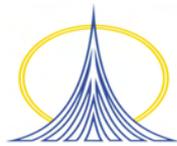




**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO.**



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**“REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES
DESACTIVADOS
DEL PROCESO H-OIL.”**

T é s i s.

Que para obtener el título de

I n g e n i e r o Q u í m i c o

Presenta.

Griselda Argelia Rivera Vargas

Director: I.Q. Eduardo Vázquez Zamora

México D.F., FEBRERO 09



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

AMIS PADRES

En especial a mi madre por su dedicación y apoyo; por su gran valor ante los retos y su cariño.

AMIS HERMANOS

Por estar siempre conmigo en especial a ti Diana[‡] por enseñarme a vivir la vida y a Sayra por estar conmigo, Gonzalo y Marcos.

AMIFAMILIA.

A mi abuela, mi tía Susana y mi tío Rogelio por todo el apoyo que me han dado.

AMINUEVAFAMILIA.

A mi nueva familia mi esposo Raymundo y mi hijo Tristan.

AMIASESOR.(EDUARDOVAZQUEZZAMORA)

Gracias por aceptar este proyecto y ayudarme a concluirlo.

AMISINODALES

Gracias por orientarme en la realización de este trabajo que es de gran importancia para mi formación.

AMIS PROFESORES

Gracias por que cada uno de ustedes contribuyo en mi formación profesional, espero poder cumplir con sus expectativas.

Índice

	Pág.
Resumen	1
Introducción	2
Objetivos	6
Capítulo 1. Refinación del petróleo	7
1.1 Refinación	7
1.2 Ubicación del proceso H-Oil	16
Capítulo 2. Craqueo catalítico con Hidrogeno	18
2.1 Craqueo catalítico	18
2.2 Reacciones de craqueo	19
2.3 Procesos de craqueo	21
2.4 Proceso H-Oil	23
Capítulo 3. Catalizadores gastados	25
3.1 ¿Que es un catalizador?	25
3.2 Tipos de catalizadores	25
3.3 ¿Que es un catalizador gastado?	28
Capítulo 4. Rejuvenecimiento	32
4.1 Proceso de Rejuvenecimiento	32
4.2 Metodología Experimental.	34
Capítulo 5. Resultados y Discusión	39
Conclusiones.	44
Bibliografía	46

Índice de tablas y gráficos.

	Pág.
Tabla 1. Propiedades del petróleo mexicano Maya pesado en comparación con otro petróleo pesado estándar	2
Figura 1. Hidrocarburos azufrados y nitrogenados.	5
Tabla 2. Diagrama de flujo de una refinería	15
Figura 3. Ubicación del proceso H-Oil	17
Figura 4. Reacción de craqueo con Hidrogeno	21
Tabla 2. Procesos de craqueo con Hidrogeno	22
Figura 5. Diagrama de Flujo de proceso del proceso H-Oil.	24
Figura 6. Estructura de un Nano tubo.	27
Tabla 3. Constituyentes potencialmente peligrosos desechados	30
Tabla 4. Características peligrosas de los desechos catalíticos	30
Tabla 5. Valor en el mercado de los metales que constituyen un catalizador.	33
Figura 7. Diagrama de bloques del proceso de Rejuvenecimiento de catalizadores del proceso H-Oil	34
Tabla 6. Condiciones de operación de las soluciones utilizadas en la lixiviación.	37
Figura 8. Diagrama de Flujo del Proceso de HDS de gasóleo	38
Tabla 7. Análisis elemental del catalizador durante el rejuvenecimiento.	39
Tabla 8. Constantes Kps. de algunos compuestos.	40
Tabla 9. Contenido de Metales en las Muestras rejuvenecidas Resultados en %	40
Tabla 10. Propiedades texturales de las muestras después de lixiviarlas.	41
Tabla 11. % de HDS en las muestras con evaluación catalítica.	41
Tabla 12. Resultados de contenido de metales y propiedades físicas del catalizador en las etapas del proceso de rejuvenecimiento.	42
Figura 9. Comparación de contenido de metales.	42
Figura 10. Comparación del area superficial y diametro de poro	43
Figura 11. Comparación del volumen de poro	43
Figura 12. Contenido de Metales de las muestras de catalizador.	43
Figura 13. Grafica de conversión a diferentes mezclas de catalizador	43

Resumen

El presente trabajo de tesis propone un método para la regeneración o rejuvenecimiento de catalizadores gastados del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ del proceso H-Oil para lo cual se seguirá la siguiente secuencia de documentación.

En el capítulo 1 se aborda el proceso de refinación ubicando al Proceso H-Oil; indicándose algunas propiedades del crudo Mexicano y el porque del usos de proceso H-Oil; en el capítulo 2 se habla de el craqueo catalítico como una de las fases de la refinación del petróleo siendo esta de las más importantes en donde el Proceso H-Oil forma parte, se muestran las características de proceso y las propiedades de su catalizador para con ello en el capítulo 3 definir que es un catalizador gastado o agotado sugiriendo en base a esto en el capítulo 4 un método de rejuvenecimiento para su rejuvenecimiento y posterior reutilización.

En el último capítulo se presenta el método propuesto el cual se basa en las propiedades tanto de los contaminantes del catalizador como de los constituyentes del mismo; la metodología experimental comprende lavado, lixiviaciones ácidas y básicas y regeneración oxidativa, concluyendo con estudios de las muestras de catalizadores a los cuales se les aplicó el proceso de rejuvenecimiento.

Introducción

El petróleo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, crudo pesado, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos (Tabla1). Debido a las altas concentraciones de asfaltenos que contiene el crudo Maya (14.5 por ciento del total del residuo), además de cenizas y residuos de carbón (17.2 por ciento), aproximadamente el 32 por ciento de los residuos extraídos no son útiles para los fines de refinación [1].

Propiedades	Maya pesado	Petróleo pesado estándar
(% peso)		
Carbón	84.7	86.68
Hidrógeno	10.4	11.3
Nitrógeno	0.4	0.35
Sulfuros	3.8	1.0
Cenizas	0.05	0.043
Asfaltenos	15	4.69
Viscosidad (SSF 50°C)	376	112
Grado API	21.5	14.7
Oxígeno	0.34	
Níquel	53	
Vanadio	292	

Tabla 1. Propiedades del Petróleo Mexicano Maya pesado en comparación con otro petróleo pesado estándar [1].

Es por ello que diversos organismos nacionales y extranjeros han estudiado profundamente diversas vías para el tratamiento y separación de estas fracciones, como los procesos

denominados hidrotratamientos, entre ellos se encuentra el proceso ACR (por sus siglas en inglés, proceso mejorado de reactor de rompimiento) el cual es un método selectivo para la obtención de etileno; el proceso CHERRY-P (proceso de refinación de petróleo con compresión y calor de la reformación final) es otro proceso para convertir crudo pesado y asfáltenos en destilados ligeros; el proceso VISBREAKING es usado para bajar la viscosidad mediante métodos térmicos. La finalidad común de estos procesos es la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, entre ellos el níquel y vanadio, que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo, además permiten eliminar problemas de envenenamiento en catalizadores que producen los contaminantes en procesos de refinación posteriores (por ejemplo, el proceso FCC) presentes en las cargas [2,3].

Estos procesos se aplican cada vez con más frecuencia por que es necesario procesar crudo pesado con una concentración mayor de moléculas con altos pesos moleculares y heteroátomos.

México extrae petróleo pesado, un ejemplo de ello, es el complejo petrolero de Cantarell, situado en Campeche, el más grande de México y segundo a nivel mundial, que hoy produce más de un millón de barriles diarios.

El año pasado, de los tres millones 256 mil barriles diarios de crudo que produjo, Petróleos Mexicanos (PEMEX), Cantarell contribuyó con un millón 788 mil barriles al día, es decir, prácticamente el 55 por ciento.

La reserva probada al 1 de enero de 2006 ascendía a seis mil 61 millones de barriles de petróleo crudo equivalente, cantidad que ha sido certificada desde 1997.

En 2004 alcanzo el nivel máximo de producción de dos millones 125 mil barriles diarios de petróleo.

Cada año las reservas de Cantarell disminuyen 14 por ciento. En 2015 solo producirá 450 mil barriles diarios de crudo, la cuarta parte de lo que producirá en el 2007 [4], siendo crudo cada vez mas pesado.

El proceso que se emplea en México para el tratamiento de crudos o residuos pesados es el proceso H-Oil™, en el cual se realiza el hidrorompimiento con objeto de disminuir el residuo asfáltico y el lubricante de los extractos del vacío a fracciones más valiosas y generalmente más ligeras, reduciendo los componentes pesados.

En México existen 2 plantas del proceso H-Oil™, una localizada en la Refinería de Tula inaugurada en 1997 y otra en la Refinería de Salamanca. En esta última, nombrada Ing. Antonio M. Amor, se tratan alrededor de 25 000 BPSD (Barriles por Día de Operación) de petróleo crudo y aceites extraídos de la plataforma de Poza Rica.

La ventaja en la producción petrolífera es que el proceso puede desulfurizar, así como flexibilidad en la conversión, debido a que puede manejar el residuo atmosférico y el residuo de la destilación de vacío, que contienen elevados niveles de azufre, de nitrógeno y compuestos organometálicos [1].

El hidrotratamiento catalítico consiste en eliminar el azufre convirtiendo a moléculas que contienen S (como los dibenzotiofenos, mercaptanos, etc., es decir, moléculas altamente refractarias) en H₂S e hidrocarburos con pesos moleculares menores y la desmetalización de residuos para alimentar a unidades de coquización o unidades de residuo FCC, para la producción de combustibles bajos en sulfuros o para la producción de asfaltos mezclados [5].

La Figura 1 muestra algunos compuestos de azufre y nitrógeno que pueden estar presentes en las corrientes que se tratan en el proceso H-Oil™ y que pueden ser transformados en moléculas más pequeñas.

El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas alrededor de 190 Kg/cm² y 450 °C [1]. La reacción se realizó en un reactor químico de lecho de ebullente con

catalizador sólido constituido por γ -alúmina impregnada con molibdeno como fase activa y níquel o cobalto como promotor del Mo para producir petróleo ligero [6].

El proceso de Petróleos Mexicanos incluye dos reactores paralelos, un calentador para el petróleo, un calentador para recircular y enviar el hidrógeno a los compresores, dos compresores para enviar el hidrógeno a los reactores, un compresor que recircula el gas y una serie de separadores líquido vapor.

Las corrientes líquido y vapor producidas en la sección de reacción son procesados en la sección de fraccionamiento. La presión de la sección de reacción está normalmente controlada por ajustes de temperatura del reactor, el flujo de alimentación y el hidrógeno.

Hay un flujo controlado en el lazo de recirculado de gas el cual puede ser usado para mover el gas del sistema.

