



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LA REDISPERSIÓN DEL Pt-Sn/Al₂O₃ EN LA

SELECTIVIDAD EN LA REFORMACIÓN DE NAFTAS

ESTUDIO EXPERIMENTAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

GABRIELA ZÚÑIGA GARCÍA

MÉXICO D. F.

2009





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Martín Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Profesor: Carlos Guzmán de las Casas

SECRETARIO: Profesor: Rafael Herrera Najera

1er. SUPLENTE: Profesor: Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: Profesor: Ramón Ramírez Martinell

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN

PROCESOS, L-233 CONJUNTO E, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA: DR. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA

SUSTENTANTE (S): GABRIELA ZÚÑIGA GARCÍA

A MI FAMILIA POR SU AMOR, APOYO Y PACIENCIA

A MIS MAESTROS POR COMPARTIR SUS CONOCIMIENTOS

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS, POR BRINDARME SU AMISTAD Y APOYO

ÍNDICE

	Página
Objetivos y procedimiento	I
Capítulo 1	
GASOLINAS	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Especificaciones	6
1.3 Producción	11
Bibliografía	17
Capítulo 2	
PROCESO DE REFORMACIÓN	18
2.1 Aspectos generales	19
2.2 Reformación catalítica semiregenerativa	20
2.3 Reformación catalítica con regeneración continua	23
2.4 Comparación	29
Bibliografía	31
Capítulo 3	
DISPERSIÓN	32
3.1 Modelo de sinterización y dispersión	33
3.2 Efecto de la regeneración del catalizador en la dispersión	38
Bibliografía	43

Capítulo 4

SECCIÓN EXPERIMENTAL	44
4.1 Reactivos	45
4.2 Equipo de reformación	45
4.3 Determinación de las condiciones de operación	48
4.4 Descripción de las corridas experimentales	50
4.5 Pruebas de caracterización	52
Bibliografía	55

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
5.1 Calibración y caracterización	56
5.2 Conversión y selectividad	60
5.3 Efecto de la dispersión en la selectividad	66
Bibliografía	70

Capítulo 6

CONCLUSIONES	71
---------------------	----

OBJETIVO Y PROCEDIMIENTO

El petróleo y el gas natural son los recursos de mayor importancia dentro de la industria minera en México y constituyen también un factor decisivo en el crecimiento de la economía nacional debido a su significativo aporte de divisas, a su cuantiosa contribución fiscal, a la generación de empleos y a la demanda de insumos industriales.

Los procesos de refinación disponibles caen dentro de dos grupos principales: separación física (destilación, cristalización, extracción por disolvente, adsorción, absorción, etc) y conversión química (deshidrogenación, polimerización, isomerización, ciclización, alquilación, etc), estos últimos son objeto de estudio, debido a que es en las reacciones donde se aumenta el octanaje, y no en los procesos de separación.

En general la gasolina se obtiene a partir de la nafta de destilación directa, que es la fracción más ligera del petróleo (exceptuando los gases). Es por tanto una mezcla de hidrocarburos. La nafta también se obtiene a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (gasoil de vacío) en unidades de proceso denominadas FCC (Fluid Catalytic Cracking) o desintegración catalítica.

La nafta se subdivide en nafta ligera y nafta pesada. La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con número de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante *reformación catalítica*, proceso químico por el cual se obtiene también hidrógeno, a la vez que se aumenta el octanaje de dicha nafta.

La reformación es el proceso en el cual se modifica la estructura molecular de las naftas, su estructura es reformada con el fin de aumentar el número de octano. La reformación se expandió para producir aromáticos específicos como lo son el benceno, tolueno y xileno de alta pureza. Actualmente este proceso se lleva a cabo con el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

Durante el proceso de reformación de naftas se depositan residuos de coque en la superficie del catalizador lo cual provoca su desactivación. Estos residuos se remueven mediante el proceso de regeneración del catalizador. En el proceso de regeneración inicialmente se calienta a altas temperaturas para remover el coque. Durante el quemado del coque, el platino del catalizador se aglomera en la superficie del catalizador por lo que en una segunda etapa se redispersa el platino.

El objetivo del proyecto es hacer una medición cualitativa del efecto de la dispersión del Platino en la selectividad del proceso de Reformación de Naftas.

El planteamiento del proyecto se dividió en las cuatro etapas siguientes:

Etapas 1. Calibración de equipos y determinación de condiciones óptimas de operación.

Cromatógrafo de gases. Inicialmente se realizan inyecciones de diferentes compuestos (reactivos y productos) para realizar las curvas de calibración. Después se inyectan mezclas de los mismos compuestos para determinar los tiempos de retención de cada uno. Se realizan corridas en un detector de masas con el fin de identificar todos los productos de la reacción y en base a eso determinar las condiciones óptimas de operación del cromatógrafo de gases.

Reactor. Las condiciones de operación del reactor se determinaron con base en las condiciones de operación de las plantas de reformación de naftas. Para determinar las condiciones de alimentación se realizaron corridas del gas de alimentación pasando por el saturador de heptano con un programa de regulación de válvulas. Se alimentó la mezcla de reactivos para conocer las condiciones y concentraciones de alimentación del reactor. Para determinar el tiempo de reacción se garantizó el régimen permanente en la reacción para evitar desviaciones por desactivación del catalizador.

