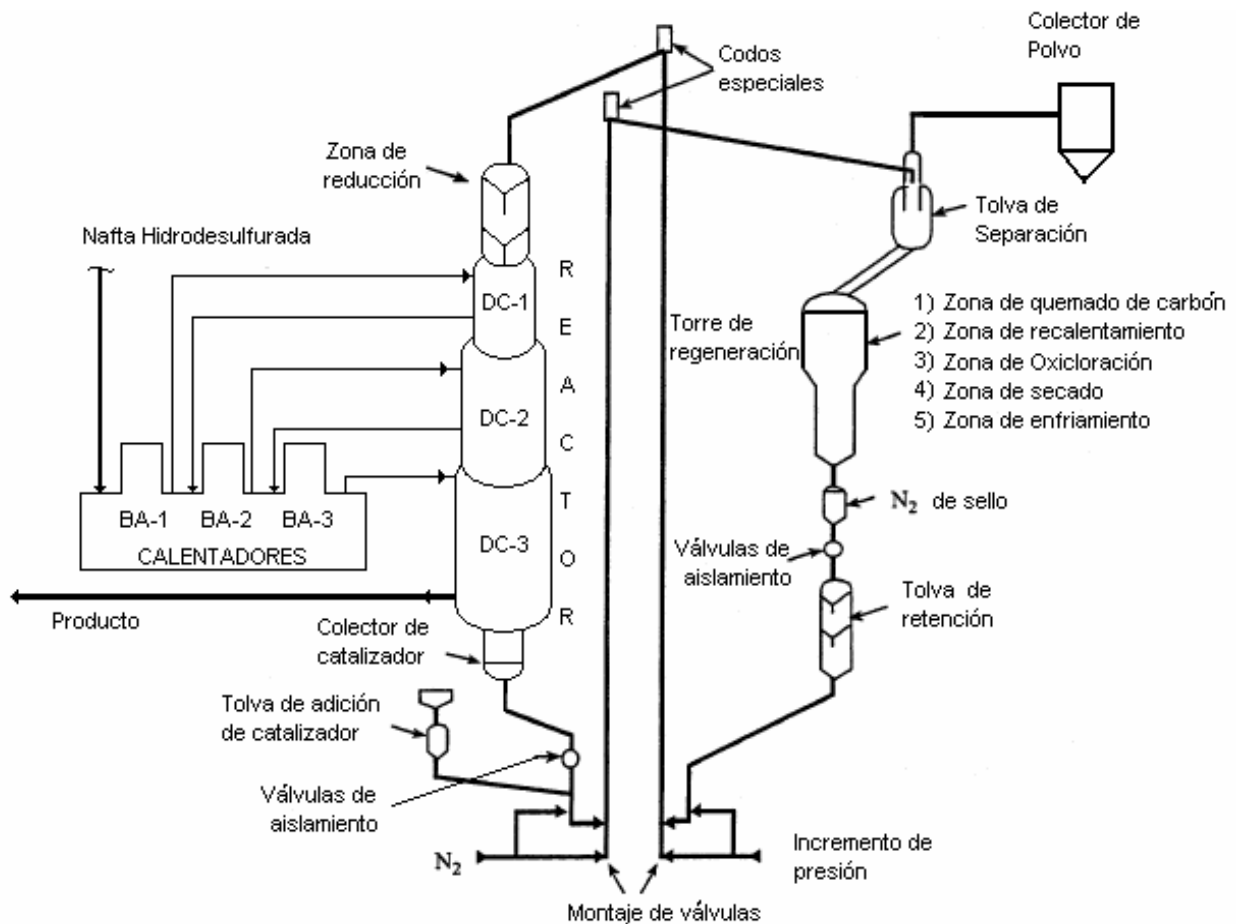


FIGURA 8.1 ETAPAS DE LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

### 8.3 TOLVA DE SEPARACIÓN.

El catalizador agotado que sale de los reactores pasa por el arreglo de la válvula “L” localizadas en cada línea de elevación del catalizador que fluidizan y transportan el catalizador, usando gas de levante, es elevado hasta la tolva de separación, construida de acero al carbón.

La tolva es un recipiente cilíndrico con un tubo de elutriación que baja por el centro de la parte superior, ver figura 8.2. La línea de catalizador agotado entra por un lado de la línea de elutriación da la vuelta hacia abajo y termina como un tubo abierto. El catalizador y el gas de levante entran y fluyen hacia abajo en el centro del tubo de elutriación. El gas

de elutriación entra por una boquilla lateral del separador y fluye hacia arriba a través del tubo de elutriación.

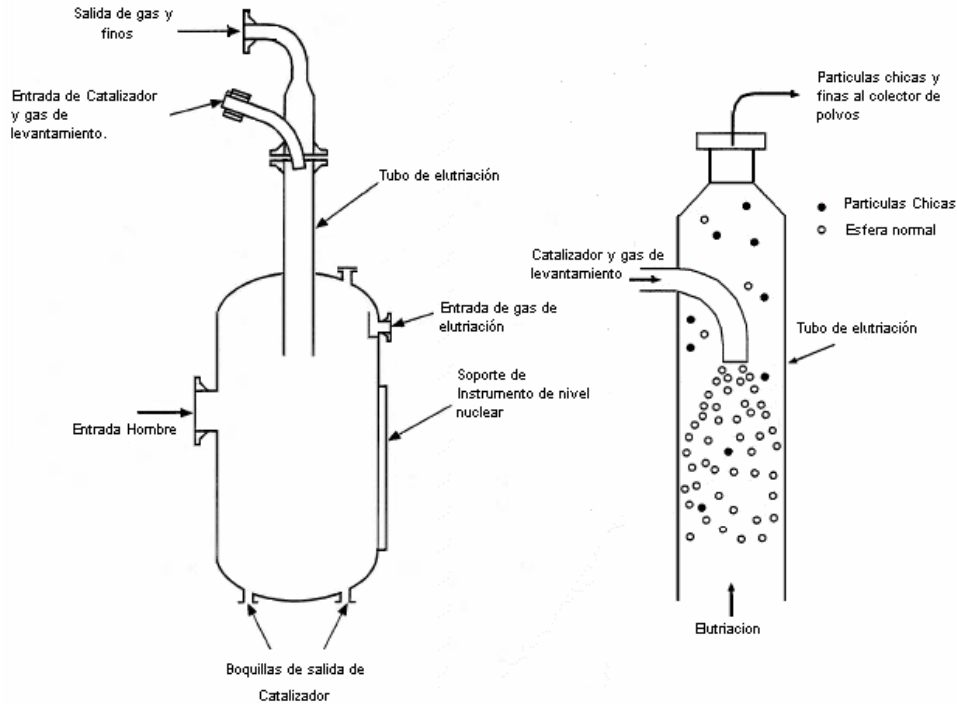


FIGURA 8.2 TOLVA DE SEPARACIÓN.

#### 8.4 COLECTOR DE POLVOS.

El colector de polvos separa las partículas chicas de catalizador (chips) y los finos del gas de elutriación. El gas de elutriación entra por un lado del colector, fluye a través de los elementos afelpados del filtro y sale por la parte superior, ver figura 8.3. El catalizador, los chips y los finos son colectados en el fondo del filtro. Conforme la carga del polvo en los elementos se incrementa, la caída de presión se incrementa, hasta el punto en que suena la alarma por alta  $\Delta P$ , donde los elementos del filtro deberán limpiarse por medio de retro-soplado con nitrógeno.

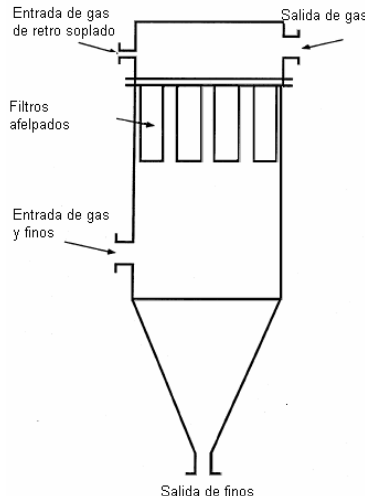


FIGURA 8.3 COLECTOR DE POLVOS.