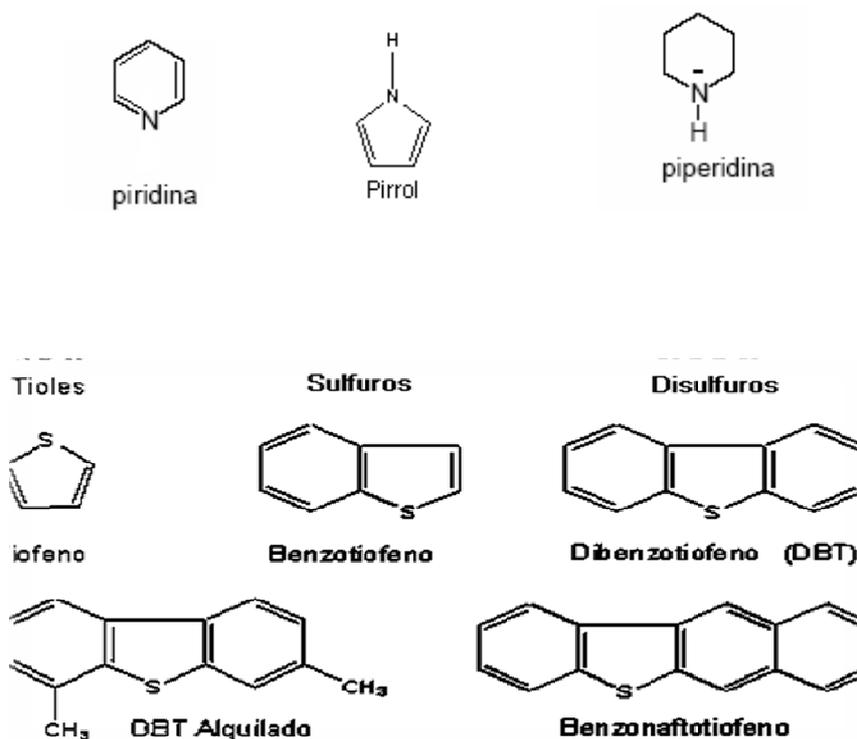


Figura 1. Hidrocarburos azufrados y nitrogenados.

En el reactor las partículas del catalizador están en movimiento aleatorio, por circulación interna de la fase líquida. Cada reactor tiene una bomba insertada en la cabeza inferior. El catalizador libre de petróleo es colectado en las columnas de alimentación y son recirculadas con las bombas internas.

Este catalizador al término del proceso queda desactivado y es desechado como desperdicio alguna parte es recolectada pero la mayoría se desecha y con ello todos los constituyentes del mismo los cuales contaminan el ambiente al ser indebidamente confinados; es por ello que el presente trabajo pretende proponer un método de recuperación de los catalizadores para su posterior reutilización.

Objetivo General

Recuperar los catalizadores del tipo de Níquel- Molibdeno desactivados provenientes del proceso H-Oil.

Objetivo específico.

- Desarrollar un método de recuperación con base a la solubilidad de contaminantes.

- Desarrollar un método de recuperación con base a la solubilidad de los componentes del catalizador.

Hipótesis.

Si los ácidos fuertes se combinan con un metal y reaccionan formando una sal, donde por una reacción de sustitución el metal es intercambiado, siguiendo la siguiente cinética del equilibrio:



Donde: M=Ni, Mo, V, Al,

y las bases reaccionan formando hidróxidos con el metal en la reacción:



por lo tanto siguiendo estas reacciones, es posible la extracción de los metales que envenenan el catalizador con lixiviaciones acidas y básicas selectivas hacia los metales que lo envenenan y por lo tanto la regeneración del mismo.

Capítulo 1. Refinación del petróleo

1.1 Refinación

El petróleo, tal como se extrae del yacimiento, no tiene aplicación práctica alguna. Por ello, se hace necesario separarlo en diferentes fracciones que sí son de utilidad.

Este proceso se realiza en las refinerías. El conjunto de operaciones que se realizan en las refinerías para conseguir estos productos son denominados “procesos de refino”.

La industria del refino tiene como finalidad obtener del petróleo la mayor cantidad posible de productos de calidad bien determinada, que van desde los gases ligeros, como el propano y el butano, hasta las fracciones más pesadas, fuelóleo y asfaltos, pasando por otros productos intermedios como las gasolinas, el gasoil y los aceites lubricantes.

El petróleo bruto contiene todos estos productos en potencia porque está compuesto casi exclusivamente de hidrocarburos, cuyos dos elementos son el carbón y el hidrógeno. Ambos elementos al combinarse entre sí pueden formar infinita variedad de moléculas y cadenas de moléculas.

Los procesos de refino dentro de una refinería se pueden clasificar, por orden de realización y de forma general, en destilación, conversión y tratamiento.

Antes de comenzar el proceso de refino se realiza un análisis de laboratorio del petróleo, puesto que no todos los petróleos son iguales, ni de todos se pueden extraer las mismas sustancias. A continuación se realizan una serie de refinados “piloto” donde se experimentan a pequeña escala todas las operaciones de refino. Una vez comprobados los pasos a realizar, se inicia el proceso [17].

Ningún petróleo crudo, considerado en forma aislada según el yacimiento original, puede suministrar la gama total de productos terminados exigidos por el mercado consumidor en las proporciones y calidades necesarias.

La función principal de una refinería consiste en obtener de los crudos a su disposición las cantidades adecuadas de naftas, gas licuado, kerosene, gas oil, lubricantes, fuel oil, parafinas, asfaltos y demás especialidades, en la forma más económica posible.

Para ello deben emplearse tipos de petróleo, procesos, plantas y equipos adecuados, cuyo desarrollo es producto de una constante investigación.

Una refinería moderna está diseñada de tal manera que su flujo, desde el bombeo inicial de petróleo crudo hasta la salida final de los productos terminados, constituye un proceso continuo. Cualquier interrupción en el mismo significará una considerable pérdida de tiempo, dinero y mano de obra. El manejo de una refinería construida de acuerdo a las técnicas actuales es casi enteramente automático. Existen sistemas electrónicos de control que regulan la temperatura, alimentación y muchas otras variables de los procesos, como así también dirigen la compleja integración de las distintas líneas de producción.

La destilación fraccionada.

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas están compuestas de átomos de carbono e hidrógeno. Centenares de diferentes clases de hidrocarburos se encuentran en el petróleo crudo; por otra parte, según sea el origen de estos crudos, también varían las proporciones de los hidrocarburos que lo forman.

Al alargarse la cadena de átomos de carbono que constituye la "columna vertebral" de sus moléculas, los hidrocarburos varían de gases a líquidos a temperatura ambiente (superiores a 5 átomos de carbono por molécula) y de líquidos a semisólidos (más allá de 18 átomos de carbono por molécula).

La primera parte en el proceso de refinación consiste en separar la mezcla de hidrocarburos en grupos o fracciones similares, es decir de rango de destilación similar. Esta separación se logra mediante un proceso llamado "destilación fraccionada".

La destilación de petróleo crudo se basa en que cuando el petróleo crudo es calentado, los hidrocarburos más livianos y volátiles se vaporizan primero, haciéndolo al final las fracciones más pesadas y menos volátiles. Estos vapores son luego enfriados y transformados en líquidos a temperatura ambiente. Esta propiedad permite separar los distintos hidrocarburos componentes de la mezcla.

En la refinería la destilación se lleva a cabo en las llamadas "torres de fraccionamiento", constituidas por altos cilindros de acero que en algunos casos pueden alcanzar 40 m de altura y que en su interior poseen platos separadores. La temperatura en la base de la columna es elevada y desciende gradualmente hacia la parte superior, en forma uniforme.

Los vapores provenientes del petróleo crudo calentado se elevan por el interior de la columna a través de los mencionados platos. Cuando estos vapores toman contacto con el plato cuya temperatura es inmediatamente inferior a su punto de ebullición, se condensan. Los hidrocarburos más volátiles se elevan hasta la parte menos caliente de la columna, en la parte superior, antes de condensarse, mientras que los menos volátiles vuelven al estado líquido cerca de la base. En la base misma se deposita un residuo viscoso que no alcanza a vaporizarse.

Para facilitar la separación de los distintos hidrocarburos, la columna se encuentra dividida interiormente por platos consistentes en bandejas de acero perforadas, colocadas a intervalos desde la cima hasta el fondo. Como consecuencia del gradiente térmico existente en el interior de la columna, cada bandeja tiene una temperatura más baja que la inferior.

El petróleo se calienta primero en un horno y luego es llevado a la parte inferior de la columna fraccionadora. Las partes que componen el petróleo crudo se conocen con el nombre de fracciones; algunas de ellas han elevado su temperatura como para entrar en ebullición y por consiguiente se vaporizan y ascienden por el interior de la torre a través de las perforaciones en las bandejas, perdiendo calor al subir.

Cuando cada fracción llega a la bandeja donde la temperatura es justamente inferior a su punto de ebullición, se condensa y vuelve a la forma líquida sobre la bandeja.

Otras fracciones continúan ascendiendo por la columna en forma de vapor pues se condensan a temperaturas más bajas y vuelven al estado líquido en otras bandejas situadas más arriba.

Para lograr una separación más exacta de las fracciones, las perforaciones de las bandejas se encuentran cubiertas por unas tapas especiales llamadas "campanas de burbujeo", cuya forma es la de una cubeta invertida cuyos bordes no alcanzan a tocar el fondo de la bandeja. Estas campanas obligan a los vapores a pasar burbujeando a través del líquido que se acumula en cada bandeja en los distintos niveles. Esto ayuda a condensar los vapores ascendentes, si pertenecen a la fracción que se está acumulando en esta determinada bandeja, mientras que el calor que asciende desde la parte inferior ayuda a los vapores que puedan haberse mezclado con el líquido a subir hasta la bandeja siguiente.

Las bandejas están asimismo dotadas de caños por los cuales el exceso de líquidos que se acumula fluye (o escurre) de la bandeja superior a la ubicada inmediatamente por debajo, donde vuelve a calentarse. Esta repetición del proceso se traduce en una separación más perfecta de las fracciones.

Mediante este método de destilación, las distintas fracciones se separan gradualmente unas de otras repartiéndose en las bandejas de la torre de fraccionamiento. La temperatura a lo largo de una de estas torres se gradúa en la parte superior haciendo recircular una parte del material que se condensa en esa sección de la columna: esta etapa se denomina "reflujo".

Aunque en cada bandeja se recolecta líquido de un rango de ebullición relativamente corto, siempre se condensará cierta cantidad de material con un punto de ebullición más bajo que el grueso del líquido en la bandeja. Por lo tanto, se extrae el líquido de determinadas bandejas y se lo trata en columnas secundarias llamadas despojadores. Aquí el líquido desciende a través de pocas bandejas (3 a 10), mientras que una corriente ascendente de vapor hace hervir los componentes más livianos, acortando así el rango de ebullición del líquido. Los vapores provenientes de esta re ebullición ingresan nuevamente en la columna

principal. Con el empleo de estos "despojadores" pueden obtenerse fracciones de kerosene y gas oil, a partir de petróleo crudo, sin otras destilaciones posteriores.

Otras fracciones que se extraen de la torre de destilación son:

El gas de refinería, constituido por la fracción más liviana, que se obtiene en lo alto de la torre y puede usarse como combustible o como materia prima para otros productos luego de ciertos procesos petroquímicos; gasolinas que servirán para obtener motonaftas; y fracciones más pesadas que se utilizarán como alimentación en procesos posteriores en otras plantas, para obtener una extensa gama de productos.