Etapa 2. Determinación de selectividad

Se seleccionaron catalizadores con diferentes dispersiones del platino. Con cada uno se realizaron corridas de reacción con un tiempo de duración de hasta 6 horas para garantizar el régimen permanente. A la salida del reactor se realizaron mediciones periódicas para determinar la concentración de productos a la salida del reactor. Esto se repitió con cada uno de los catalizadores a fin de conocer el comportamiento de la selectividad en función de la dispersión de los metales.

Etapa 3. Caracterización de los catalizadores

A los catalizadores que utilizados se les determinaron diferentes características como el área superficial, distribución del tamaño de poro, volumen y dispersión del platino. Para esta caracterización se utiliza un equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome.

Etapa 4. Análisis discusión y conclusiones

Con los resultados obtenidos se realizarán balances de materia para determinar la concentración de los productos a régimen permanente y por lo tanto la selectividad de cada uno de los catalizadores utilizados. Así obtendríamos el comportamiento de la selectividad en función de la dispersión.

CAPÍTULO 1

GASOLINAS

INTRODUCCIÓN

[1] A principios del siglo, 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 mediante diferentes procesos. Las principales razones son:

- Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural con índices de octano¹ de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores de combustión interna. Esto se debe a la estructura molecular de los hidrocarburos que la constituyen.
- 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.

1.1 ANTECEDENTES

[2] El petróleo y el gas natural son los recursos de mayor importancia dentro de la industria minera en México y constituyen también un factor decisivo en el crecimiento de

¹ Dentro de este capítulo veremos el significado del índice de octano.

la economía nacional debido a su significativo aporte de divisas, a su cuantiosa contribución fiscal, a la generación de empleos y a la demanda de insumos industriales.

Los descubrimientos de yacimientos a finales de los años setenta situaron a México entre los cinco primeros países exportadores de petróleo en el mundo. Actualmente, las principales zonas de explotación se localizan en el sur del país, en una región comprendida entre los estados de Tabasco y Chiapas, y en la plataforma marina de Campeche, que junto con la zona costera del Golfo, Tamaulipas y Veracruz, constituyen la gran zona petrolera de México.

En México se extraen, esencialmente, los siguientes tipos de petróleo:

Petróleo súper ligero (Crudo tipo Olmeca)

Proviene principalmente de los yacimientos localizados en la Región Sur del territorio nacional, en los estados de Chiapas y Tabasco, representando el 19 % del total producido en el país. El 90% de sus componentes principales están constituidos por hidrocarburos ligeros y gasolinas además de contiene un máximo de 0.8% en peso de azufre. Tiene un valor de grados API² de 39.3.

Petróleo ligero (Crudo tipo Istmo)

Se obtiene esencialmente de los yacimientos localizados en la Región marina del Golfo de Campeche, representa el 26 % del total producido en el país. El 70% de sus componentes principales son gasolinas y destilados intermedios (querosina y diesel). Contiene máximo 1.3 % en peso de azufre. Su valor de grados API es de 33.6.

Petróleo pesado (Crudo tipo Maya)

Se extrae primordialmente de los yacimientos localizados en la Región marina Noreste del Golfo de Campeche, representan el 55 % de la producción total del país. El 50 % de sus componentes principales son fracciones pesadas que eventualmente forman parte del combustóleo, el restante está integrado por fracciones ligeras, de las que se

² API. En la industria petrolera se utiliza la relación: °API= (141.5/gravedad específica) – 131.5. mientras más alto el valor, se tratará de un producto más ligero y si el valor es menor, se trata de un producto pesado.

producen las gasolinas y destilados. Su contenido de azufre es de 3.3 a 3.5 % en peso. El valor de grados API es de 22.

[3] A partir de los años 20, como consecuencia de los mayores requerimientos en los motores de explosión, derivados del aumento de compresión para mejorar su rendimiento, se inicia el uso de compuestos antidetonantes a base de plomo (Pb) y manganeso (Mn) en las gasolinas. Tiempo después se descubrió que la presencia de plomo en el aire tiene diferentes efectos contra la salud en función de la concentración presente y del tiempo a que se esté expuesto.

En los 70's, ante los graves problemas de deterioro ambiental del planeta y su impacto sobre los seres humanos que lo habitan, los gobiernos de los países iniciaron una serie de acciones para detener y prevenir esta problemática ambiental. Una de las acciones que se iniciaron en los países industrializados fue reducir el contenido de plomo en las gasolinas. Para poder eliminar el plomo hay que sustituir los compuestos de éste por otras sustancias que tengan el mismo efecto antidetonante. Las compañías petroleras han aumentando las proporciones de hidrocarburos aromáticos, isoparafinas y compuestos oxigenados, cuyo exceso debe ser recirculado al motor y /o transformado en el catalizador para evitar que este sea emitido directamente a la atmósfera en forma de hidrocarburos sin quemar.

La cualidad antidetonante de las gasolinas sin plomo, esta relacionada con la estructura química de los hidrocarburos que los constituyen. Parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos son los principales hidrocarburos que componen la gasolina. Las parafinas lineales tienen el mas bajo número de octano de la familia de hidrocarburos, mientras que isomerizadas o ramificadas tienen mucho mayor número de octano.

El índice de octano de una gasolina es una medida de su capacidad antidetonante. Las gasolinas que tienen un alto índice de octano producen una combustión más suave y efectiva. El índice de octano de una gasolina se obtiene por comparación del poder detonante de la misma con el de una mezcla de isooctano y heptano.