## 8.5 TORRE DE REGENERACION.

La torre de regeneración contiene 5 zonas separadas:

- 1) Zona de quemado de carbón
- 2) Zona de recalentamiento
- 3) Zona de oxiclación
- 4) Zona de secado del catalizador
- 5) Zona de enfriamiento del catalizador

### 8.5.1 ZONA DE QUEMADO Y ZONA DE RECALENTAMIENTO.

El quemado de carbón del catalizador ocurre en la zona de quemado en la parte superior de la torre de regeneración. La zona de quemado es una cama de catalizador anular con una malla vertical exterior y una maya interior cónica. La malla exterior esta soldada al fondo del recipiente de la torre de regeneración y esta conectada en la parte superior del recipiente con otra malla. En el fondo de la malla exterior hay un número determinado de ranuras horizontales para permitir el libre drenado del área a la malla exterior. Ver figura 8.4.

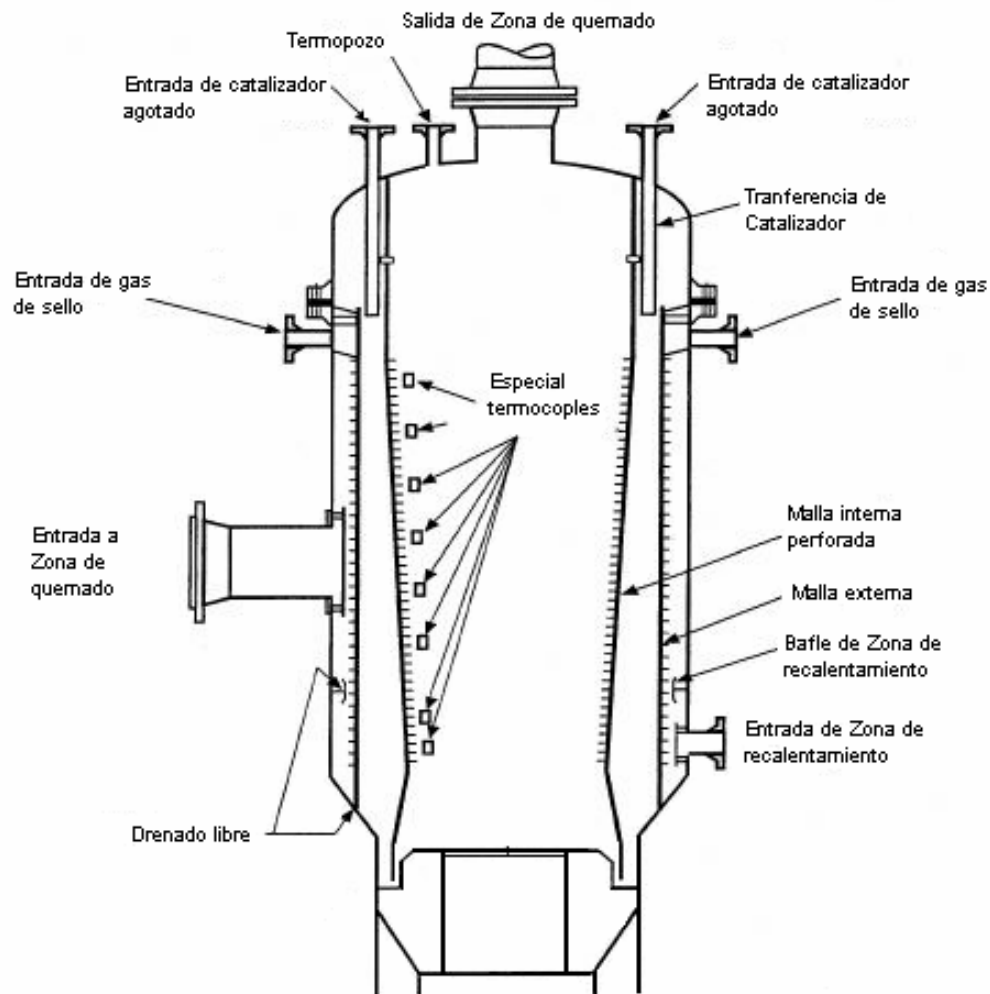


FIGURA 8.4 ZONA DE QUEMADO Y ZONA DE RECALENTAMIENTO



El catalizador entra a la zona de quemado y fluye hacia abajo entre una malla cilíndrica vertical exterior y una malla cónica interior. El gas caliente de regeneración que contiene una baja concentración de oxígeno, fluye radialmente desde el exterior al interior de la cama de catalizador. El quemado de carbón ocurre conforme el catalizador se mueve hacia abajo en la cama. El quemado de carbón deberá estar completo cuando el catalizador salga de la zona de quemado. El propósito de la malla central es doble:

- 1) Minimizar el tiempo de residencia del catalizador en el quemado. El catalizador en el quemado de carbón es expuesto a un gas deficiente en oxígeno que tiene alta temperatura y alta humedad. Éstas son las condiciones que promueven la pérdida de área superficial.
- 2) Concentrar el flujo de gas de regeneración en la parte superior de la cama, donde al quemado de carbón le es suministrada una cantidad limitada de oxígeno. En la sección más baja, donde el quemado de carbón tiene una limitada difusión del oxígeno, es aceptable un flujo más bajo de gas y el tiempo de residencia en el catalizador es de mayor importancia.

El gas de combustión caliente, se mezcla con el gas que sube de la zona de cloración. El gas de cloración rico en oxígeno, proporciona el oxígeno para quemar el carbón. Los flujos de gas combinado regresan al soplador de regeneración. El soplador recircula el gas a través de la zona de quemado. Una pequeña parte del gas de recirculación es enviada de la descarga del soplador a la parte superior de la zona de quemado como gas de sello directo. El gas de sello precalienta el catalizador antes de que llegue a la parte superior de la zona de quemado. El enfriador de regeneración elimina el calor generado por el quemado de carbón.

El calentador de regeneración calienta el gas a la apropiada temperatura de la entrada de la zona de quemado durante el arranque, o si la pérdida de calor en la tubería es mayor que el calor de combustión. El analizador de oxígeno controla el contenido de oxígeno a la entrada de la zona de quemado. Los productos de la combustión son venteados a la entrada de la torre de regeneración para suministrar un gas de venteo de temperatura constante aguas abajo al absorbedor de cloro. Después de que el catalizador sale de la zona de quemado, entra a la zona de recalentamiento. En ésta zona, el catalizador es calentado más con gas de combustión caliente directamente de la descarga del soplador de regeneración. Las unidades con pequeñas secciones de regeneración pueden incluir un recalentador eléctrico de gas para elevar la temperatura del gas de recalentamiento arriba de la temperatura normal de la descarga del soplador.

El propósito de ésta zona es el de elevar la temperatura del catalizador antes de que entre a la zona de cloración. La zona de recalentamiento también suministra tiempo de residencia adicional para la difusión del oxígeno limitada en evitar paso de carbón a la zona de cloración, ver figura 8.5.

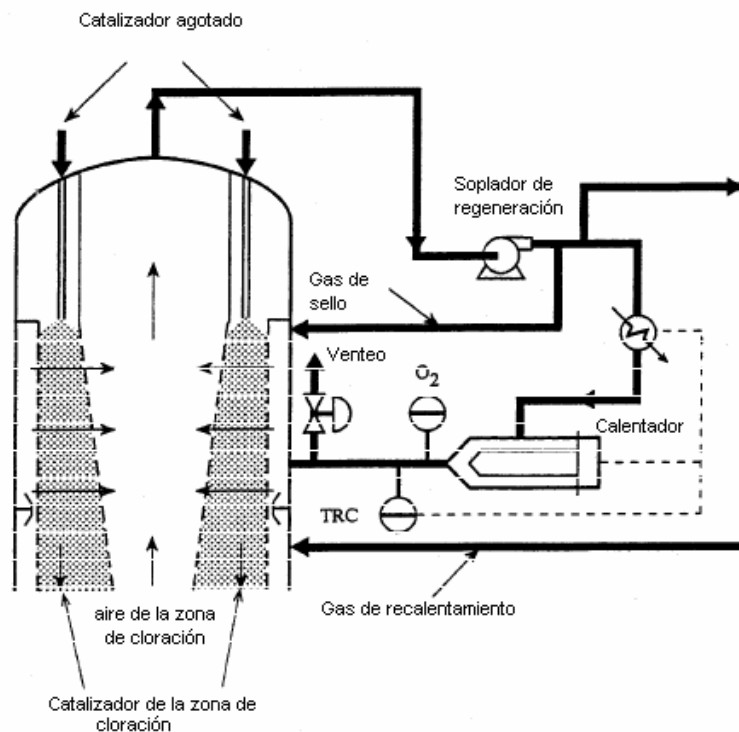
### **8.5.2 REACCIONES QUÍMICAS DE LA ZONA DE QUEMADO DE CARBÓN.**

En el primer paso se quema el coque o carbón del catalizador. El quemado de coque se lleva a cabo con oxígeno por la reacción de combustión. Produce dióxido de carbono y agua, y desprende calor (exotérmica).