El proceso descrito no altera la estructura molecular de los hidrocarburos y no da origen a nuevos compuestos. Existen otros procesos basados en estas mismas propiedades y que conjuntamente con el anterior pueden designarse genéricamente como "procesos de separación física". Ellos incluyen:

- **Cristalización:** separación de acuerdo al tamaño y tipo de moléculas, tal como en los procesos de desparafinado combinados con filtrado o centrifugado.
- **Extracción por solventes:** separación de acuerdo al tipo de moléculas, por ejemplo la separación de compuestos aromáticos, aprovechando las diferencias en el grado de miscibilidad con un tercer componente (solvente) que puede ser anhídrido sulfuroso líquido para obtener kerosene o furfural para obtener aceites lubricantes.
- **Adsorción:** separación de acuerdo al tamaño o tipo de moléculas, haciendo uso de los diferentes grados de adhesión a materiales porosos (sistemas gas/sólido y líquido/sólido).
- **Absorción:** separación de acuerdo al tamaño o tipo de las moléculas, utilizando los diferentes grados de solubilidad en un líquido, por ejemplo, gases livianos de los más pesados (sistemas gas/líquido).

Procesos de conversión química. Si el petróleo crudo fuese sometido solamente a procesos físicos, la proporción de los productos obtenidos estaría totalmente desajustada con las necesidades del mercado consumidor. Los procesos de conversión que involucran cambios en el tamaño y estructura molecular de los hidrocarburos constituyen una parte fundamental en las operaciones de una refinería moderna, pues posibilitan la conversión de productos que exceden las necesidades del consumo en otros cuya demanda es mayor. Esto ha sido logrado a lo largo de toda la línea de productos, y la punta de lanza ha sido la calidad de las naftas para motores a explosión.

Craqueo térmico y catalítico.

Mientras la destilación logra solamente separación de los diversos hidrocarburos contenidos en el petróleo crudo, el craqueo cambia su forma química o sea produce un cambio molecular por medio de temperatura y presión. Al comienzo este proceso sólo se utilizaba para la acción combinada de temperatura y presión (térmica), pero luego, al utilizarse un catalizador en el proceso, fue posible una mayor flexibilidad y el uso de menores presiones y temperaturas.

El craqueo térmico ofrece dos tipos de procesos sólo distinguibles por el tipo de carga que utiliza: fase mixta o fase vapor. En el primer caso se necesita mayor presión pero menor temperatura que en la fase vapor, lo que torna más crítico este último proceso. Diseños más recientes han permitido realizar el craqueo en presencia de vapor de agua (steam cracking), lo que ha mejorado notablemente los resultados. La temperatura de salida del horno puede alcanzar los 700°C, dependiendo del tipo de carga utilizada, lo que da como resultado la obtención de olefinas livianas (etileno, propileno, etc.), base de la petroquímica.

La introducción y posteriores avances del craqueo catalítico en los últimos 20 años ha resultado como reemplazo del otro proceso, especialmente en la obtención de naftas de alto valor octánico. Este proceso, especialmente diseñado para convertir destilados en gas y nafta, se realiza con un catalizador que promueve la conversión sin sufrir ningún cambio químico.

La carga de alimentación previamente calentada entra en contacto con el catalizador, también caliente, y produce la formación de gas que conjuntamente con el catalizador son conducidos al reactor. Allí se separan, y mientras los vapores pasan a las columnas de fraccionamiento, el catalizador se deposita en el fondo de donde es transferido al regenerador para su tratamiento y nuevo ciclo.

De la parte superior del fraccionador salen los productos livianos que, luego de su estabilización, se transforman en gases y nafta de alto valor octánico: los cortes laterales dan gas oil liviano y pesado, mientras que el producto pesado del fondo, que todavía contiene algo del catalizador, es enviado al reactor para ser incorporado a cargas pesadas. La conversión química es fundamental en una refinería moderna.

Alternativas de proceso.

Con la polimerización, las fracciones livianas, que son básicamente propilenos, reaccionan en presencia de un catalizador a base de ácido fosfórico para convertirse en naftas de buen número de octanos. La alquilación hace reaccionar el isobutano con butilenos en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico para producir cortes de nafta de alto octanaje. Estos cortes son excelentes para su utilización en la elaboración de naftas reformuladas por su óptimo comportamiento en el motor.

La función de la reformación (Reforming) es mejorar el octanaje de la nafta virgen por reacción sobre un catalizador a base de platino. El proceso modifica la estructura molecular de los hidrocarburos involucrados, convirtiéndolos en componentes de alto octanaje. Es también la principal fuente de obtención de aromáticos en la industria petroquímica. El proceso produce hidrógeno, elemento muy valioso para su utilización en desulfurización.

El azufre es el contaminante más severo de todos los cortes de hidrocarburos que produce una refinería. Su eliminación es esencial para la preservación del entorno y para evitar corrosión en los equipos de proceso de la refinería. El proceso más efectivo para lograrlo se

conoce como hidrotratamiento y consiste en hacer reaccionar el corte a tratar con hidrógeno en presencia de un catalizador a base de cobalto y molibdeno (o níquel y molibdeno).

El azufre se separa como sulfuro de hidrógeno gaseoso y puede ser posteriormente utilizado como carga en los procesos de recuperación de azufre.

El residuo pesado de destilación al vacío es un corte de escaso valor económico. La clave para obtener máximo retorno en una refinería es convertir ese "fondo de barril", lo que se logra por (coqueo térmico) en una cámara a 420/450°C. El proceso produce gases, nafta, diesel, gas oil pesado y coque (carbón). La mayor parte de los productos alimentan otros procesos.

El coque se vende como tal o se usa para procesos de calcinación; el gas oil pesado alimenta al craqueo catalítico, la nafta al reformado y el diesel al gas oil, previo tratamiento de estas dos corrientes. Las refinerías que no poseen coquing suelen contar con una unidad de reducción de viscosidad con el objeto de ahorrar el consumo de cortes más valiosos que deberían agregarse al residuo pesado para ajustar su viscosidad antes de destinarse a fuel oil.

La alimentación, al igual que en el coquing, es un residuo de vacío y esencialmente produce un residuo de menor viscosidad, gases y nafta de bajo valor, en un proceso de craquing térmico controlado para que no produzca carbón. Por medio del proceso catalítico del hydrocracking los hidrocarburos de alto punto de ebullición se convierten en fracciones livianas fuertemente revalorizadas. El hidrógeno aumenta la actividad catalítica y permite trabajar a menor temperatura, de manera más selectiva, los productos de reacción son saturados y predominantemente cadenas ramificadas. Puede considerarse como un craqueo catalítico al que se le ha superpuesto una hidrogenación.

En general, todos los productos que entrega una refinería se producen por mezclado, o blending de cortes de diferentes calidades en forma tal de alcanzar las especificaciones de los productos finales al menor costo posible.

1.2 Ubicación del proceso H-Oil

La Figura 3 muestra la secuencia de los procesos en una refinería moderna, con indicación de los principales flujos entre las operaciones.

El petróleo se calienta en un horno y se carga a una columna de destilación que opera a una presión atmosférica, donde se separa en butanos y gas húmedo más ligero, todo el intervalo de gasolinas no estabilizadas, nafta pesada, queroseno, gas-oil pesado y crudo de cabeza. El crudo de cabeza se envía a la torre de vacío y se separa en una corriente superior de gas-oil de vacío y una cola de crudo reducido.

Las colas de crudo reducido procedentes de la columna de vacío se craquean térmicamente en un coquizador retardado para producir gas húmedo, gasolinas coquizadas, gasóleo y coque. Los gasóleos procedentes de las unidades de crudo atmosférica y a vacío y el gasóleo procedente del coquizador se utilizan como alimentaciones para las unidades de craqueo catalítico o craqueo con Hidrogeno (proceso H-Oil).

Estas unidades rompen las moléculas pesadas en compuestos que hierven en el intervalo de la gasolina y del destilado combustible. Los productos procedentes del craqueo con hidrógeno son saturados. Los productos insaturados procedentes del craqueo catalítico se saturan y su calidad se mejora mediante reformado catalítico o hidrogenación.

Las corrientes de gasolina de la torre de crudo, del coquizador y de las unidades de craqueo se alimentan a un reformador catalítico para mejorar sus números de octano.

Los productos de reformado catalítico se mezclan para formar gasolinas normales y especiales para la ventas.

En la figura 3 se especifica la etapa del proceso de refinación en la que se realiza la operación de craqueo catalítico con hidrógeno (H-Oil). En México el proceso H-Oil no es muy antiguo a partir de 1986 Petróleos Mexicanos inicio el Proyecto H-Oil en Tula.

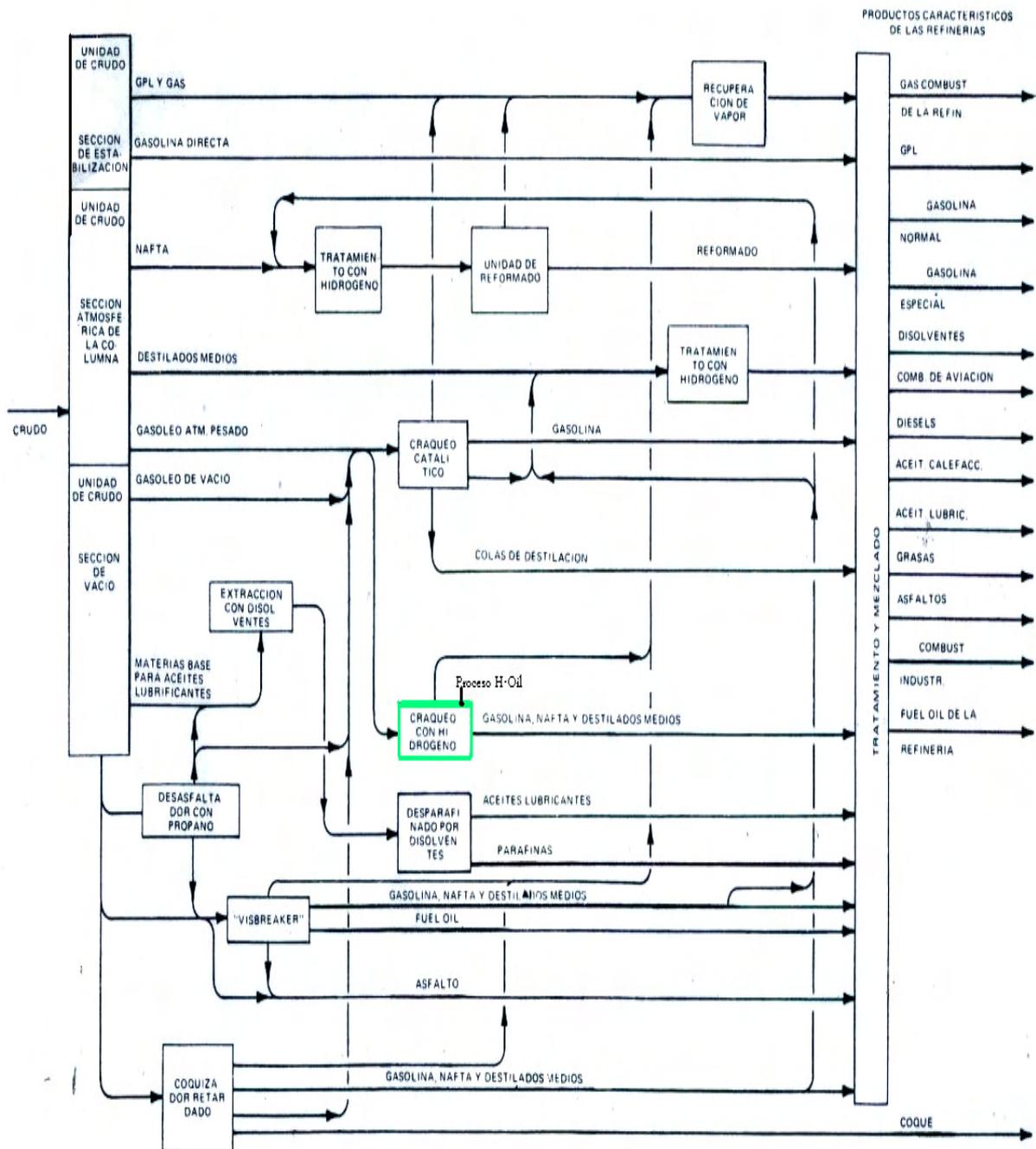


Figura 3. Ubicación del proceso H-Oil.