La escala del número de octanos ha sido definida designando 0 al n-heptano, que es particularmente propenso a la detonación, y 100 al isooctano (2,2,4 trimetilpentano), uno de los C₈'s mas ramificados. Existen tres diferentes índices de octano asociados con cada gasolina:

- El RON (Research Octane Number) índice que es medido bajo condiciones de prueba, a baja velocidad cuando la aceleración es frecuente. Simula el funcionamiento del motor en la ciudad.
- El MON (Motor Octane Number) número medido en condiciones de alta temperatura, alta velocidad y carga pesada. Simula el funcionamiento del motor en autopistas.
- El valor que relaciona a ambos para dar un panorama más cercano a las condiciones de manejo es el promedio de los dos valores:

$$\text{Índice de octano} = \frac{\text{RON} + \text{MON}}{2}.$$

El octanaje nos indica la presión y temperatura a que puede ser sometido un combustible carburado (mezclado con aire) sin auto-encenderse.

La alimentación, de bajo número de octano, de las reformadoras contiene grandes cantidades de parafinas lineales y relativamente bajas cantidades de parafinas ramificadas, naftenos, olefinas y aromáticos. La tabla 1.1 presenta el número de octano de los hidrocarburos puros e indica el tipo de hidrocarburos deseables para la gasolina de alto octano.

Generalizando, una olefina tendrá mayor número de octano que su correspondiente parafina, los naftenos y cicloparafinas tienen el número de octano bastante alto. Aunque la relación entre la estructura del hidrocarburo y el nivel de detonación es complicada, estas generalizaciones dan una indicación de lo que la reformación busca obtener para aumentar el número de octano en las gasolinas.

<i>Hidrocarburo</i>	<i>Número de octano</i>
Parafinas	
n-Butano	113
n-Pentano	62
n-Hexano	19
n-Heptano	0
n-Octano	-19
Isoparafinas	
2-Metilhexano	41
2 Metilbutano	99
2,2 Dimetilbutano	89
2,2 Dimetilpentano	89
2,2,3 Trimetilbutano	113
2,2,4 Trimetilpentano	100
Naftenos (Cicloparafinas)	
Metilciclopentano	107
1,1 Dimetil ciclopentano	96
Ciclohexano	110
Metilciclohexano	104
1,2 Dimetilciclohexano	104
1,4 Dimetilciclohexano	66
Etilciclohexano	43
Aromáticos	
Benceno	99
Tolueno	124
1,3 Dimetilbenceno	145
Etilbenceno	124
Isopropilbenceno	132
1,3,5 Trimetilbenceno	171

Tabla 1.1. Número de octano de hidrocarburos puros

1.2 ESPECIFICACIONES

[4] Los estudios realizados sobre contaminación ambiental generada por los automóviles dan como resultado que las principales fuentes de contaminación son las reacciones de combustión en el motor y las pérdidas debidas a la evaporación de la gasolina (emisiones evaporativas durante el llenado del tanque en una gasolinera y compuestos que pasan por el motor sin ser quemados).

Los primeros esfuerzos realizados para atacar el problema se centraron en el desarrollo de sistemas de control de emisiones en los vehículos, como convertidores catalíticos y sistemas de cómputo. Sin embargo, pronto se dieron cuenta que el combustible empleado en los automóviles también juega un papel determinante en la calidad de las emisiones producidas.

Las regulaciones ambientales vigentes se enfocan a desarrollar mejores combustibles desde el punto de vista ecológico, y a su vez, establecer normas que aumenten la eficiencia de los automóviles. Así, la industria petrolera introduce el concepto en la formulación de la gasolina denominada “gasolina reformulada”. Concepto generado, desarrollado y promovido por la industria.

El concepto de gasolina reformulada engloba a un “nuevo programa”, pero la gasolina reformulada no es una “nueva gasolina”. Los componentes de la gasolina reformulada son los mismos que se emplean en las gasolinas convencionales; la diferencia radica en que las concentraciones de estos componentes son diferentes, reduciendo en las gasolinas reformuladas la concentración de compuestos que contribuyen a la contaminación del aire. De esta forma, la gasolina reformulada no tendrá efectos adversos sobre el desempeño y la duración del automóvil.

Por el lado del control de las emisiones, se espera que la gasolina reformulada disminuya significativamente la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV), y de compuestos tóxicos, con respecto a las gasolinas convencionales. Para esto, la Agencia de Protección Ambiental Estadounidense (EPA, por sus siglas en inglés) definió estos conceptos de la siguiente manera:

- Las emisiones de COV son la suma de todos los compuestos orgánicos (exceptuando metano) liberados por un automóvil: (1) durante el llenado del tanque; (2) pérdidas por evaporación en el sistema del vehículo, ya sea que éste se encuentre en operación o estacionado; y (3) compuestos orgánicos formados durante la combustión
- Los compuestos tóxicos son definidos como benceno; 1,3-butadieno; acetaldehído; formaldehído; y materia orgánica policíclica

El hecho de querer disminuir la cantidad de COV emitidos por un automóvil, radica en que estos compuestos participan en reacciones químicas que contribuyen a la formación de ozono en la troposfera. Por otro lado, de los compuestos tóxicos mencionados, el benceno es un carcinógeno humano probado, mientras que los compuestos restantes son probables carcinógenos.

Las intenciones de este programa de gasolina reformulada están bien definidas, tanto desde el punto de vista de la operación del vehículo, como de la reducción de las emisiones contaminantes. Sin embargo, como ya se mencionó, esta reformulación está alterando la concentración de ciertos compuestos en la gasolina. Estos cambios han sido muy vertiginosos, por lo que es difícil realizar predicciones acerca de las emisiones que serán generadas en el futuro. Esta modificación en las emisiones puede generar otros problemas que no están contemplados. Por lo tanto, si estos problemas se presentan, las legislaciones tendrían que ser reestructuradas nuevamente.