Esta reacción es necesaria y deseable para eliminar el coque, pero puede dañar fácilmente el catalizador. Da como resultado una elevación de temperatura en el catalizador, y la alta temperatura, incrementa el riesgo de daño permanente al catalizador. Así que el quemado deberá ser controlado. Esto se hace, controlando el contenido de oxígeno durante la combustión. El alto oxígeno, hace que las temperaturas de quemado sean altas, pero el bajo oxígeno hace que el quemado sea demasiado lento. Durante la operación normal, el contenido de oxígeno se mantiene entre 0.5 y 1.0 % mol. Este es un rango óptimo para maximizar el quemado de carbón, minimizando la temperatura de quemado.

FIGURA 8.5 ZONA DE QUEMADO



### 8.5.3 ZONA DE OXICLORACIÓN.

La zona de secado esta debajo de la zona de cloración y el catalizador fluye por gravedad a través de un embudo cónico y un distribuidor. Al igual que la zona de cloración la zona de secado es una cama cilíndrica dentro de un baffle anular. El gas entra a la zona de secado a través de una boquilla en la pared de la torre de regeneración.

El baffle anular esta especialmente diseñado para suministrar un flujo uniforme de gas hacia fuera del baffle y que subirá a través de la cama de catalizador. El gas sale de la zona por la boquilla de salida del aire de secado en la pared de la torre de generación, por arriba de la

cama de catalizador y con las perforaciones mencionadas en el plato que separa la zona de secado de la zona de cloración. Se tiene una salida de gas de la zona de secado en la entrada a la zona de cloración, aquí, se inyecta un agente orgánico clorado en el gas de secado y entra a la zona de cloración. La otra boquilla de salida de gas de la zona de secado es un venteo que elimina el exceso del gas de secado de la torre de regeneración a través de una válvula de control. Ver figura 8.6.

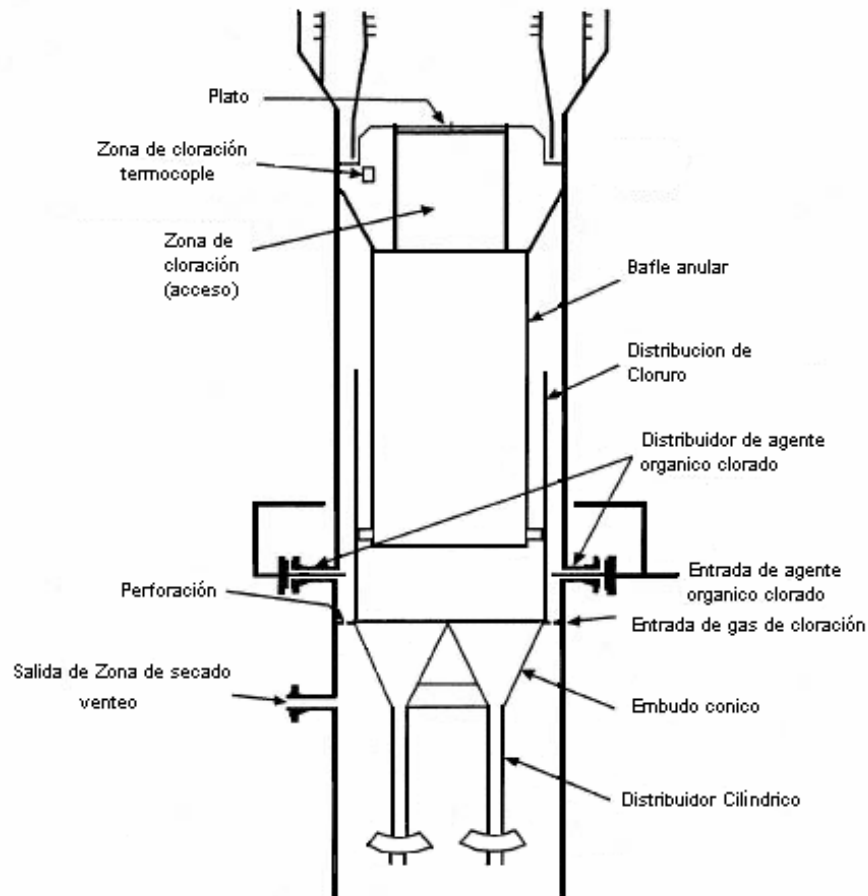


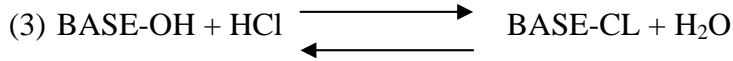
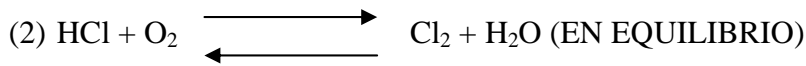
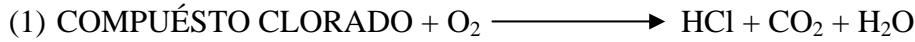
FIGURA 8.6 ZONA DE OXICLORACIÓN

#### 8.5.4 REACCIONES QUÍMICAS DE LA ZONA DE OXICLORACIÓN.

En la zona de cloración los metales son dispersados y se ajusta el contenido de cloro en el catalizador. La zona de cloración está localizada debajo de la zona de recalentamiento. El catalizador entra y fluye hacia abajo en una cama cilíndrica definida por un bafle anular.

El aire caliente de la zona de secado fluye hacia arriba por la región posterior del bafle anular, donde se introduce cloruro orgánico vaporizado a través de distribuidores, ver Figura 8.7. El gas de cloración resultante atraviesa la cama, fluye hacia arriba y sale ala zona de quemado.

En esta etapa ajusta el contenido de cloro y oxida y dispersa los metales (Platino) en el catalizador. Estas reacciones se llevan a cabo por medio de reacciones complejas con oxígeno y un compuesto clorado. Las reacciones con el cloro pueden resumirse como sigue:



El cloro se necesita para mantener la propia actividad de la función ácida. Pero demasiado ó poco cloro, tendrá efectos indeseables en los reactores de reformación. De tal manera que debe ser controlada la cantidad de cloro en el catalizador. Esto se hace con el control de inyección del compuesto clorado. Durante la operación normal, el contenido de cloro en el catalizador oxidado se mantiene entre 1.1 y 1.3 % peso de cloro, dependiendo de la serie de catalizador de que se trate. Este es un rango óptimo para la función ácida del catalizador.

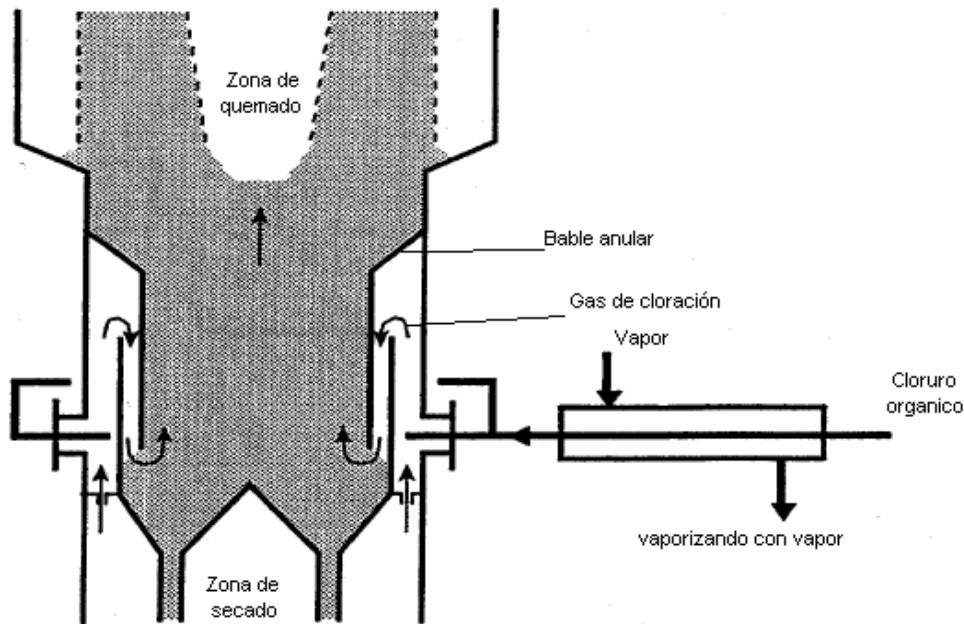


FIGURA 8.7 ZONA DE OXICLORACIÓN

Compuesto	Peso molecular	Punto de congelación °C	Punto de ebullición °C	Gravedad específica a 20°C	Cloro % Peso	Calor de combustión kj.kg
Percloroetileno	165.8	-23	120.6	1.63	85.5	4840

TABLA 8.1: PROPIEDADES DEL COMPUESTO ORGÁNICO CLORADO.