Capítulo 2. Craqueo catalítico con Hidrogeno

2.1 Craqueo catalítico

El craqueo catalítico es el proceso de la refinería más importante y más ampliamente utilizado para la conversión de aceites pesados en gasolina más valiosa y productos más ligeros. Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente, pero los procesos catalíticos han reemplazado casi completamente al craqueo térmico, debido a que se produce más gasolina con un mayor octanaje y menos aceites pesados y gases no saturados.

En una refinería moderna el craqueo catalítico y el craqueo con Hidrógeno trabajan conjuntamente. El craqueo catalítico toma como alimento los gasóleos atmosféricos y de vacío, más fácilmente craqueables, mientras que el craqueo con hidrógeno utiliza como alimento los aceites cíclicos y los destilados de coque. Estas corrientes son muy resistentes y soportan el craqueo catalítico, mientras que las mayores presiones y la atmósfera de hidrógeno las hacen relativamente fáciles de craquear con hidrógeno.

El proceso de craqueo catalítico con Hidrogeno lo desarrollo comercialmente la I.G. Farben Industrie en 1927 para convertir lignito en gasolina y fue llevado a Estados unidos por Esso Research and Engineering Company en los inicios de los años treinta para usarlo en la degradación de crudo de petróleo y sus productos.

Se han desarrollado mejores catalizadores que permiten trabajar a presiones relativamente bajas, y la demanda decreciente de destilados combustibles ha motivado la necesidad de convertir los derivados del petróleo de mayores puntos de ebullición en gasolinas y combustible para reactores.

El proceso de craqueo catalítico con hidrógeno presenta algunas ventajas como son:

1. Mejor balance en la producción de gasolina y destilados.
2. Mejor rendimiento en gasolina.

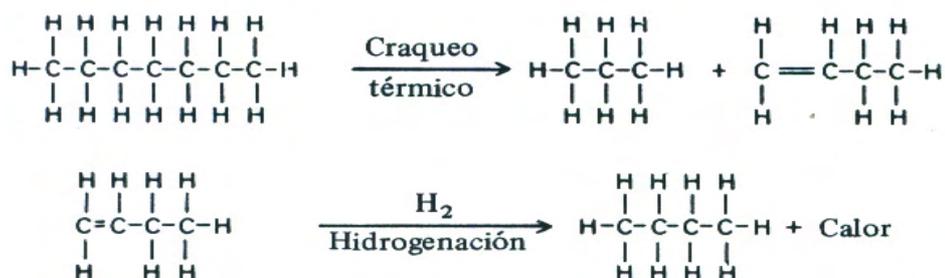
3. Mejoramiento de la calidad y sensibilidad del número de octano de la gasolina.
4. Producción de cantidades relativamente altas de isobutano en la fabricación de butanos.
5. Completa el craqueo catalítico para degradar los alimentos de craqueo pesados, aromáticos, aceites cíclicos y aceites de coque hasta gasolinas, combustible de reactores y fuelóleos ligeros.

Todos los procesos de craqueo catalítico que se utilizan hoy en día se pueden clasificar en unidades de lecho móvil o de lecho fluidizado. Existen varias modificaciones bajo cada una de estas clases dependiendo del diseñador, pero dentro de una misma clase la operación básica es muy similar. Los catalizadores utilizados en ambos procesos son químicamente similares y difieren solo en su configuración física.

2.2 Reacciones de craqueo

Aunque en el craqueo con Hidrógeno ocurren cientos de reacciones químicas simultáneas, hay la opinión general de que el mecanismo de craqueo con hidrógeno es el del craqueo catalítico con una hidrogenación superpuesta como se muestra a continuación

El craqueo catalítico es la escisión de un enlace sencillo carbono-carbono y la hidrogenación es la adición de hidrógeno a un doble enlace carbono-carbono. Un ejemplo de la escisión de un enlace sencillo carbono-carbono seguido por una hidrogenación es el siguiente:



Esto muestra que el craqueo y la hidrogenación son complementarios: el craqueo da olefinas para su hidrogenación, mientras que la hidrogenación a su vez proporciona calor para el craqueo. La reacción de craqueo es endotérmica mientras que la reacción de hidrogenación es exotérmica. El conjunto proporciona un exceso de calor pues la cantidad de calor cedida por las reacciones exotérmicas de hidrogenación es mucho mayor que la cantidad de calor consumida por las reacciones endotérmicas de craqueo. Este exceso de calor hace que la temperatura del reactor aumente y se acelere la velocidad de reacción.

Las reacciones catalíticas que ocurren en los reactores incluyen:

- a) Desulfurización
- b) Hidrogenación
- c) Desnitrogenación
- d) Desmetalización
- e) Rompimiento catalítico

Las reacciones de craqueo con hidrógeno se llevan a cabo normalmente a unas temperaturas medias del catalizador entre 550 y 750°F y a presiones en el reactor entre 1200 y 2000 psig.

La circulación de grandes cantidades de hidrógeno con el alimento impide un excesivo ensuciamiento del catalizador.

La figura 4 muestra una reacción típica de craqueo catalítico con Hidrógeno.

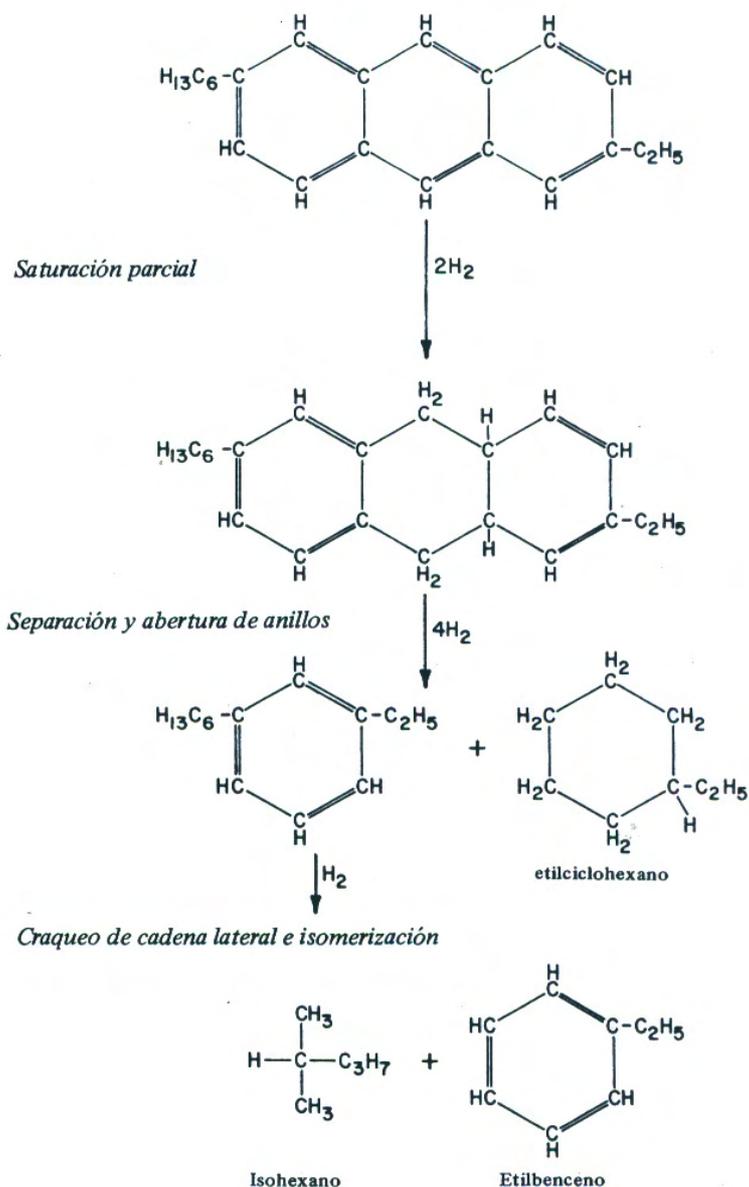


Figura 4. Reacción de craqueo con Hidrógeno.

2.3 Procesos de craqueo

Hay varios procesos de craqueo con hidrógeno disponibles de los licenciarios; en la tabla 2 se da un resumen de los mismos. Con la excepción de los procesos H-Oil y HY-C, todos los procesos de craqueo con hidrógeno actualmente usados son de lecho catalítico fijo con circulación del líquido a su través.

Los procesos de craqueo con hidrógeno pueden necesitar una o dos etapas, dependiendo ello del proceso y de la alimentación empleada. El diagrama de flujo de la mayor parte de los procesos de lecho fijo es similar y por ello se describirá el proceso Unicracking/JHC como ejemplo de craqueo con hidrogeno en lecho fijo.

El proceso Unicracking/JHC es un proceso regenerativo en lecho fijo que emplea como catalizador un tamiz molecular impregnado con un metal de las tierras raras.

El proceso emplea un craqueo en una o dos etapas, con condiciones típicas de operación variables entre 500 y 800°F, y entre 1000 y 2000 psig. La temperatura y la presión varían con la edad del catalizador, el producto deseado y las propiedades de la alimentación.

Proceso	Compañía
Isomax	Standard Oil Co. y UOP
Unicracking/JHC	Union Oil Co. y Esso Research and Engineering Co.
H-G hydrocracking	Gula Oil Co. , Houdry Process y Chemical co.
Ultracracking	Standard Oil Co
Hy-C, H-Oil	Hydrocarbon Research, Inc. y Cities Service Research
Shell	Shell Development Co.
BASF-IFP hydrocracking	Badische Anilin und Soda Fabril, y Institut Francais Pétrole

Tabla 2. Procesos de craqueo con Hidrógeno.

Los procesos de craqueo con hidrógeno en lecho móvil disponibles son el H-Oil y el Hy-c desarrollados en colaboración por Cities Service Research y Development Company and Hydrocarbon Research, Incorporated.

El proceso Hy-C es un estadio en las fases del desarrollo del proceso H-Oil. Este proceso se diseñó para procesar residuos u otros productos pesados y puede usar normalmente un catalizador de hidrogenación. El proceso Hy-C usa un catalizador de dos funciones y trata alimentos que tienen puntos finales de destilación superiores a 100°F.

Una de las principales ventajas de los procesos de reactor de lecho móvil es la posibilidad de añadir y retirar catalizador durante la operación. Esto permite a los operarios regenerar el catalizador con la planta en marcha y mantener la actividad del catalizador, bien sea por su regeneración o por la adición de catalizador nuevo.

2.4 Proceso H-Oil

El proceso H-Oil como se mencionó es un proceso de craqueo con hidrógeno en lecho móvil. La figura 5 se muestra un diagrama de flujo del proceso H-Oil.