Entre los cambios introducidos por el programa de gasolinas reformuladas se encuentran:

- Disminución de la Presión de Vapor Reid (PVR³)

Presión de Vapor Reid. Es la medida de la energía que requiere un líquido para pasar al vapor (medida de la volatilidad del hidrocarburo), es decir mide la volatilidad de la gasolina. Se establece un valor límite para la PVR durante el período de verano, cuando las condiciones ambientales son propicias para la formación de ozono. Esta disminución de la PVR permitirá reducir principalmente las emisiones de COV.

³ En este punto el proceso de reformación es sumamente atractivo porque el producto tiene una baja PVR.

- Adición de compuestos oxigenados

Los compuestos oxigenados son hidrocarburos que contienen oxígeno en su estructura, los cuales tienen un excelente número de octano que los hace buenos sustitutos de los compuestos aromáticos. Aunado a esto, el oxígeno que contienen promueve la combustión completa de CO a CO₂.

En la década de los 70's, estos compuestos fueron agregados en gasolinas llamadas "oxigenadas", con el objeto de aumentar el número de octano. La gasolina reformulada también tiene compuestos oxigenados para aumentar el número de octano, sin embargo, la concentración de hidrocarburos en la gasolina reformulada es completamente diferente a la empleada en las gasolinas oxigenadas.

Cuando fue aprobada la legislación, se pensaba que esta especificación era muy importante para disminuir las emisiones contaminantes. Sin embargo, en estudios posteriores se demostró que no tiene el efecto esperado. [5] De hecho, se siguen realizando estudios para determinar la posible generación de otros contaminantes al emplear estos compuestos oxigenados.

Por el momento, la especificación establece un contenido mínimo de 2 % en peso de oxígeno en la gasolina. Los compuestos oxigenados que se emplean comúnmente son metil terbutil éter (MTBE), etil terbutil éter (ETBE) y teramil metil éter (TAME).

El metil terbutil éter, (MTBE, C₅H₁₂O), se utiliza para aumentar el octanaje, mejorar la combustión, y reducir las emisiones de monóxido de carbono en aproximadamente un 10%. El MTBE también contribuye a reducir las emisiones de compuestos orgánicos reactivos y la proporción de contaminantes aromáticos, sulfuro, olefina y bencina, en la fabricación de gasolina. El MTBE normalmente representa entre 10 y 15 por ciento del volumen de la gasolina. En los Estados Unidos se utiliza como aditivo en aproximadamente un tercio de la gasolina que se consume.

MTBE es un éter, con la propiedad de disolverse en el agua con gran facilidad. Es un producto residual, con escasa potencialidad para su degradación natural. Fue introducido por primera vez en la gasolina premium en los Estados Unidos y Europa hace más de 20 años

El MTBE es altamente volátil y soluble en agua. Al evaporarse la gasolina, en las estaciones de servicio o en los puntos de almacenamiento, arrastra al MTBE a la atmósfera. Allí se disuelve en el agua de lluvia, para luego contaminar los acuíferos. También puede contaminar acuíferos por fugas o derrames en los sistemas de almacenamiento y transporte.

La controversia sobre el uso de MTBE lleva al menos 15 años en los Estados Unidos. En Alaska se suspendió su uso debido a su relación con problemas de salud en los trabajadores de las refinerías de petróleo y por la contaminación de agua para el consumo humano. Como aditivo oxigenante se utiliza ahora el etanol. La ciudad de Missoula, Montana, ha optado por prohibir la venta y uso de MTBE. Otros estados, como Washington, Oregon, Colorado, Nevada, Arizona y Nuevo Méjico, utilizan principalmente etanol como aditivo oxigenante en la gasolina, sin haber llegado a prohibir expresamente el uso de MTBE.

En California se ha desatado una campaña pública para erradicar el uso de MTBE de la gasolina. Allí se han reportado más de 10.000 acuíferos contaminados por este producto. Estos compuestos oxigenados pueden ser producidos dentro de una refinería. Actualmente existe una tendencia por acoplar las siguientes unidades: desintegración catalítica, producción de compuestos oxigenados, y alquilación. Este acoplamiento tiene como objetivo crear unidades integrales para la producción de gasolina reformulada.

- Disminución de la concentración de azufre
El azufre es un veneno para los convertidores catalíticos. Adicionalmente, los óxidos de azufre (SO_x) contribuyen con el fenómeno de la lluvia ácida y tienen efectos nocivos a la salud. El producto del reformado contiene muy poco, o nada de azufre, por lo que cumple perfectamente con esta especificación.⁴
- Disminución de la concentración de olefinas
Las olefinas tienen gran reactividad fotoquímica, y por tanto, contribuyen a la formación de ozono.
- Eliminación de compuestos de plomo
Los aditivos que contengan plomo están completamente prohibidos. Otros compuestos de metales pesados también están prohibidos, a menos que la EPA los acepte. Estos compuestos de plomo se empleaban principalmente para aumentar el octanaje de las gasolinas.
- Limitar la concentración de Benceno
Esta especificación establece que el contenido máximo de benceno en la gasolina es de 1 % en volumen. Esta reducción de la concentración de benceno en la gasolina tendrá un fuerte impacto sobre las emisiones de los compuestos tóxicos.
- Limitar la concentración de compuestos aromáticos
Esta especificación establece un contenido máximo de compuestos aromáticos totales (incluyendo al benceno) de 25 % volumen. Esta especificación, como la anterior, está diseñada para disminuir la emisión de compuestos tóxicos. La reformación de naftas produce, principalmente, compuestos aromáticos de alto índice de octano. La reducción en la concentración de compuestos aromáticos totales será la especificación más difícil de cumplir, porque estos compuestos tienen gran influencia sobre el octanaje y la PVR de la gasolina. Al disminuir su concentración, se afectarán estas dos propiedades.