Las reacciones de oxidación y redispersión pueden resumirse como:



Un metal más distribuido en la superficie del catalizador, resulta en una mejor función metálica del catalizador. Las condiciones para que haya una oxidación apropiada y una buena redispersión del metal son: alta concentración de oxígeno, adecuado tiempo de residencia, y correcta concentración del cloro.

### 8.5.5 ZONA DE SECADO Y DE ENFRIAMIENTO

La zona de enfriamiento está debajo de la zona de secado y el catalizador fluye por gravedad a través de un embudo cónico y un distribuidor. Como en la zona de secado, la zona de enfriamiento es una cama cilíndrica dentro de un bafle anular. El gas entra a la zona de enfriamiento a través de la boquilla de entrada en la pared de la torre de regeneración. El bafle anular esta especialmente diseñado para suministrar un flujo de gas uniforme hacia debajo del exterior del bafle y sube a través de la cama de catalizador.

El gas sale de la zona por una boquilla de salida de gas de enfriamiento en la pared de la torre de regeneración arriba de la cama del catalizador. El gas que sale de la boquilla es enviado junto con el aire de los secadores al calentador de aire, para suministrar a la zona de secado, Ver Figura 8.8.

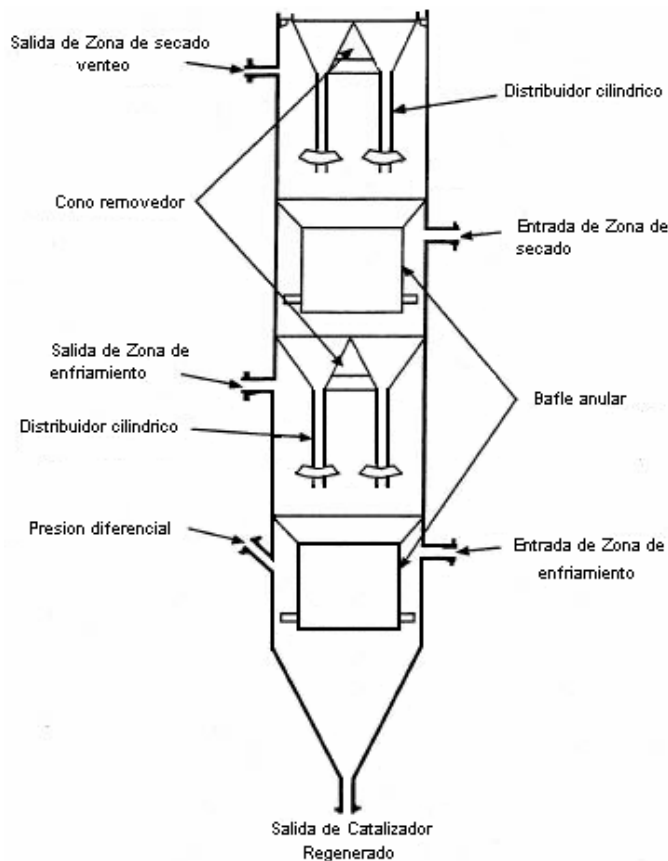


FIGURA 8.8 ZONA DE SECADO Y DE ENFRIAMIENTO.

La zona de enfriamiento realiza dos funciones: enfría el catalizador para su manejo aguas abajo, y precalienta una parte del aire a la zona de secado. El enfriamiento del catalizador reduce los requerimientos de metalurgia para el equipo de transferencia de catalizador aguas abajo, y facilita la transferencia de catalizador. Precalentando el aire de la zona de secado baja la carga térmica requerida por el calentador de aire, reduciendo con esto los costos de capital y de operación.

La zona de enfriamiento está debajo de la zona de secado. El catalizador entra y fluye hacia abajo en una cama cilíndrica antes de salir de la torre de regeneración. El gas de enfriamiento es aire del secador. El gas sale de ésta zona y se mezcla con el aire de instrumentos del secador, y entra al calentador de aire antes de ir a la zona de secado. La separación entre el aire que va a la zona de enfriamiento y el aire que va directamente a la zona de secado determina la temperatura del catalizador que sale de la torre de regeneración, Ver Figura 8.9.

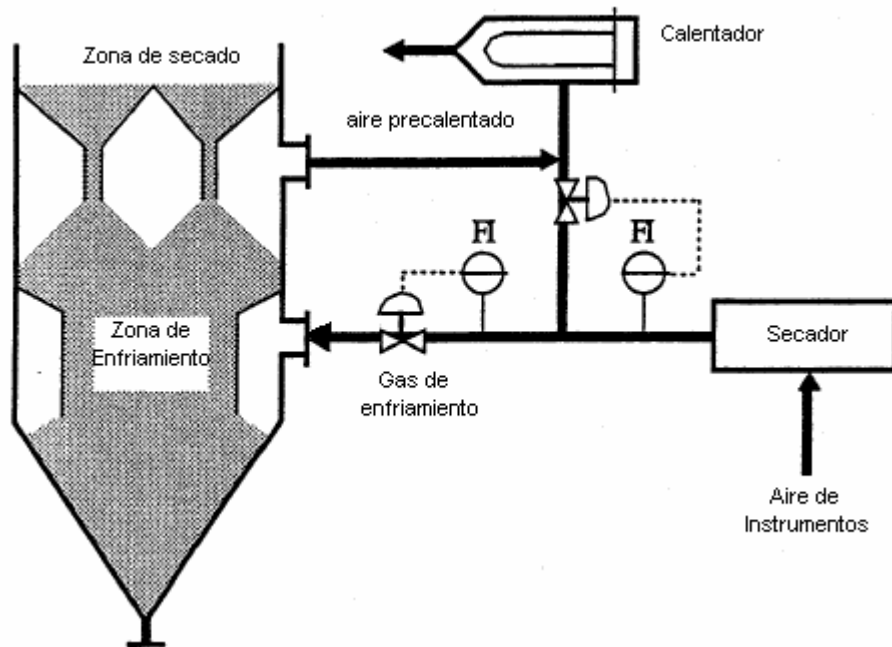


FIGURA 8.9 ZONA DE ENFRIAMIENTO

### 8.5.6 REACCIONES QUÍMICAS DE LA ZONA DE SECADO

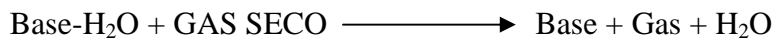
El secado de catalizador ocurre en la zona de secado. La zona de secado se encuentra debajo de la zona de cloración. El catalizador entra y fluye hacia abajo a través de una cama cilíndrica. El gas caliente de secado fluye hacia arriba a través de la cama de catalizador. El gas de secado es una combinación de aire del que viene de la zona de enfriamiento y del que viene del cabezal de aire de instrumentos. El aire es secado hasta un contenido de humedad muy bajo en el secador de aire antes de que entre a la torre de regeneración.

El calentador de aire calienta el gas a la temperatura apropiada de entrada. El gas que viene de la zona de enfriamiento es caliente ya que ha sido precalentado por intercambio con el

catalizador caliente en esa zona. Este precalentamiento reduce la carga térmica neta del calentador de aire. De la zona de secado, el aire de secado se divide en dos corrientes: una entra a la zona de cloración atrás del baffle anular, y la otra sale de la torre de regeneración.

La separación de éstas corrientes depende de la cantidad de aire necesitado para el quemado del carbón. La cantidad de aire necesario para el quemado de carbón entra en la zona de cloración. Cualquier exceso de aire se ventea directamente de la torre de regeneración a control de oxígeno. El exceso de aire es necesario en la zona de secado para una remoción más completa de la humedad en esa zona, ver Figura 8.10.

En este paso, se seca el exceso de humedad del catalizador. El exceso de humedad proviene del paso de quemado de carbón. El secado ocurre cuando una corriente de gas caliente y seco fluye a través del catalizador, eliminando el agua de la base del catalizador.



Entre más seco esté el catalizador antes de que entre a los reactores, mejor será su funcionamiento. Éste paso de secado es favorecido por la alta temperatura, tiempo adecuado de secado y flujo adecuado de gas de secado.