Al primer reactor de la unidad de H-Oil se cargan la alimentación precalentada, el reciclo y el hidrógeno de entrada. El líquido circula a través del catalizador que se mantiene en movimiento. La salida de la primera etapa del reactor se envía a la segunda etapa para mejorar la conversión. El producto del segundo reactor pasa a través de un intercambiador de calor hasta un separador a alta presión donde se retira el gas de recirculación. El líquido procedente del separador de alta presión se envía a un recipiente deflegmador a baja presión para eliminar los gases adicionales.

La corriente líquida se lleva entonces a una columna de destilación para la separación de los productos. La presión de operación para una planta H-Oil es función del punto de ebullición del alimento, con presiones de operación de hasta 300 psig empleadas cuando se cargan residuos de la torre de vacío. La temperatura de operación es función del alimento y la conversión deseada, pero es normalmente del orden de 800 a 850°F. En el apéndice 1 se encuentra el Diagrama de Flujo de Proceso de la planta H-Oil de Salamanca Ingeniero Antonio M Amor.

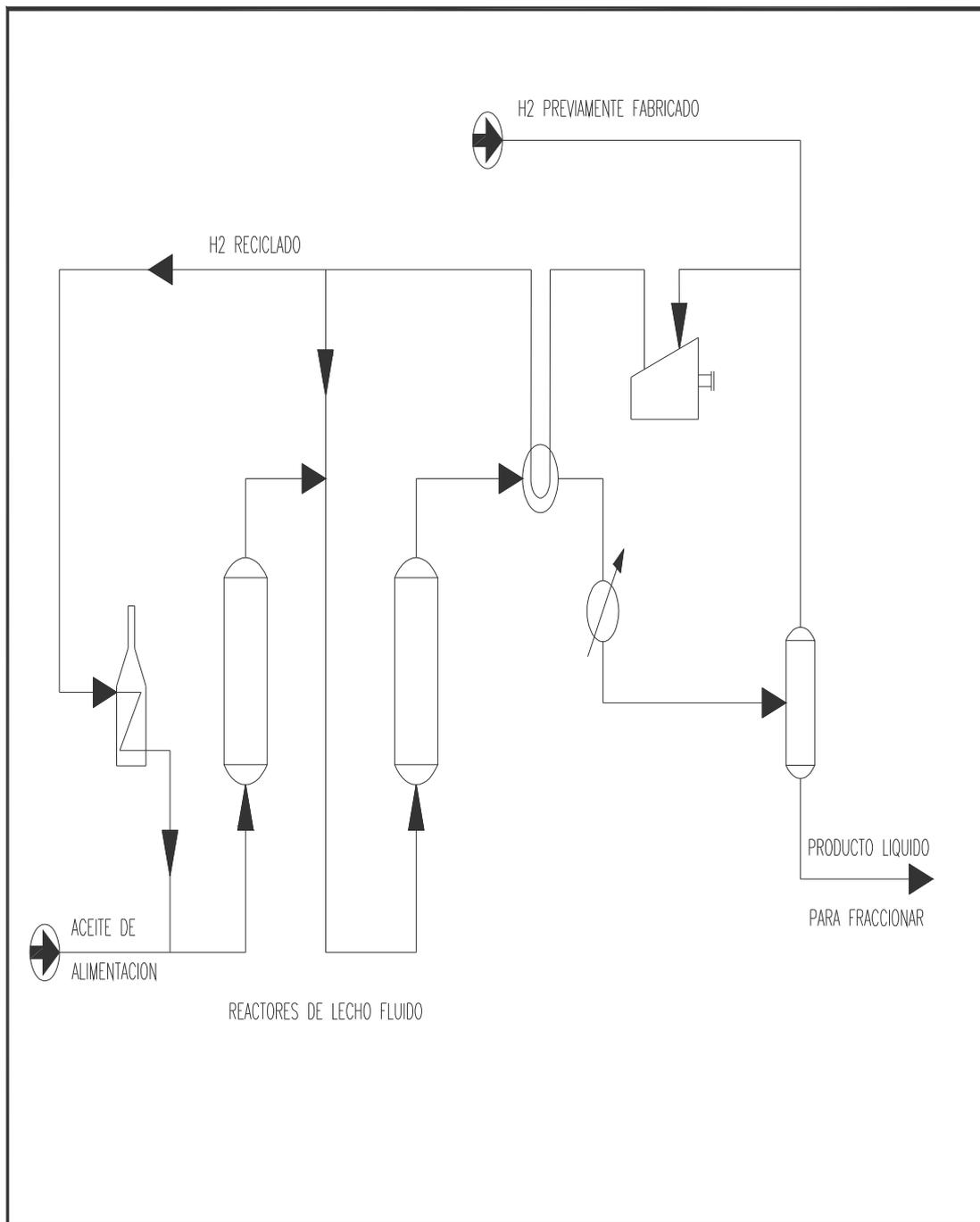


Figura 5. Diagrama de Flujo de proceso del proceso H-Oil.

Capítulo 3. Catalizadores gastados

3.1 ¿Que es un catalizador?

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, interviniendo químicamente sobre las etapas intermedias de reacción y finalmente se libera en una forma químicamente inalterada.

Se dispone en la actualidad de un conjunto de catalizadores para craqueo con Hidrógeno y su composición concreta se decide a partir del proceso, de la alimentación y los productos deseados. La mayor parte de los catalizadores de craqueo con hidrógeno consisten en mezclas cristalinas de sílice y alúmina con una pequeña cantidad uniformemente distribuida, de tierras raras incluidas en la red cristalina, la parte de sílice alúmina del catalizador proporciona la actividad de craqueo, mientras que los metales de las tierras raras ayudan a la hidrogenación.

La actividad de un catalizador decrece con su uso, y durante un periodo de trabajo se regulan adecuadamente las temperaturas con el fin de aumentar la velocidad de reacción y mantener la conversión con los alimentos típicas pasan dos a cuatro años antes de que la actividad del catalizador decrezca debido a la acumulación de coque y otros depósitos, hasta un nivel que haga necesario regenerarlo. Se consigue la regeneración en la actualidad quemando los depósitos del catalizador este puede sufrir diversas regeneraciones, antes de reemplazarlo.

3.2 Tipos de catalizadores

Los procesos catalíticos pueden ser homogéneos en fase líquida o gas (por ejemplo, los óxidos de Nitrógeno en el proceso de obtención de ácido sulfúrico por el método de las cámaras), pero normalmente los procesos industriales son heterogéneos con catalizadores sólidos [18].

Los catalizadores sólidos son ampliamente utilizados debido a que son más baratos pueden separarse fácilmente del medio de reacción y son adaptables a reactores continuos y discontinuos. Sus inconvenientes principales son la falta de especificación y las temperaturas y presiones de operación, en la mayoría de los casos elevadas.

Los componentes principales de un catalizador sólido son tres:

1. Una sustancia catalíticamente activa o una mezcla de varias de ellas.
2. Un soporte de superficie específica elevada, a menudo refractario, para resistir temperaturas altas.
3. Promotores normalmente presentes en pequeña cantidad que refuerza la actividad o retarda su degradación.

Los tipos de catalizadores se pueden clasificar por los efectos catalíticos; que favorecen.

Ácidos Fuertes.

Catálisis básica aldóxidos, amidas y similares.

Los óxidos metálicos, sulfuros e hidruros.

Metales y aleaciones.

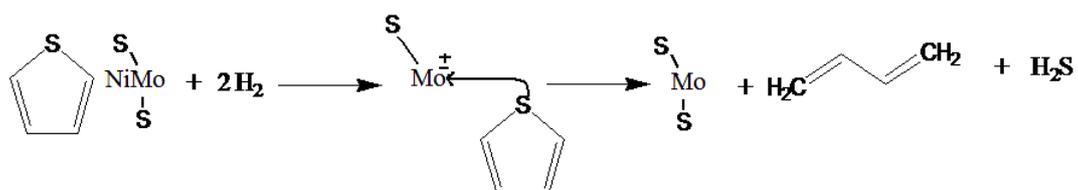
Los catalizadores organometálicos de metales de transición.

Los catalizadores comerciales de craqueo catalítico pueden dividirse en tres clases: (1) aluminosilicatos naturales tratados con ácidos, (2) combinación de alúmina-silicio sintéticas amorfas y (3) catalizadores de alúmina-silicio sintéticos cristalinos llamados zeolitas o tamices moleculares actualmente el uso de nano tubos o nano catalizadores a reemplazado a los dos primeros. Los catalizadores desarrollados para el tratamiento con Hidrógeno comprenden a los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, y óxido de vanadio.

Los catalizadores de óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina son los de uso más general hoy en día ya que han probado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento. Sin embargo si la eliminación de nitrógeno es significativa

los catalizadores de níquel-molibdeno con soporte de alúmina son los más eficaces. El uso de los catalizadores de níquel-molibdeno debido a su selectividad en las reacciones con Hidrógeno se explica debido a que los catalizadores de base CoMo y NiMo al ser sulfurados para su activación dan lugar a la formación de la fase Ni—Mo—S, la cual es la especie más activa. La sulfuración tradicional es un proceso donde se expone el precursor catalítico a una mezcla de H₂S/H₂. Por consiguiente, se efectúa la sulfuración de la especie Ni a altas temperaturas (270-350 °C). La sulfuración de la especie Mo se realiza temperaturas entre 125 a 225 °C permitiendo la formación de la fase Ni—Mo—S.

Al tener la fase activa se realizar la hidrogenación donde ocurre la siguiente reacción:



Los catalizadores de craqueo con hidrógeno son sólidos nano-tubos o zeolitas; de sílice y alúmina con base para el craqueo, pero los metales de tierras raras varían según el fabricante, algunos de los mas comunes son el platino, paladio y níquel, la figura 6 muestra la estructura de un nano-tubo muy parecida a la de los catalizadores utilizados en el proceso H-Oil.

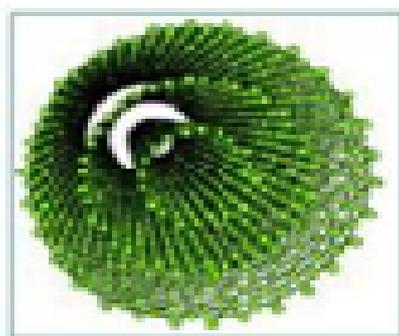


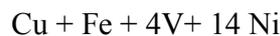
Figura 6. Estructura de un Nano tubo.

3.3 ¿Que es un catalizador gastado?

La superficie activa de un catalizador puede degradarse por vía química, por factores térmicos o por factores mecánicos; generando esto la desactivación del catalizador.

Los compuestos de nitrógeno básico, el hierro, el níquel, el vanadio y el cobre actúan como veneno sobre el catalizador de craqueo. El nitrógeno reacciona con los centros ácidos sobre el catalizador rebajando su actividad. Los metales se depositan y acumulan sobre el catalizador y dan lugar a una reducción en el rendimiento al aumentar la formación de coque y disminuir la cantidad de coque eliminado por combustión por unidad de aire, al catalizar la combustión del coque a CO₂ más que a CO.

Si se expresan las concentraciones metálicas en el catalizador en ppm, el efecto es:



Si la suma es mayor que 1.00 el catalizador esta nocivamente envenenado.

Cuando los catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). 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, mediante una regeneración oxidativa. [11].