⁴ Es un requisito que la carga de la nafta al reactor esté libre de azufre. Éste componente desactiva rápidamente al catalizador.

- Otras especificaciones

Existen otras especificaciones que no tienen mucha relación con el proceso de reformación, pero sí con el desempeño del programa de gasolinas reformuladas. Estas especificaciones son:

- ♦ Adición de aditivos detergentes
- ♦ La gasolina reformulada no debe incrementar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), que también contribuyen a la formación de ozono
- ♦ Impone restricciones en las fracciones de destilación de la gasolina a 200 y 300 °F (norma ASTM)

1.3 PRODUCCIÓN

[4] Aunque los procesos de refinación disponibles caen dentro de dos grupos principales: separación física (destilación, cristalización, extracción por disolvente, adsorción, absorción, etc) y conversión química (deshidrogenación, polimerización, isomerización, ciclización, alquilación, etc), estos últimos son objeto de estudio, debido a que es en las reacciones donde se aumenta el octanaje, y no en los procesos de separación.

[6] En general la gasolina se obtiene a partir de la nafta de destilación directa, que es la fracción más ligera del petróleo (si exceptuamos los gases). Es por tanto una mezcla de hidrocarburos. La nafta también se obtiene a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (gasoil de vacío) en unidades de proceso denominadas FCC (Fluid Catalytic Cracking).

Normalmente se considera nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra entre 28°C y 175°C (umbral que varía en función de las necesidades comerciales de la refinería). A su vez, esta nafta se subdivide en nafta ligera (hasta unos 100°C) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con número de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante *reformado catalítico*,

proceso químico por el cual se obtiene también hidrógeno, a la vez que se aumenta el octanaje de dicha nafta.

Además de la nafta reformada y la nafta ligera, otros componentes que se usan en la formulación de una gasolina comercial son la nafta de FCC, la nafta ligera isomerizada, la gasolina de pirólisis desbencenizada, butano, butenos, MTBE, ETBE, alquilado y etanol. Las fórmulas de cada refinería suelen ser distintas (incluso perteneciendo a las mismas compañías), en función de las unidades de proceso de que dispongan y según la época del año.

La nafta de FCC (a veces denominada gasolina de FCC) se obtiene a partir de gasoil pesado de vacío en un proceso denominado FCC (fluid catalitic cracking). Si no está refinada puede tener hasta 1000 ppm de azufre. Tiene alrededor de un 40% de aromáticos y 20% de olefinas. Sus números de octano (MON/RON) son, en promedio, 80 y 93 respectivamente.

La nafta ligera isomerizada (isomerato) se obtiene a partir de la nafta ligera de destilación directa, mediante un proceso en el que se usan catalizadores sólidos en base platino/alúmina o zeolíticos. Es un componente libre de azufre, benceno, aromáticos y olefinas, con números de octano (MON/RON), en promedio, de 87/89 respectivamente.

La gasolina de pirólisis desbencenizada se obtiene como subproducto de la fabricación de etileno a partir de nafta ligera. Está compuesta aproximadamente por un 50% de aromáticos (tolueno y xilenos) y un 50% de olefinas (isobuteno, hexenos). Tiene en torno a 200 ppm de azufre. El benceno que contiene en origen suele ser purificado y vendido como materia prima petroquímica. Sus números de octano (MON/RON) están en 85/105.

El alquilado se obtiene a partir de isobutano y butenos, mediante un proceso que usa catalizadores ácidos (ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico). Tampoco tiene azufre, benceno, aromáticos ni olefinas. Sus números de octano (MON/RON) están en 94/95.

El MTBE (metil terbutil éter) y el ETBE (etil terbutil éter) se obtienen del metanol y el etanol combinados con isobuteno, respectivamente. Por tanto no son hidrocarburos, ya que tienen oxígeno en su molécula. El uso de ambos componentes se ha extendido desde

los años ochenta, coincidiendo con las restricciones al uso de aditivos con plomo en los Estados Unidos, la Unión Europea y otros países.