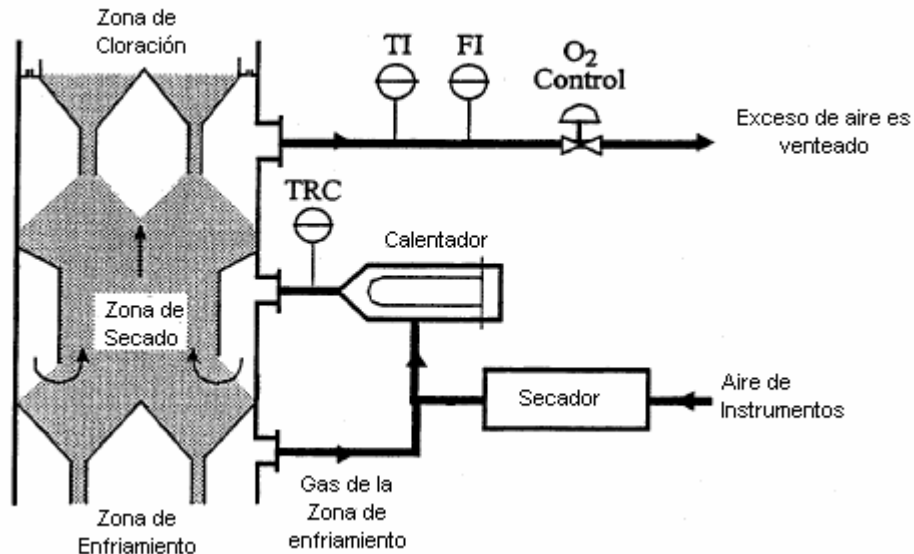


FIGURA 8.10 ZONA DE SECADO

### 8.6 ZONA DE REDUCCIÓN.

Antes de la zona de reducción, se encuentra la tolva de retención, esta tolva contiene tres zonas separadas. La zona de separación, la zona de retención y la zona de reacomodo del catalizador. El catalizador regenerado es fluidizado y transportado desde el fondo de la tolva de retención hasta la zona de reducción a través del arreglo de la válvula "L" localizada en la línea de elevación.

Para minimizar la fricción del catalizador y para minimizar las fluctuaciones de la caída de presión en la línea de levantamiento, la construcción de la línea debe ser muy especial. Los cambios de dirección son hechos con codos anti-impactos, el número de codos y de coples son minimizados, las líneas deben tener suficiente pendiente y la longitud deber ser la más corta posible.

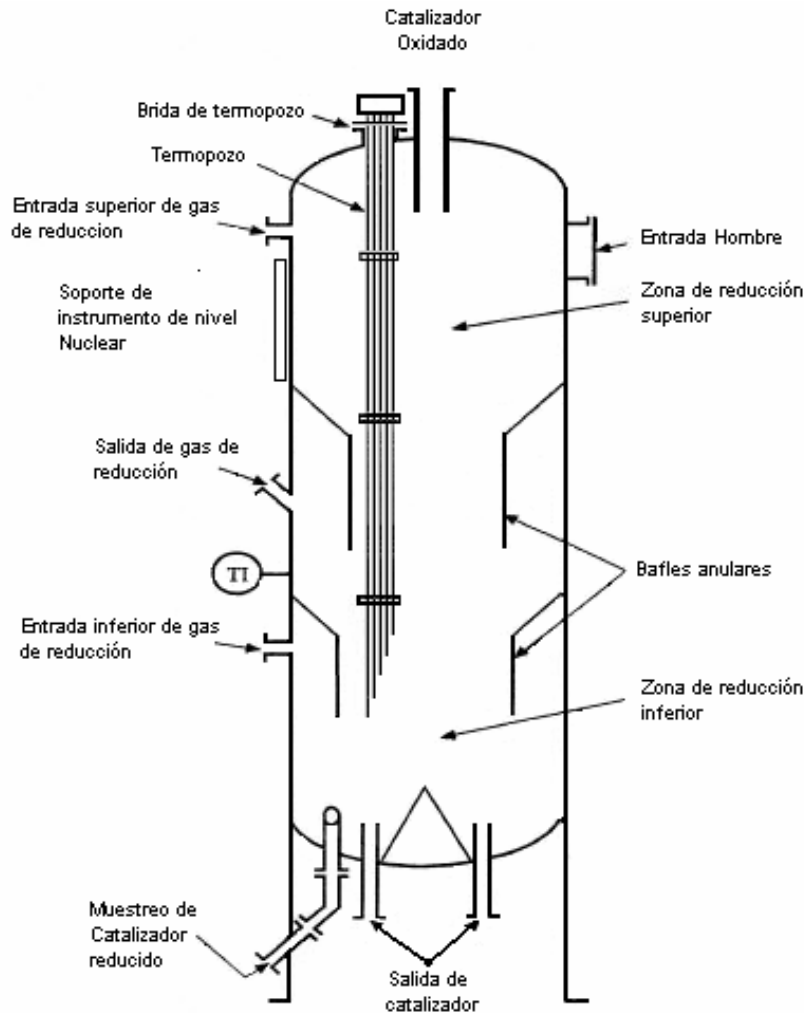


FIGURA 8.11 ZONA DE REDUCCIÓN.

La zona de reducción y sus internos son fabricados de aleación Cr-Mo. El catalizador entra por el domo de la zona de reducción por la línea de elevación. La zona de reducción está sentada en la parte superior del arreglo de los reactores y el catalizador sale del primer reactor directamente hacia abajo por las líneas de transferencia. La zona de reducción consta de dos zonas, una superior y otra inferior. Ambas son camas anulares-cilíndricas de catalizador dentro de bafles concéntricos. Ver figura 8.11.

El gas entra a la zona de reducción a través de dos boquillas en la pared del recipiente. El gas de la zona de reducción superior entra arriba de la cama de catalizador de la zona de



reducción superior, pasa a través de la cama y sale por una boquilla posterior al bafle anular de la zona superior de reducción. El bafle anular está diseñado de tal manera que tenga una buena separación entre los gases de reducción y el catalizador. El gas a la zona de reducción inferior entra al recipiente por la parte posterior del bafle anular de la zona inferior de reducción. El bafle anular esta diseñado de tal forma que permita una buena distribución del gas hacia abajo y hacia fuera del bafle y a través de la cama de catalizador. El gas sale del recipiente por la misma boquilla que el gas de reducción superior. La boquilla de salida y las líneas están diseñadas con cierta pendiente hacia arriba como medida de seguridad para prevenir arrastres de catalizador.

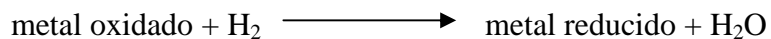
### 8.6.1 REACCIONES QUÍMICAS DE LA ZONA DE REDUCCIÓN

La reducción de los metales en el catalizador ocurre en la zona de reducción. La zona está en la parte superior del primer reactor. El catalizador oxidado entra por la parte superior de la zona por la línea de levantamiento de catalizador regenerado.

El catalizador fluye hacia abajo a través de dos camas cilíndricas con una área para separación del gas entre ellas. El catalizador sale de la zona y entra al primer reactor de reformación. El gas de reducción es suministrado a una temperatura intermedia a la cama cilíndrica superior y fluye a contracorriente con el flujo de catalizador. A la cama cilíndrica inferior se le suministra gas de reducción de más alta temperatura y también fluye a contracorriente con el flujo de catalizador. Ambos gases salen de la zona de reducción por el área de separación de gas. Para la mayoría de unidades, el gas de reducción es un gas rico en hidrógeno de la unidad de recontacto o de la sección de enfriamiento. Algunas unidades requerirán de una pequeña planta de purificación de hidrógeno para obtener el hidrógeno adecuado para la reducción. Los calentadores de la zona de reducción, calientan el gas a la temperatura de entrada apropiada para cada cama de la zona.

El propósito de la zona de reducción dual es el de dar optimas condiciones de reducción controladas para el adecuado funcionamiento del catalizador. En la cama superior se lleva a cabo una reducción a temperatura baja, y en la zona más baja se lleva a cabo una reducción a alta temperatura, ver Figura 8.12.

Este cuarto paso convierte los metales de un estado oxidado, a un estado reducido. Esto debe hacerse después de la oxiclорinación, para regresar los metales a un estado óptimo antes de regresarlo a los reactores de reformación. La reacción de reducción se lleva a cabo con hidrógeno en la siguiente reacción.



Entre más completa sea la reducción, el metal funcionará mejor en los reactores de reformación. Las condiciones que favorecen esta reacción son: alta pureza del hidrógeno, suficiente temperatura en la zona de reducción, y adecuados flujos de gas para asegurar una buena distribución del gas.