Matemáticamente la desactivación de un catalizador se puede expresar como una dependencia de la actividad α con el tiempo de operación y puede ser la relación entre la velocidad de reacción con un catalizador de edad t y la velocidad de reacción con catalizador nuevo:

$$\alpha = \frac{r_c^* t}{r_c^* t=0}$$

La velocidad de destrucción de centros activos y de la estructura de poro, puede expresarse como una función de transferencia de materia; o como una velocidad de reacción de segundo orden para el caso de la desactivación por deposición de coque,

$$-\frac{dx}{dt} = k_d \alpha^2$$

Y su integral correspondiente será;

$$\alpha = \frac{1}{1 + k_t t}$$

Actualmente en la industria del hidrotratamiento se generan grandes cantidades de desechos, provenientes de los procesos catalíticos que se utilizan en la refinación del petróleo, entre ellos las corrientes de catalizador de hidrorefinación que se consideran corrientes inútiles [7].

El consumo de catalizadores por este giro es cercano a 243 mil toneladas por año [8]. Hoy en día, los catalizadores desactivados no son regenerados, son descartados como desechos sólidos.

El volumen de estos desechos se ha incrementado significativamente en los últimos años [7].

Una fuente de información sugiere que entre 15,000 y 25,000 toneladas de catalizador de hidroproceso gastado es almacenado en varios lugares alrededor del mundo. Estos catalizadores pueden ser recuperados. De ellos 10,000 toneladas más se sabe que son descargadas y desempaquetadas, las cuales se deben considerar como no-recuperables [9]. El manejo, recolección transporte y recuperación de catalizador gastado de NiMo/ γ -Al₂O₃ del proceso H-Oil genera una pérdida de 1400 000 00 pesos por tonelada métrica de catalizador gastado.

Entre las disposiciones actuales de estos materiales se encuentra el confinamiento bajo tierra, el cual genera contaminación de los mantos acuíferos y tierras cercanas debido al contenido de constituyentes potencialmente peligrosos [9], como se muestra en la Tabla 3, las características peligrosas que poseen los desechos se presentan en la Tabla 4, por lo que es importante su adecuado desecho o uso.

Otra disposición es el pagar a algunas compañías para retirar el catalizador agotado, las principales empresas que se dedican a la recolección de desechos para la recuperación de metales destruyendo al catalizador agotado son Criterion Catalysts y Shimizu Corporation [10].

Componentes con Be, V, Cr hexavalente, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Te, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, PB y Ta
Ácidos inorgánicos
Sulfuros inorgánicos
Componentes con fluoruros excepto fluoruro de Ca
Cianuros inorgánicos
Fenoles
Éteres
Componentes aromáticos: policíclicos y heterocíclicos
Compuestos orgánicos con nitrógeno: especialmente aromáticos y aminas alifáticas
Compuestos de sulfuro orgánicos
Sustancias de carácter explosivo
Compuestos halogenados

Tabla 3. Constituyentes potencialmente peligrosos desechados [9].

Explosivo
Flamable
Propensos a combustión espontánea
Corrosivo
Tóxico
Liberación de gases tóxicos en contacto con el aire y agua
Material que no se puede de ningún modo disponer de el después de mezclarse entre si

Tabla 4. Características peligrosas de los desechos catalíticos.

Se les ha nombrado catalizadores gastados debido a que han perdido características y propiedades físico-químicas, como son la actividad catalítica, selectividad, área superficial y tamaño de poro, es decir, son catalizadores desactivados.

El tiempo de vida del catalizador es aproximadamente entre 1 y 5 años, después es sustituido. La pérdida de la "actividad" del catalizador ocurre debido a la deposición de coque y a los cambios estructurales del catalizador (atrición y sinterización) por las condiciones de operación severas así como por el envenenamiento producido por la adsorción de metales.

Los catalizadores desactivados además de metales como Ni, V, Mo, Al y Fe contienen hidrocarburos pesados, sedimentos básicos, agua y aceite adherido a su superficie.

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador.

Las principales causas de desactivación son:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe en forma reversible o irreversible.
- 2) Coquificación (formación de carbón) en la superficie por la 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.
- 5) Pérdida de área superficial por taponamiento con heteroátomos como N, Ni, V y C.

Cuando los catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). 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, mediante una regeneración oxidativa. [11].

Capítulo 4. Rejuvenecimiento

4.1 Proceso de Rejuvenecimiento

Una alternativa para resolver problemas ambientales y de costos de operación en las plantas H-Oil existentes en México puede ser el rejuvenecimiento del catalizador, mediante la recuperación de las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Actualmente, el proceso de rejuvenecimiento de catalizadores gastados no existe a nivel industrial.

En México se realiza el hidrotratamiento de residuos de vacío y atmosféricos en las plantas de Salamanca y Tula de PEMEX. La planta de Salamanca produce 210 MBD cuando debe operar a 245 MBD de crudo refinado. Con esta producción se genera una gran cantidad de catalizador desactivado, el cual se desecha o se acumula al aire libre generando una contaminación ambiental, debida a que el catalizador no solo lleva azufre, sino depósitos de carbono, vanadio, cobalto, aluminio, etc.

El rejuvenecimiento es un proceso mediante el cual un catalizador gastado puede recuperar parcialmente sus características físico-químicas como son la actividad catalítica, selectividad, área superficial, tamaño de poro, etc. El proceso consiste en la remoción de aceites residuales y metales que envenenan al catalizador y sus centros activos, y al coque que cubre al catalizador, obstruyendo sus poros y reduciendo el área superficial.

La regeneración de catalizadores gastados no es un proceso nuevo, existen en la literatura trabajos realizados sobre este tema desde los años setenta y ochenta, donde hacen la remoción de metales antes o después de eliminar al coque. Ganguli *et al.* [12] realizaron la remoción de metales de los catalizadores gastados con ácido sulfúrico y amonio a temperaturas elevadas; Sherwood Jr. *et al.* [13] integraron en su proceso lavados con solventes y regeneración oxidativa con oxígeno; D.S. Mitchell [14] realizó un proceso para remover sulfuro de vanadio de catalizadores gastados, usando ácido

oxálico antes de la regeneración oxidativa. Por su parte, Hildebrandt, *et al.* [15] realizaron lixiviaciones ácidas empleando ácidos minerales en catalizadores que envenenaron, simulando un proceso HDS; Marafi, *et al.* [11] usaron un proceso de rejuvenecimiento en catalizadores empleados en residuos atmosféricos, para ello, usaron lixiviaciones con ácidos orgánicos y sales inorgánicas; S. K. Park, *et al.* [5], trabajaron en la remoción de metales como V, Ni y Fe, haciendo uso de la oxidación con aire y el lavado con H₂S; Pedraza *et al.* [16], emplearon catalizadores industriales provenientes del proceso H-Oil™, rejuveneciendo el catalizador con lixiviaciones seguido de una regeneración oxidativa con aire.

En todos los trabajos antes mencionados el proceso de rejuvenecimiento comprende lixiviaciones selectivas de metales los cuales pueden ser recuperados generando una ganancia en el proceso.

Realizando un balance de los costos de los Metales en las tres etapas de un catalizador (fresco, usado, rejuvenecido), se obtienen los valores mostrados en la Tabla 5.

Valor de los metales en catalizador fresco	3139.6 USD
Valor de los metales en catalizador gastado	5631.4 USD
Valor de los metales del rejuvenecimiento	1579.2 USD
Diferencia 4,071 USD	

Tabla 5. Valor en el mercado de los metales que constituyen un Catalizador.

El Costo del catalizador fresco adquirido por PEMEX para la planta de Tula es de 39647 pesos con un costo unitario de 66 000 pesos/tonelada de catalizador. Se estima que PEMEX recibe 1.5 pesos/g de catalizador gastado enviado a recuperación de metales [10].

4.2 Metodología Experimental.

En la Figura 7 se presenta el método de rejuvenecimiento que se siguió en el presente trabajo.

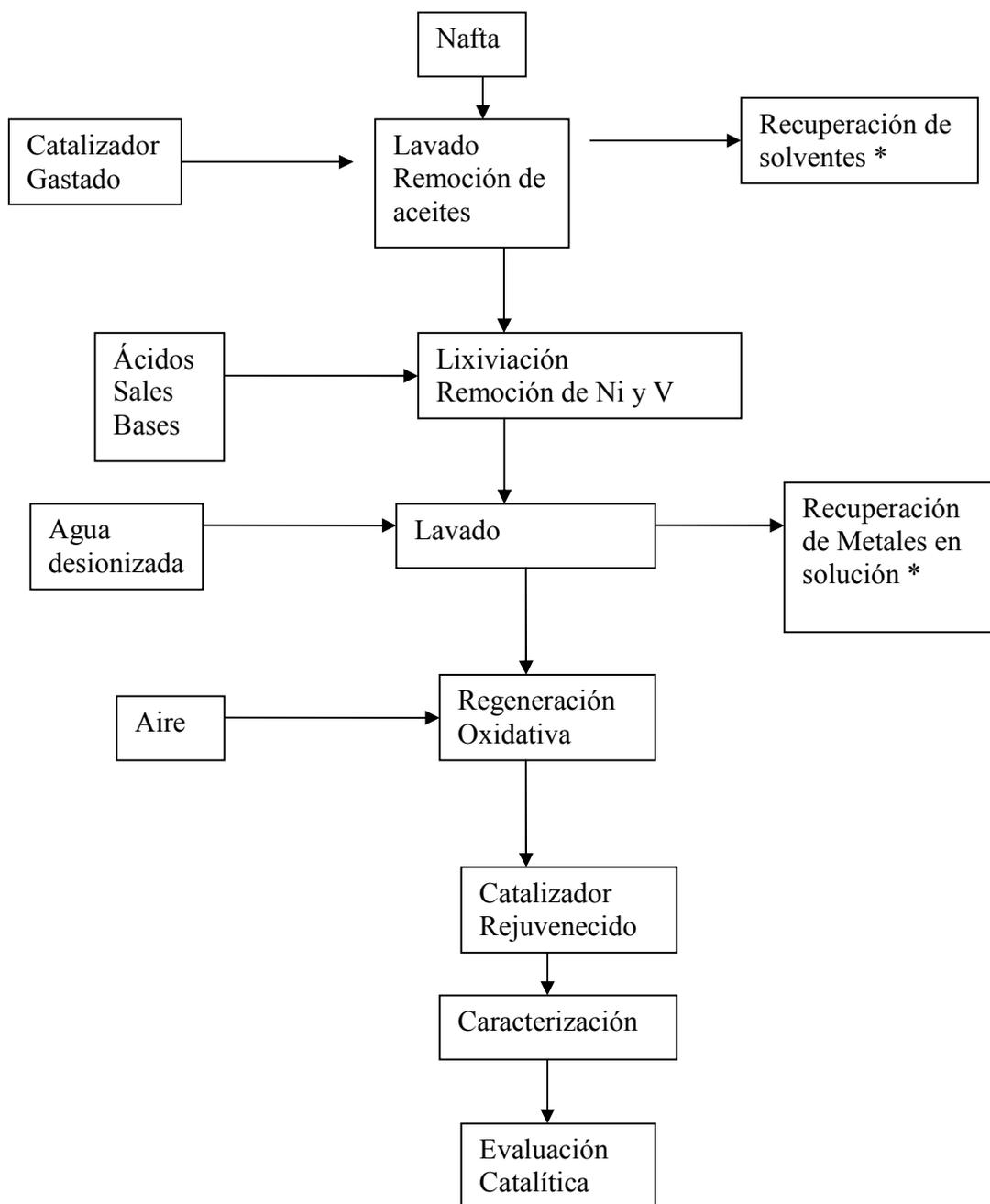


Figura. 7 Diagrama de bloques del proceso de Rejuvenecimiento de Catalizadores del proceso H-Oil. *Estos pasos no se realizaron en este trabajo pero se propone su realización.