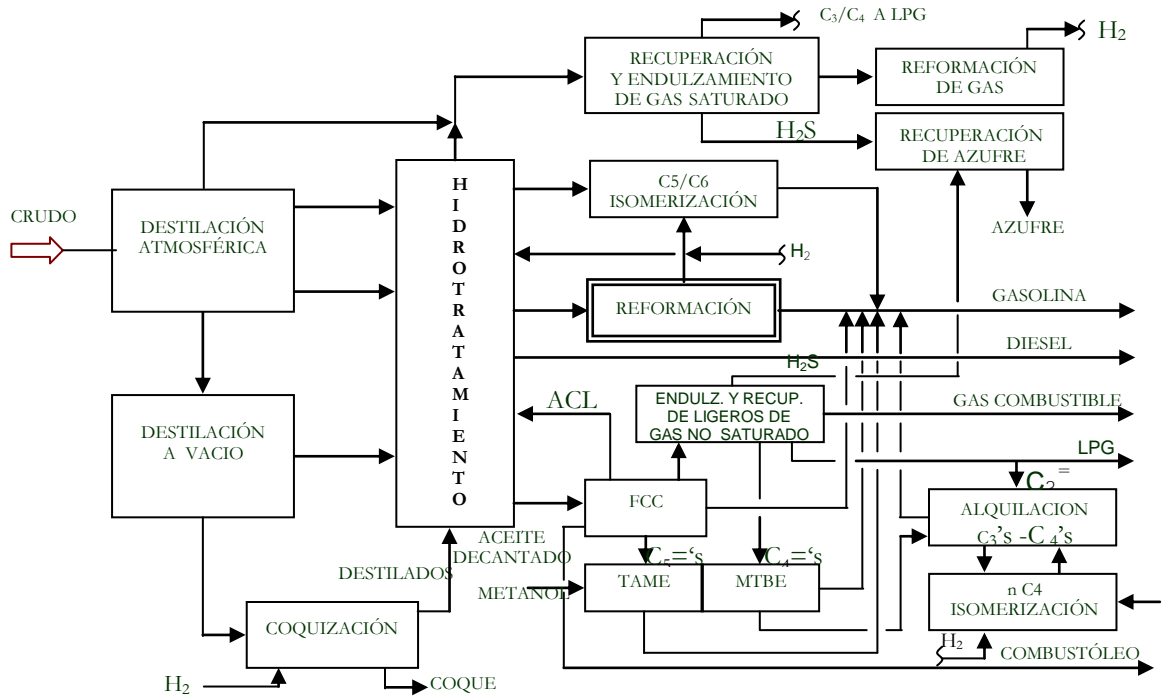
Para aumentar el octanaje de los hidrocarburos, modificando su estructura, se emplean diversos procesos que constituyen una refinería, algunos de ellos son:

<i>Descomposición</i>	<i>Rearreglo Molecular</i>	<i>Construcción molecular</i>
	* <i>Reformación</i>	
* Desintegración térmica	* Isomerización	
* Reducción de viscosidad	* Hidrodesulfuración	* Alquilación
* F C C	* Hidrogenación de olefinas	* Esterificación
* Hidrodesintegración	* Hidrogenación selecta de olefinas	* Polimerización
* Coquización	* Saturación de aromáticos	* Dimerización
* Gasificación	* Deshidrogenación	

Tabla 1.2. Procesos que constituyen las refinerías

Entre estos procesos se encuentra el de reformación, el cual presenta como principales productos, hidrocarburos aromáticos. Debido a que estos compuestos aromáticos (benceno tolueno y xileno principalmente), isoparafínicos y los oxigenados son carcinogénicos, se reduce su concentración en las gasolinas mezclando la nafta reformada con el producto de otras plantas que tienen menor octano y no contienen estos productos (esquema 1.1).

La composición química de las naftas necesita ser cambiada o reformada, así esta podrá ser usada en motores de combustión interna.



Esquema 1.1. Procesos para obtener diferentes combustibles.

[7] Pemex tiene seis refinерías dentro de México y controla el 50 % de una refinерía en Deer Park, Texas, lo cual da a la empresa una capacidad total de refinación de 1.73 millones de barriles diarios. En 2001 el gobierno dio inicio a un programa a largo plazo para la modernización de sus seis refinерías, diseñado no sólo para aumentar la capacidad total de refinación de 350,000 barriles diarios sino también para mejorar la calidad de la gasolina al reducir los niveles de azufre y de plomo, satisfaciendo así las presiones ambientalistas y una demanda de mercado cambiante.

Hasta ahora, los trabajos en cuatro refinерías, Madero, Salamanca, Tula y Cadereyta, han sido terminados. Pemex planea ahora invertir en la modernización de la refinерía de Minatitlán, no sólo para optimizar los productos que genera y para aprovechar mejor el crudo rico en azufre, sino también para duplicar la capacidad de esa planta a 328,000 barriles. México sigue siendo un importador neto de productos refinados del petróleo debido a la oferta insuficiente a nivel nacional.

[8] Los principales centros de procesamiento del país son presentados en la figura 1.1:



Figura 1.1 Principales refinерías mexicanas.

Capacidad de producción en millones de barriles diarios (MBD)

- Cadereyta 270 MBD Construida en 1979 Abastece la demanda de combustible del norte del país.
- Cd. Madero 195 MBD Construida en 1960 Abastece la demanda del centro y del golfo.
- Minatitlán 200MBD Construida en 1956 Abastece la demanda del sur y de la península.

- Salina Cruz 330 MBD Constuida en 1979 Abastece la demanda de combustibles en la costa oeste.
- Tula 320 MBD Construida en 1976 principal proveedor de combustible de la Ciudad de México y el área Metropolitana.
- Salamanca 245 MBP Construida en 1950 Abastece la demanda de combustibles en las regiones central y oeste del país además de la demanda de lubricantes de todo el país.