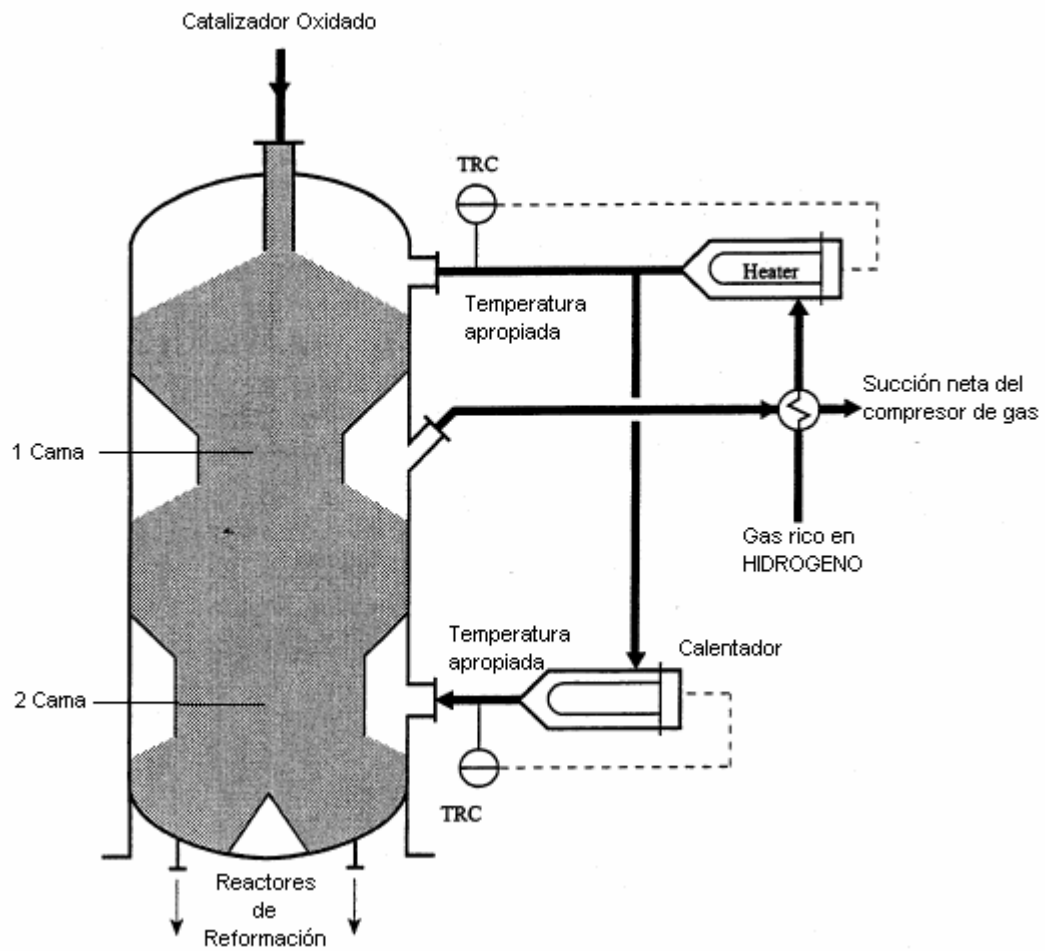


FIGURA 8.12 ZONA DE REDUCCIÓN.

9.1 TRANSFERENCIA DE CATALIZADOR AGOTADO.

La circulación del catalizador consiste en la transferencia del catalizador desde los reactores a la sección de regeneración y nueva mente a los reactores.

El esquema de control de circulación de catalizador es mostrado en la figura 9.1. El catalizador agotado fluye por gravedad desde el fondo del último reactor al colector de catalizador.

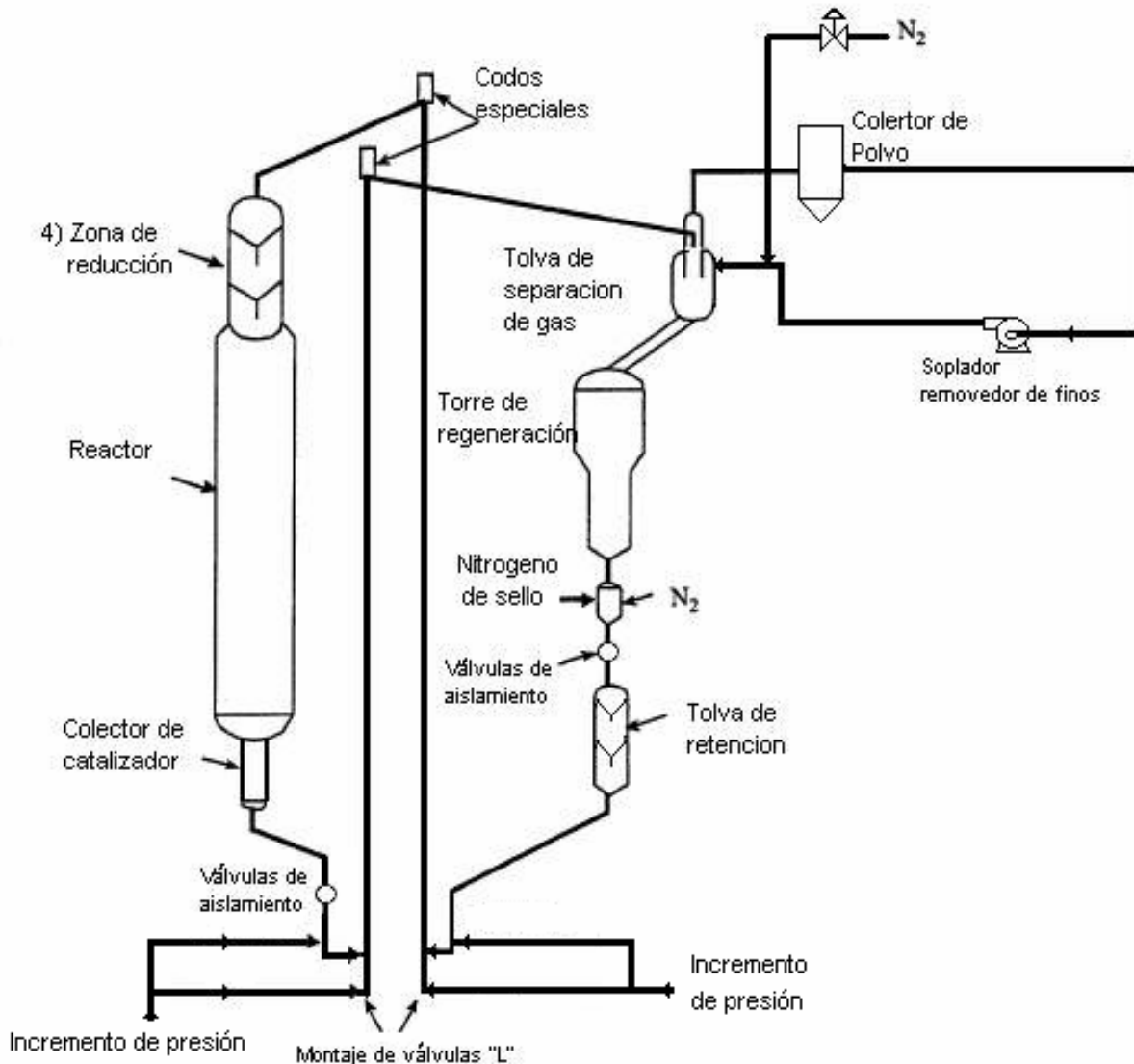


FIGURA 9.1 CIRCULACION DEL CATALIZADOR.

El catalizador fluye hacia abajo por la válvula "L", donde el catalizador agotado es elevado por un flujo ascendente de nitrógeno. En el arreglo de la válvula "L", el nitrógeno ascendente es circulado por el soplador de gas de levantamiento, el cual toma al catalizador y lo levanta a través de la línea de levantamiento hasta la tolva de separación de gas. En la

tolva de separación de gas son separados los finos (partículas pequeñas de catalizador) y son llevados para arriba con el gas al colector de polvos donde son eliminados. El catalizador sin finos cae al fondo de la tolva de separación de gas y fluye por gravedad hacia la torre de regeneración.