Materiales y Método.

Las muestras de catalizador nuevas y usadas para el proceso de rejuvenecimiento provienen de la planta de Salamanca de H-Oil de Petróleos Mexicanos (PEMEX) Refinería Ing. Antonio M. Amor y son de Criterion Catalysts.

Los catalizadores usados en el proceso H-Oil™, son del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ de forma cilíndrica de 1 mm de diámetro y 3.8 mm de longitud. El catalizador fresco se denominó MO y MD al catalizador desactivado.

Los disolventes y sustancias usados en las pruebas fueron los siguientes; NH₄OH (29%, Goleen Bell), H₂SO₄ (97.2%, Fermont), HCl (37.1%, J. T. Baker), HNO₃ (68.9%, Fermont), Fe(SO₄)₃ (75.26 % , J. T. Baker), FeCl₃·6 H₂O (Técnica Química, 97%) e NaOH (Productos Químicos de Monterrey).

El rejuvenecimiento del catalizador consistió de la siguiente metodología:

1) **Lavado con nafta:** Este se realiza para remover los aceites que quedan depositados sobre el catalizador. El lavado se llevó a cabo en un equipo Soxhlet con nafta, en un intervalo de temperaturas de 115-121 °C durante 24 h. Se utilizó una relación de 1:10 de catalizador en nafta. Terminado el lavado se secó el catalizador a 100 °C durante 12 h.

2) **Lixiviación de las especies metálicas:** La lixiviación selectiva se realizó para disolver el V y el Ni procedente del petróleo evitando disolver los metales del catalizador, con diferentes soluciones tanto ácidas como básicas, en algunas pruebas se adicionaron sales para mejorar la solubilidad. En la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación del proceso empleadas.

El procedimiento se realizó en un lecho fijo, empleando una bomba peristáltica Masterflex. Al final, el catalizador se lavó con agua destilada y se secó a 100° C durante 16 h.

3) **Regeneración oxidativa:** La eliminación de coque se realizó en un calcinador de flujo Termolife 79400 con aire empleando un flujo de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$, y una rampa de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. Algunas muestras fuerón regeneradas en un reactor vertical con mezcla del 10 % de nitrógeno.

4) **Caracterización:** La determinación de propiedades fisicoquímicas se realizó por:

a) Espectroscopia de absorción atómica. El análisis cuantitativo de los metales presentes en cada muestra se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica, Varian modelo 5000, 2380A (200) Aa-20.

b) Adsorción de N_2 . La determinación de las propiedades texturales, área, volumen de poro (V_p), y diámetro de poro (D_p) se realizaron en un equipo ASAP 2000.

	SOLUCIÓN LIXIVIANTE	CONCENTRACION mol/l	TEMPERATURA °C	TIEMPO H
2	H ₂ SO ₄	1.8	25	
3	H ₂ SO ₄ + Fe(SO ₄) ₃	1.8 0.015	25	
8	HCl	1.4	25	
9	HNO ₃	1.6	25	
10	HNO ₃	1.6	51	
11	HCl	1.4	51	
13	H ₂ SO ₄ + Fe(SO ₄) ₃	1.8 0.015	53	
14	H ₂ SO ₄ + Fe(SO ₄) ₃	1.8 0.015	40	
15	H ₂ SO ₄ + Fe(SO ₄) ₃	1.8 0.015	30	
16	H ₂ SO ₄ + Fe(SO ₄) ₃	1.8 0.015	60	
18	HCl + FeCl ₃	1.4 0.015	25	
19	HCl + FeCl ₃	1.4 0.015	30	
20	HCl + FeCl ₃	1.4 0.015	60	
21	HCl + FeCl ₃	1.4269 0.015	40	
23	NaOH	1.8175	25	
24	NaOH	0.125	25	
25	NH ₄ OH	1.0	25	
27	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	30	
28	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	50	
29	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	50	
30	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	23	
31	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	40	
32	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	60	
33	HCl + FeCl ₃	0.1 0.1	60	

Tabla 6. Condiciones de operación de las soluciones utilizadas en la lixiviación.

c) Evaluación catalítica: Se realizó en un reactor tubular de lecho fijo simulando un proceso HDS. La muestra empleada proveniente de la regeneración oxidativa se mallo entre 80-100 mesh. El reactor operó a las siguientes condiciones para la activación:

Gasóleo de baja presión (GLP) + Dimetil sulfuro (DMS) (12.29 ml /1L de GLP) =15 ml/h de alimentación, 58 ml/min de H₂, P=31 Kg/cm² y T=343 °C.

Transcurridas 6 horas inicia la reacción con las siguientes condiciones:

GLP =15 ml/h de alimentación, 118 ml/min de H₂, P=73 Kg/cm² y T=350 °C.

La reacción se llevó a cabo durante 96 h tomando muestras cada 24 h.

La Figura 8 muestra el DFP (Diagrama de Flujo de Proceso) empleado en la evaluación catalítica.

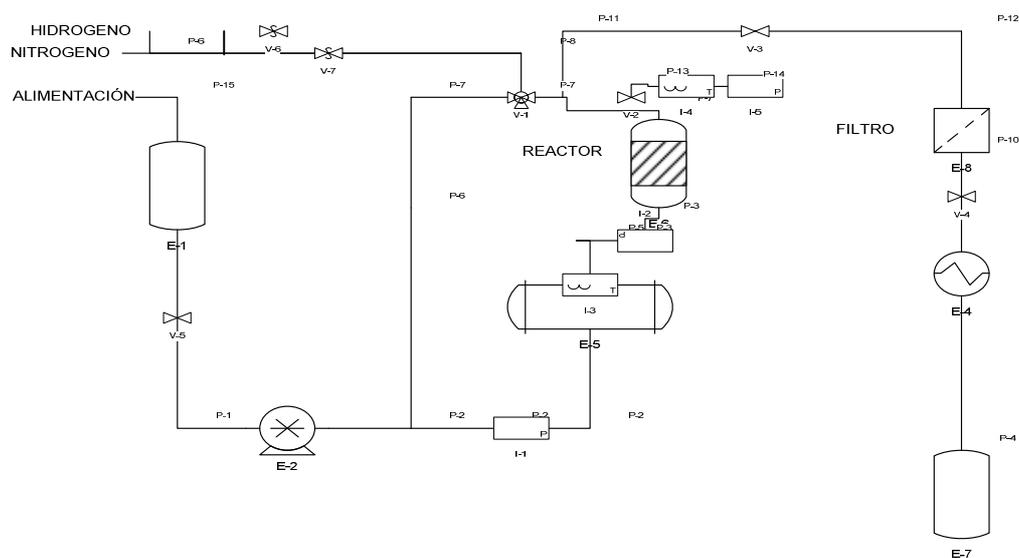


Figura 8. Diagrama de Flujo del Proceso de HDS de gasóleo

Capítulo 5. Resultados y Discusión

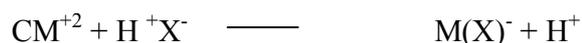
En la Tabla 7 se presentan los contenidos de Mo, V, Ni y Al así como sus propiedades texturales en cada etapa del proceso de rejuvenecimiento de las muestras.

En la Tabla 7 se presentan los valores de los contenidos de metales presentes en diferentes procesos de lixiviación selectiva empleados. Comparando los datos anteriores con un catalizador nuevo (M0) se observa una pérdida en los metales que forman parte del catalizador (Al, Mo y Ni).

Muestra	Catalizador					
	M0	M1	M2	M3	M4	M5
Mo,%	12.4	10.71	10.00	10.56	10.16	10.30
Al,%	82.9	66.89	70.22	70.34	70.41	71.55
Ni,%	4.64	6.13	4.11	3.73	4.56	4.11
V,%	0	16.25	15.57	15.35	14.86	14.02
S _{BET} , m ² /g	363.26	101	135	102	149	146
V _p , cm ³ /g	0.49	0.16	0.18	0.16	0.53	0.54

Tabla 7. Análisis elemental del catalizador durante el rejuvenecimiento.

Los metales presentes en el catalizador fueron extraídos de acuerdo al siguiente equilibrio:

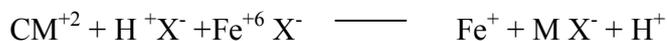


Donde: M=Ni, Mo, V, Al

HX = ácido (nítrico, sulfúrico o clorhídrico)

La formación de complejos que se unen selectivamente al Ni y/o V depositados en la coraza de coque que rodea a la partícula catalítica, se presenta por la adición de la sal la cual contiene un catión metálico (Fe) el cual es la base para la adición de aniones que selectivamente donan electrones a iones metálicos, formando un complejo.

El equilibrio de solubilidad, en las lixiviaciones selectivas se puede expresar mediante una constante llamada producto de solubilidad (Kps), la cual es una relación entre las cantidades de los iones en solución, según su equilibrio de ionización.



Donde M=Ni, Mo, V, Al

HX = ácido (nítrico, sulfúrico o clorhídrico)

FeX=Sal (cloruro o sulfato)

Compuesto	Kps
NiCO ₃	1.4 * 10 ⁻⁷
Al(OH) ₃	5 * 10 ⁻³³
Fe(OH) ₂	1.8 * 10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₃	6 * 10 ⁻³⁸
Ni(OH) ₂	1.6 * 10 ⁻¹⁶

Tabla 8. Constantes Kps. de algunos compuestos.

Muestra	Al %	Mo %	Ni %	V %
M7	59.55	10.25	6.63	23.56
M8	71.44	10.53	2.96	15.05
M9	77.92	8.66	2.37	11.03
M10	91.36	5.97	1.17	1.49
M11	71.81	10.54	2.85	14.79
M12	64.04	11.37	6.22	18.35
M13	68.89	10.24	5.45	15.40
M14	75.41	9.13	4.63	10.82
M27	73.44	11.02	2.28	13.24
M29	72.73	10.07	2.82	14.36

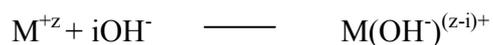
Tabla 9. Contenido de Metales en las Muestras rejuvenecidas Resultados en %

En la Tabla 10 se reportan las propiedades texturales del catalizador rejuvenecido.

Muestra	Área Superficial, m ² /g	Vp, cm ³ /g	Dp, Å
M0	363.26	0.497926	57.667
M1	100.7864	0.160058	60.8825
M2	135.2145	0.182761	50.8913
M3	102.1171	0.156046	58.6905
M7	115.5127	0.157435	50.7989
M8	126.1313	0.210848	63.2945
M9	154.7743	0.269583	66.0939
M10	133.9838	0.259398	74.6080
M11	123.2546	0.208758	64.6090
M12	98.5485	0.14733	56.5767
M13	123.6060	0.178201	57.4272
M14	151.1209	0.216266	56.9635

Tabla 10. Propiedades texturales de las muestras después de lixiviarlas.