BIBLIOGRAFÍA

1. *Tipos de gasolina.* Artículo obtenido via internet. Direccion: http://www.gratiszona.com/motor/tipos_gasolina.htm
2. *Gasolinas* Artículo obtenido via internet.
Direccion: <http://www.cideiber.com/infopaises/Mexico/Mexico-04-05.html>
3. *Refinación.* Artículo obtenido vía internet
Direccion:<http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/refina03.htm>
4. *Usos y Abusos de las Gasolinas* Schifter Isaac, López Salinas Esteban. La ciencia para todos. 1998
5. *Reformación de naftas (Introducción)* Baxin Pelayo Guadalupe Tesis Licenciatura 1979
6. *Gasolina.* Artículo obtenido vía internet <http://es.wikipedia.org/wiki/Gasolina>
7. *Gasolinas* Artículo obtenido via internet.
Direccion: <http://www.cideiber.com/infopaises/Mexico/Mexico-04-05.html>
8. Reporte de Tendencia No. 2: Procesos nuevos de refinación, combustibles sintéticos y productos petroquímicos. Artículo obtenido vía internet. Dirección: www.achemamerica.de/images/tr2_s.pdf
9. *Refinerías en la República Mexicana.* IMP México 2005

CAPÍTULO 2

PROCESO DE REFORMACIÓN

INTRODUCCIÓN

[1]La palabra reformación es usada para designar al proceso en el cual se modifica la estructura molecular de las naftas, su estructura es reformada con el fin de aumentar el número de octano. La reformación se expandió para producir aromáticos específicos como lo son el benceno, tolueno y xileno de alta pureza.

[2]El benceno puede ser utilizado en la producción de estireno, fenol, detergentes sintéticos, ciclohexano para nylon, anilina, DDT, anhídrido maleico, diclorobenceno, hexacloruro de benceno, nitrobenceno, difenilo, insecticidas, fumigantes, también se puede utilizar como disolvente. El tolueno se ocupa como gasolina de aviación, como materia prima para benceno o fenol, como disolvente para pinturas y revestimientos, gomas, resinas, la mayoría de aceites, como diluyente de lacas de nitrocelulosa, explosivos (TNT), entre muchos otros productos químicos. El Xileno se utiliza como disolvente para resinas alquídicas, lacas, esmaltes o cementos de caucho así como en la síntesis de químicos orgánicos.

Otro producto muy valioso en la reformación es el hidrógeno, el cual se utiliza para la preparación de cargas de reformación o en otros procesos de hidrotratamiento.

El proceso de reformación catalítica se ha mejorado continuamente para poder satisfacer las necesidades de la industria. Los esfuerzos combinados de las áreas de

desarrollo de catalizadores e ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación. Esta flexibilidad se ha traducido en el surgimiento de nuevos procesos así como nuevos catalizadores los cuales presentan mayor estabilidad y actividad.

2.1 ASPECTOS GENERALES

Reformación térmica

[3] La reformación térmica fue el primer proceso utilizado para aumentar el número de octano modificando la composición de las naftas. Dicho proceso se da a cabo a temperaturas de alrededor de 540 °C y presiones de 500 a 1000 psi.

Las reacciones principales que se dan en este proceso son la deshidrogenación en la cual se obtienen olefinas a partir de parafinas y la desintegración de parafinas de alto peso molecular. La formación de aromáticos es insignificante en este proceso, su concentración en la fase líquida aumenta solo por la disminución de parafinas que pasan al estado gaseoso. Este proceso da como resultado un número de octano de 85.

Reformación catalítica

[4] En 1911, Zelinski empleó catalizadores de platino y Paladio para realizar la deshidrogenación de los cicloalcanos a aromáticos sin reacciones secundarias e Ipatiev lo hizo sobre un catalizador de óxido metálico. [5] En 1936 se realizaron reacciones de deshidrogenación de alcanos con un catalizador de óxido de cromo, uno de cobre y cromo y uno de Pt sobre carbón activado.

[3] El primer proceso de reformación catalítica, conocido como *Hidroforming*, utilizó catalizadores de óxido de molibdeno sobre alúmina activada, éste catalizador pierde rápidamente su actividad catalítica por lo que requiere ser regenerado frecuentemente.

Después de la segunda guerra mundial las plantas de Reformación Catalítica se enfocaron en la producción de gasolinas para automóviles. Debido al crecimiento en la demanda de gasolina y el alto costo de la producción del catalizador, se desarrollaron nuevos catalizadores. [6] En la búsqueda de un catalizador bifuncional, se soportó un metal hidrogenante como el platino en una base ácida como sílica-alúmina o alúmina tratada con halógenos.

En 1949 se implantó el proceso *Platforming*, el cual pasó de usar un catalizador de óxidos metálicos a un catalizador monometálico de platino soportado. En 1967 fue desarrollado el proceso *Powerforming* en el cual se utilizaron por primera vez los catalizadores de Pt-Re sobre alúmina. Con este catalizador se logró una mejora en la selectividad del proceso y un aumento importante en el tiempo de operación entre cada regeneración. Se han desarrollado otros catalizadores bimetalitos como el Pt-Ir y el Pt-Sn. De estos, el catalizador Pt-Ir tiene un mejor tiempo de actividad catalítica, pero el alto costo del iridio lo hace no redituable.

2.2 REFORMACIÓN CATALÍTICA SEMIREGENERATIVA

La primera unidad *Platforming* fue desarrollada por UOP (Universal Oil Products)[7], desde entonces esta compañía ha sido la vanguardista en el desarrollo tecnológico de reformación. Desde la optimización de las variables del proceso, la formulación de los catalizadores y el diseño de equipos para maximizar la producción. Estos avances fueron impulsados por la necesidad de incrementar la conversión y el número de octano y controlar la desactivación del catalizador.

Inicialmente se utilizó un proceso semiregenerativo o de cama fija. En estas unidades se usaban catalizadores mono metálicos. La característica principal de las unidades SR es que estas deben salir de operación para regenerar el catalizador. El tiempo entre cada regeneración puede variar dependiendo de las condiciones de operación. Esta regeneración consiste en una primera etapa de quemado de coque depositado en el catalizador y el reacondicionamiento del metal activo. Con el fin de maximizar el tiempo

de vida del catalizador entre regeneraciones, estas unidades fueron operadas a altas presiones, en el rango de 28 a 35 kg/cm² (27.2 a 34 atm).