## **9.2 TRANSFERENCIA DE CATALIZADOR REGENERADO.**

De la torre de regeneración, el catalizador fluye por gravedad hacia el acumulador del nitrógeno de sello contra un flujo de nitrógeno. Del acumulador de catalizador fluye hacia la tolva de retención donde se mueven pequeñas cantidades de catalizador del recipiente superior a la válvula “L” de catalizador regenerado. En la válvula “L”, el hidrógeno que viene del recontactador o de la sección de enfriamiento de la unidad reformadora, toma el catalizador y lo levanta por la línea de levantamiento a la zona de reducción localizada arriba del primer reactor de reformación.

El catalizador fluye a través de la zona de reducción a la parte superior del primer reactor por gravedad. El catalizador fluye a través de cada reactor por gravedad hasta que alcanza el colector de catalizador. El catalizador fluye entre los reactores a través de líneas de transferencia igualmente espaciadas diseñadas para asegurar un flujo constante en todos los lados del reactor.

## **9.3 CONTROL DE LA CIRCULACION DEL CATALIZADOR.**

El esquema de control de la circulación de catalizador es mostrado en la figura 9.1. La velocidad de circulación de catalizador de todo el sistema esta dada por el sistema de control de regeneración del catalizador (SCRC) por medio del control de la velocidad de levantamiento del catalizador regenerado. La velocidad de circulación del catalizador deseada es alimentada al SCRC y éste, genera una señal de salida que ajusta la circulación de catalizador. La caída de presión en la línea de levantamiento es usada como un parámetro de control debido a que varía directamente con el flujo de catalizador en la línea de levantamiento. La velocidad de elevación de catalizador que se desarrolla por la válvula “L” es controlada por la separación constante del flujo de gas de levantamiento entre las inyecciones de aire primario y secundario.

En la práctica esto se logra manteniendo constante el flujo total de gas y variando solamente la velocidad del gas de levantamiento secundario.

Hay varios riesgos relativos a la seguridad de la transferencia de catalizador entre la sección de reacción y la sección de regeneración. Esto es debido a que las dos secciones operan a presiones diferentes y bajo diferentes ambientes. Primeramente el equipo de baja presión en la sección de regeneración deberá mantenerse siempre a salvo de la alta presión de la sección de reformación. Segundo, el ambiente de hidrógeno/hidrocarburo de la sección de reacción deberá mantenerse siempre aislado del ambiente de oxígeno de la sección de regeneración. A través del diseño del equipo y a través de la secuencia programada del SCRC, la sección de regeneración cumple éstas tareas.

Las atmósferas hidrógeno/hidrocarburo y de oxígeno, están separadas por el uso de “burbujas de nitrógeno”. Una burbuja de nitrógeno es una región entre un equipo que contiene hidrógeno y un equipo que contiene oxígeno mantenida como atmósfera de nitrógeno puro. Esto se realiza manteniendo la región de nitrógeno puro a una presión más alta que la del equipo en cualquier lado de él.

Las burbujas de nitrógeno son mantenidas en la sección de regeneración justamente debajo de los reactores (sistema de transferencia de catalizador agotado, y la tolva de separación) y justamente debajo de la torre de regeneración (acumulador de nitrógeno de sello) las presiones del reactor y del regenerador se mantienen separadas permitiendo que un gradiente de presión exista a través de las bajantes llenas con catalizador.

La caída de presión es mantenida por el flujo de gas desde la alta presión hasta la baja presión a través del catalizador. Estos gradientes de presión son mantenidos entre la tolva de separación y la torre de regeneración y entre diferentes zonas dentro de la tolva de retención.

### **10.1 IMPORTANCIA DE LA REGENERACIÓN CONTINUA DEL CATALIZADOR (CCR).**

A principios del siglo XX, la obtención de gasolina de calidad era cuestión de suerte. La naturaleza proporcionaba los ingredientes, casi siempre parafinas (hidrocarburos lineales y cíclicos), pero diluidos con otros componentes contenidos en el petróleo crudo.

En la actualidad la gasolina es obtenida por la Refinación del Petróleo, mejorando sus características através de su reformulación. Las causas que han implicado el mejoramiento de la gasolina son:

1. El Petróleo crudo que tiene un máximo de 25-30% de gasolina natural con índice de octano de 40 a 60 son demasiado bajos para usarse en los motores modernos de combustión interna. Esto se debe a la estructura molecular de los hidrocarburos que la constituyen.
2. La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda provocada por los cientos de millones de vehículos que circulan diariamente.

Las dos razones aquí mencionadas crearon el reto para los científicos de cómo remodelar las moléculas del petróleo para producir más y mejores gasolinas ya que algunos hidrocarburos no son apropiados para ser usados, porque su composición no cuenta con suficientes átomos de carbono por molécula o porque tienen demasiados. Otros cumplen con el número requerido de carbonos, pero las moléculas están en forma lineal en vez de ramificada o cíclica.

La gasolina primaria está compuesta por un número adecuado de carbonos, pero la forma en que están colocados dentro de la molécula no le imparten un mejor octanaje. Para mejorar la calidad de esta gasolina, se hace pasar por la Planta Reformadora de Naftas, que revoluciona la producción de gasolina, dando paso a la Reformadora de Regeneración Continua del Catalizador, dicha planta permite producir volúmenes importantes de gasolinas de alto octano y bajo contenido de azufre, esto justifica el exceso de naftas que actualmente se envían a hidrosulfurar, incrementando el consumo de Crudo Maya para la obtención de gasolina. Este proceso de Reformación ha sido un puntal para la mayoría de las Refinerías. El objetivo original del proceso es el mejoramiento de las naftas de bajo octanaje de destilación primaria para ser mezcladas con otras gasolinas y obtener combustibles para motores de más alto octanaje mediante la promoción catalítica de grupos específicos de reacciones químicas, como es el caso de los hidrocarburos aromáticos, obtenidos de fracciones del petróleo por la combinación de procesos tales como reformación, extracción de aromáticos y fraccionamiento.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para poder satisfacer las necesidades cambiantes de la industria tanto por los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores y de ingeniería, como por el aumento de

flexibilidad del proceso de reformación; logrando satisfacer las necesidades actuales y futuras de la industria.

Con el desarrollo de los Catalizadores bimetalicos para reformación, se ha demostrado una mejora en la actividad, estabilidad y selectividad que los catalizadores hechos solamente con platino, logrando que las refinerías extiendan su operación de reformación a mayor cantidad de carga y aumentando el nivel de octanaje de los productos.

Debido a que estos catalizadores tienen una mayor sensibilidad ante los contaminantes de la carga y ante las alteraciones operacionales diarias, la actividad disminuye a medida que se utiliza el catalizador. Esta desactivación es ocasionada por ensuciamiento que produce un bloqueo físico de la superficie del catalizador; la separación de este sólido es realizada por una regeneración del catalizador y en el caso que la superficie del catalizador se modifique lentamente en los sitios activos por sustancias que no se separan fácilmente, se provoca un proceso que suele denominarse envenenamiento. La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina reactivación.

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy serio ya que en la mayoría de los casos, el catalizador es muy valioso para ser desechado. Si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. Aún en esos casos en los cuales el costo sea tan bajo que no se requiera regeneración, el procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa con circunstancias de alto riesgo. Si esto se hace necesario a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico por pérdidas en la producción. El límite económico exacto del tiempo requerido entre paros depende de los procesos en particular, pero en general, si la actividad no puede mantenerse por un periodo de varios meses, el costo de paros y arranques probablemente será prohibitivo ya que las condiciones que se presentan en un paro o arranque tienden a agravarse por el hecho de que el proceso sufre modificaciones súbitas y es entonces cuando la unidad de proceso se encuentra expuesta a su mayor riesgo.

La regeneración en "in situ" es una forma de solventar esta dificultad, requiriéndose en el proceso contar con uno o más reactores adicionales si se quiere una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación.

## CONCLUSIONES

Se ha explicado que durante el proceso de Reformación de nafta hidrodesulfurada, el catalizador que es utilizado en este proceso pierde actividad, siendo la razón principal de esta desactivación la formación de carbón en la superficie del catalizador que es causada por la transformación de naftenos y parafinas en compuestos aromáticos. La velocidad de las reacciones con estos modernos catalizadores de reformación es alta, en consecuencia la generación y acumulación de carbón es más rápida.

La desactivación del catalizador es restaurada quemando el carbón bajo condiciones cuidadosamente controladas, a través del proceso que forma parte del reactor de la unidad de reformación, por lo que la importancia en la Regeneración Continua del Catalizador (CCR) en un proceso donde no se permite realizar paros continuos para el cambio y reposición de catalizador es:

- ◆ Ahorro de tiempo durante los paros para cambiar el catalizador.
- ◆ Disminución de riesgo en un paro y arranque del Proceso.
- ◆ Evitar pérdidas de producción.
- ◆ Evitar que el proceso se vuelva antieconómico.
- ◆ Anticontaminante, evitando desechar el catalizador.