Los resultados de la prueba de evaluación catalítica se muestran en la Tabla 8, teniendo la conversión mas alta en la muestra lixiviada con ácido sulfúrico, los valores de M9 y M25 están muy cercanos entre si lo cual es importante debido a que la muestra M25 se realizó con lixiviación básica , que sigue la reacción:



Muestra	% HDS
M9	0.270
M10	0.265
M13	0.320
M25	0.273

Tabla 11. % de HDS en las muestras con evaluación catalítica.

	Catalizador			
	Nuevo	Lavado	Lixivia Do	Rejuve Necido
V	0	100	49	49
Ni	100	123	103	103
Fe	0	100	27	27
Mo	100	100	85	85
Al	100	100	80	80
ABET	100	7	11	52
Vp	100	5	18	55

Tabla 12. Resultados de contenido de metales y propiedades físicas del catalizador en las etapas del proceso de rejuvenecimiento.

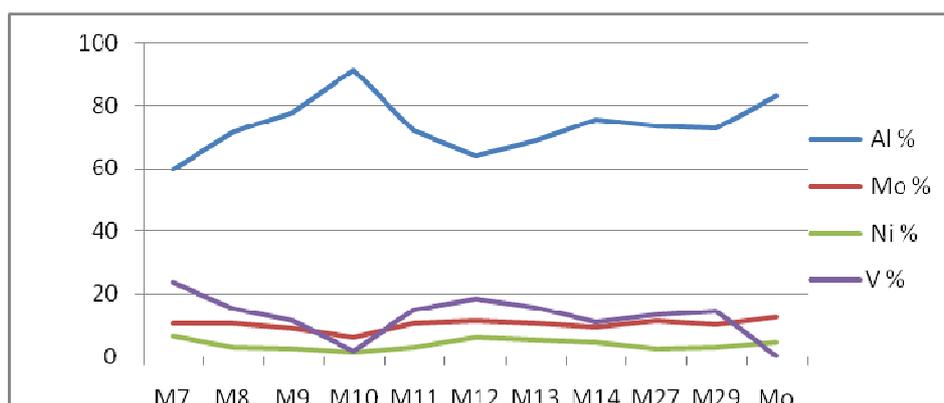


Figura 9. Comparación de contenido de metales.

Se aprecia en la Figura 9 que la muestra M10 y M13 son las que presentan mejor contenido de metales, aun que la muestra M10 contiene mayor porcentaje de Al esto; por que en la lixiviación con acido nitrico se conserva este debido a que es un metalpropio del catalizador.

Las figuras 10 y 11 comprueban la eficacia del acido nitrico repitiendo en las muestras M10 y M13 recuperando significativamente las propiedades fisicas del catalizador como son el Diametro de poro, la area superficial y el volumen de poro.

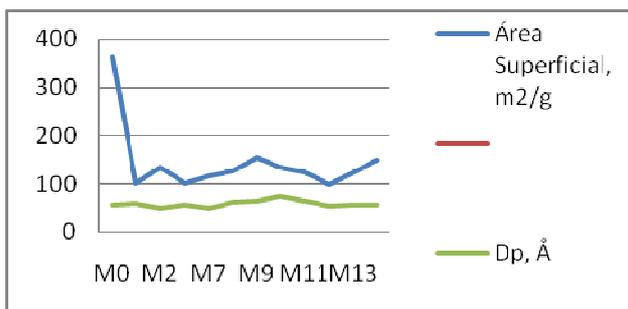


Figura 10. Comparación del área superficial y Diámetro de poro.

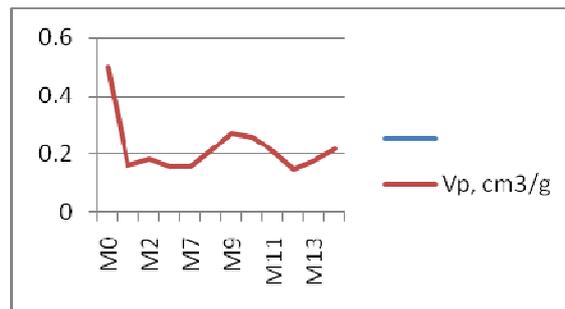


Figura 11. Comparación del volumen de poro.

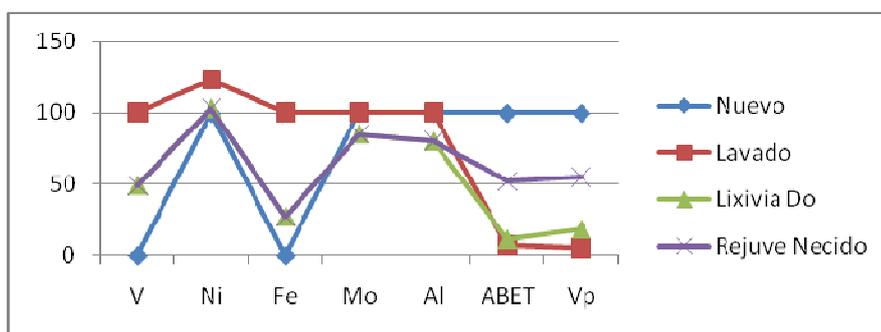


Figura 12. Contenido de Metales de las muestras de catalizador.

La comparación entre las muestras del catalizador en las diferentes etapas del proceso de rejuvenecimiento se muestra en la Figura 12.

La reutilización de los catalizadores rejuvenecidos se probó en mezclas del 50% de catalizador nuevo con 50% de catalizador rejuvenecido en un a simulación del proceso HDS obteniéndose la Figura 13.

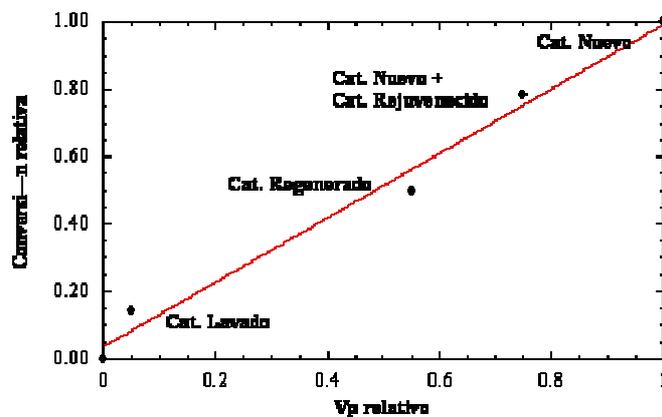


Figura 13. Grafica de conversión a diferentes mezclas de

Conclusiones.

La mayor remoción de metales se realizó con ácido nítrico a 51 °C resultando en un % de HDS de 0.265, las lixiviaciones básicas resultaron satisfactorias en HDS de gasóleo en 0.0273, únicamente con hidróxido de amonio debido a que no fueron selectivas en la remoción de metales.

La muestra con mayor rendimiento de % HDS de 0.320 fue la lixiviada con ácido sulfúrico más Sal (sulfato férrico) con ello se probó que las lixiviaciones con sales aumentaron la remoción de metales, sin embargo, aún no se determina la concentración adecuada para eliminar de una forma selectiva el Ni y el V.

Con lo anterior se puede afirmar que el proceso de regeneración de catalizadores gastados puede ser viable debido a que con la regeneración se reducen los desechos de contaminantes producidos por sus constituyentes peligrosos (metales, coque, etc.) promoviendo la recuperación de los mismos en el caso de los metales que se depositan en los lavados y las lixiviaciones.

Adicionalmente se realizaron pruebas de regeneración oxidativa en catalizadores previamente lavados con Nafta y lixiviados con H_2SO_4 , para la eliminación del carbono presente en los catalizadores gastados y agotados del Proceso H-Oil™, donde se prepararon diferentes lotes, regenerando tanto con aire, como con aire diluido en N_2 , empleando calcinadores horizontales y verticales, con objeto de variar el esquema de flujo de difusión de masa y calor en el catalizador. Además se variaron ciertas condiciones de operación, como el tiempo y la temperatura durante la regeneración. Al llevar a cabo la caracterización de estas muestras por espectroscopia Raman y Microscopía Electrónica de Barrido, se encontró que, prácticamente se elimina todo el carbono; pero se determinó que el vanadio procedente de las porfirinas presentes en el crudo, se deposita en la parte externa del catalizador, y aunque es posible eliminar, hasta ahora, cerca del 50% de este metal por la técnica propuesta en este estudio, también es factible proponer esta fase que desactiva al catalizador, como una fase activa para otro tipo de reacción diferente a las que ocurren en el Proceso H-Oil™.

Con lo anterior se concluye que se cumplieron los objetivos del trabajo de tesis proponiendo un método a nivel laboratorio para el rejuvenecimiento de catalizadores gastados utilizando selectivamente las solubilidades tanto de los contaminantes como de los constituyentes del catalizador.

Trabajo a futuro

- Aplicar un método para la recuperación de metales en los licores residuales de la lixiviación, como la formación de complejos y la aplicación de procesos electroquímicos [14].
- Los precios del óxido de molibdeno en 2002 tuvieron una ganancia de 0.011 dólares/g a la alza y en 2004 de 0.04 dólares/g. El pentóxido de vanadio en 2003 se cotizó a 0.004 dólares/g y en 2004 a 0.014 dólares/g; considerando que el comportamiento del mercado siga igual, será importante recuperar estos metales, además de evitar contaminación ambiental.

Algunos compuestos metálicos que se pueden recuperar de los catalizadores gastados tiene un alto valor económico; como el Ni el cual tiene un valor de 13.22 \$/Kg.

BIBLIOGRAFÍA

1. - Operating Manual H-Oil, Petróleos Mexicanos Refinería Ing. Antonio M. Amor, Salamanca, Gto. México. Bechtel Corporation Houston, Texas 1970.
- 2.- Heavy Oil, Processing Hand Book, RAROP, 1991
- 3.- Leticia M, T. Martínez, B. Kharisov, N. Elizondo Ciencia UANL V, IV numero 002 (2001) 198
- 4.- EXCELSIOR, Estertores de un gigante: Cantarell, Roberto Jiménez 06-02-2007.
- 5.- S. K. Park, Ind. Eng. Chemical Res., 42 (2003) 736
- 6.-S. Fuentes, G. Diaz “Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX? “ , 1988
- 7.- Cost and Economic Impact Analysis of Listing Hazardous Wastes from the Petroleum Refining Industry September 21, 1995.
- 8.- PEMEX Refinación Subdirección de Planeación Coordinación y Evolución Refinería Miguel Hidalgo Tula. Septiembre 27, 2006.
- 9.- E. Furimsky, Catálisis Today 30 (1996) 223.
- 10.- PEMEX Refinación licitaciones 2007.
- 11.- M. Marafi and A. Stanislaus, J. Mol. Catal. 202 (2003) 117.
- 12.-P. S. Ganguli, U.S. Patent 4 595 666 (1986)
- 13.-D. E. Sherwood, Jr, U.S. Patent 5 254 513 (1993)
- 14.- D.S. Mitchell, U.S Patent 3791 989 (1974)
- 15.- S. J. Hildebrandt Symposium American Chemical Society Denver, CO, (1993).
- 16.- Pedraza F., Mosqueira L. y García Figueroa E., Actas del XV Simp. Iberoam. Catal. 2 (1996) 1109.
- 17.- Refino de Petroleo , James H. Gary and Glenn E. Handwerk ; REVERTE S.A Barcelona
- 18.- Perry Manual delingeniero Quimico Mc Graw Hill tomo IV séptima edición.

Apendice I