### **1. Ahorro de tiempo durante los paros para cambiar el catalizador.**

Los procesos que requieren el uso de reactores cuentan con catalizadores que mejoran las reacciones de obtención de gasolina, estos reactores y las unidades que se ven involucradas en el proceso son programados para estar fuera de servicio durante el cambio del catalizador desactivado. Esto se debe principalmente a que algunos reactores no cuentan con un sistema de regeneración del catalizador dentro del proceso, impidiendo que el catalizador sea regenerado en sitio, sin la necesidad de parar la planta para hacer el cambio de catalizador nuevo o para regenerar el catalizador desactivado.

Las plantas que no cuentan con este sistema, se ven desfavorecidas al tener que programar un paro en la sección de la planta donde interviene el reactor, estos paros pueden durar desde horas hasta días, dependiendo de las condiciones del proceso.

### **2. Disminución de riesgo en un paro y arranque del Proceso.**

Cuando se realizan paros en los reactores de Reformación, para cambiar el catalizador, se debe notificar el paro y arranque de la planta a otras áreas de la refinería que pueden sentir los efectos de sacar de operación los equipos. Para esto se tendrán varios extinguidores de CO<sub>2</sub> y una manguera de agua con una boquilla para hacer cortina. Cualquier persona que entre a los reactores, deberá utilizar el equipo de seguridad apropiado para entrar a una atmósfera inerte y cuando se cargue el catalizador a los reactores se deberá contar con una protección contra polvo.



El vaciado del catalizador agotado en tambos puede presentar formación de chispas de pirritas, por lo que el personal deberá usar protección ocular y facial y deberán usar camisas de mangas largas, con el cuello y los puños bien abotonados, los tambores vacíos; se guardan con sus tapas, empaques, anillos y candados en un lugar seco ya que estos serán usados para enviar el catalizador agotado y los finos a recuperación de platino.

El cargado del catalizador no deberá hacerse durante un día lluvioso o durante inclemencia de tiempo para no exponer el catalizador a la humedad, ya que se dañarían las propiedades químicas del mismo y se reduciría su actividad.

Para iniciar el arranque de un reactor primero se inicia con una purga con nitrógeno a toda la unidad, para eliminar el oxígeno, en ningún momento debe purgarse la cama de catalizador con aire húmedo (del ambiente o aire de la planta) esto provocaría una combustión espontánea. Se elimina la humedad que pudiera tener el reactor, secándose para minimizar el lavado de los cloruros del catalizador durante la secuencia del arranque, para liberar el agua del catalizador se puede usar el calentador de la zona de reducción de la CCR.

Estas indicaciones se tendrían que repetir cada vez que la planta tuviera que programar un paro, haciendo el cambio de catalizador en los reactores, en caso de que no se contara con un proceso de regeneración continua en el sitio.

### **3. Evitar pérdidas de producción.**

Una planta que tenga que parar para regenerar el catalizador de sus reactores, dejará de producir volúmenes importantes de gasolina de alto octano y bajo contenido de azufre, teniendo que importar de otras partes componentes de alto octano para poder producir Gasolina Comercial.

### **4. Evitar que el proceso se vuelva antieconómico.**

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy valioso si no se cuenta con un sistema de regeneración continua del catalizador, ya que éste tendría que ser sustituido por catalizador nuevo. Si la actividad del catalizador disminuye en un tiempo muy corto, la sustitución del catalizador agotado se realizará muy frecuente. Este procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa, resultando antieconómico por pérdidas en la producción, incrementando el precio del producto más el costo de catalizador nuevo.

En el CCR (Regeneración Continua del Catalizador) de los reactores, se hace regenerar el Catalizador a una velocidad de 1,500 lb/hrs, para tres reactores con capacidad total de 150,000 lb de catalizador, tardando en regenerar el catalizador cuatro días, evitando parar el proceso y cargar nuevo catalizador.

El costo anual de mantenimiento de una planta que cuenta con una regeneración continua de su catalizador se estima que es un 3% de la inversión inicial, evitando parar el proceso de producción de Reformado en un periodo muy amplio.

**5. Anticontaminante, evitando desechar el catalizador.**

El catalizador que es usado en el CCR (Regeneración Continua del Catalizador) tiene una vida útil de dos años operando a máximas condiciones.

En el caso de que la vida útil del catalizador llegue a su fin, éste se descargará bajo una atmósfera inerte de nitrógeno para que el catalizador agotado, no tenga contacto con el aire, se descargara directamente en tambores donde lo mejor es cribar el catalizador después de que se ha enfriado a temperatura ambiente, cada tambor tendrá una purga de nitrógeno durante la descarga.

El catalizador agotado es devuelto a la compañía que suministro el catalizador para la recuperación de platino. Esta devolución, normalmente se realiza en tambores sellados con su tapa y empaque adecuado, para evitar que estén en contacto con humedad.

La desactivación del catalizador por formación de coque, ha limitado el uso industrial de los catalizadores. Pero el conocimiento de los mismos, permite abordar la eliminación o al menos el control de este fenómeno perjudicial, que es quizá el más importante desde la óptica del ingeniero de Planta.

**Manual de Reformación de Naftas**, Subdirección de Transformación Industrial Gerencia de Operación de Refinerías., Ing. Braulio Villagómez Arias Pemex Refinación.

**Manual de Operación de la Regeneración Continua CCR**, en una planta Reformadora de Naftas en el Proyecto de Reconfiguración de la Refinería de Salamanca, Gto. Elaborado por Pemex Refinación y Samsung Ingeniería México S.A. de C.V.

**Cyclemax CCR Unit, General Operating**, Manual Elaborado por la Compañía UOP.

**CCR Platforming Process**, Project Madero in Petróleos Mexicanos, Elaborado por la Compañía UOP.

### **Tesis Consultadas**

Modelamiento de las Plantas de MTBE y TAME de la Refinería de Salina Cruz Oaxaca, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.  
Autor: Ing. Martha García Espitia.

### **Documentos consultados en Internet**

<http://lectura.ilce.edu.mx>

La Ciencia para todos, Catalizadores la piedra filosofal del siglo XX. Autores Sergio Fuentes y Gabriela Díaz

<http://lectura.ilce.edu.mx>

La Ciencia para todos, Usos y Abusos de la Gasolina. Autores: Isaac Schifter y Esteban López Salinas.

<http://www.cebb.ulpgc.es/quimica/usuarios/corganica/HIDRAROMaTICOS.htm>

Hidrocarburos Aromáticos. Autores: José Luís Eiroa Martínez

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/14npd.htm>

Revista Octanaje No. 14

Características de los componentes empleados en la formulación y producción de las Gasolinas, Producción: José Antonio Rosas Jaramillo y Nicolás Rodríguez Martínez.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/13gas.htm>

Revista Octanaje No. 13

Evolución de los Requerimientos de Calidad de los productos Petrolíferos. Producción: José Antonio Rosas Jaramillo y Nicolás Rodríguez Martínez.

---

---

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nsstrprd10.htm>

Revista Octanaje No. 10

Gasolinas Reformuladas. Producción: Nicolás Rodríguez Martínez.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd8.htm>

Revista Octanaje No. 8

Nueva opción para el público consumidor. Producción: Miguel Leiva Nuncio, Daniel Salazar Sotelo y María Lourdes Martínez Bermúdez.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd7.htm>

Revista Octanaje No. 7

Las gasolinas, características e impacto en la operación de los vehículos y en el medio ambiente. Producción: Nicolás Rodríguez Martínez.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd3.htm>

Revista Octanaje No. 3

Evolución de las gasolinas automotrices en Pemex a partir de la Expropiación Petrolera. Producción: Agustín Heredia Veloz y Primitivo Cibrian de León.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/que.htm>

Revista Octanaje

Que es Octanaje. Producción: José Barros Castillo.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/26gas.htm>

Revista Octanaje No. 26

Elaboración de Gasolina en Pemex Refinación. Producción: Humberto Cruz Otiz.

<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd29.htm>

Revista Octanaje No. 29

Gasolinas Reformuladas (una nueva generación de combustibles). Producción: Nicolás Rodríguez Martínez.

### **Revistas Consultadas**

Octanaje No. 22, Marzo Abril de 1999, Octane Booster pag. 32 y 33. Coordinador General José Esteban Esponda Hernández. Editorial Franquicia Pemex

---

---