En el diagrama 2.2.1 se muestra un diagrama típico de del proceso SR. La corriente de alimentación de naftas es mezclada con una corriente de recirculación de gas hidrógeno. Posteriormente se intercambia calor con el efluente del último reactor para elevar su temperatura, para llegar a la temperatura requerida se pasa la corriente por un horno a fuego directo. Finalmente es cargada a la sección de reactores, que pueden ser 3 o 4 reactores en serie. Dado que la mayoría de las reacciones son endotérmicas, la corriente de salida de cada reactor pasa por un horno para llegar a la temperatura requerida para el siguiente reactor. El efluente del último reactor es enfriado parcialmente al intercambiar calor con la corriente de alimentación. La temperatura ambiente es alcanzada mediante el uso de aire o agua de enfriamiento. Posteriormente la corriente es cargada a la sección de separación donde los productos líquidos y gases son separados. Una porción de gas del separador es comprimido y regresado a la sección de reacción. El hidrógeno producido es enviado a los lugares que requieren hidrógeno dentro del complejo o usado como combustible para calentamiento. El líquido separado es bombeado al estabilizador de productos, donde los hidrocarburos ligeros más volátiles son separados de los productos de alto octanaje.

Dado que el reactor tiene que salir de operación se implemento un proceso cíclico en el cual se cuenta con un reactor adicional el cual entra en operación cuando la actividad de uno de los reactores baja y el catalizador tiene que ser regenerado.

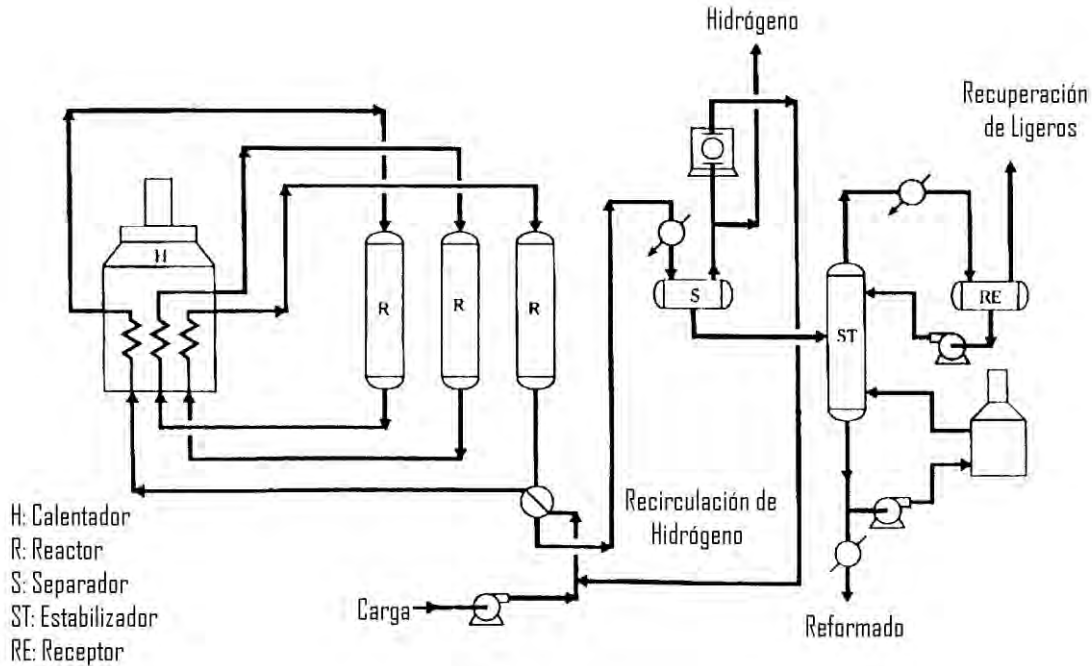


Figura 2.2.1 Proceso Platforming Semiregenerativo (SR). (De ref.: 4FLX)

La deposición de carbón en el catalizador va cubriendo sitios activos, provocando una menor selectividad, conversión y por lo tanto un menor número de octano. En el proceso SR se compensa dicho efecto aumentando la temperatura, pero después de cierto tiempo la unidad deberá salir de operación para regenerar el catalizador y que este recobre sus propiedades originales. Este proceso se hace in situ en el reactor, por lo que este tiene que salir de operación. Las condiciones de operación de la regeneración dependen de la reactividad del coque. La naturaleza de los depósitos de coque, el mecanismo de formación y su facilidad para ser gasificados, deben ser considerados para establecer el proceso de regeneración, ya que el quemado de carbón de la superficie del catalizador consume la mayor parte del tiempo de la regeneración.

2.3 REFORMACIÓN CATALÍTICA CON REGENERACIÓN CONTINUA

UOP sabía de las limitaciones (en cuanto a estabilidad del catalizador se refiere) en el uso de camas fijas, por lo que desarrolló el proceso *Platforming* con regeneración continua. La primera unidad *Platforming* con sistema de regeneración continua del catalizador inició su operación a escala industrial en mayo de 1971, teniendo capacidad de 20000 BPD [8]. En este proceso la sección de reacción de lecho móvil se encuentra acoplada a una sección de regeneración ambas diseñadas para operar en forma continua e independiente. El catalizador es removido continuamente del último reactor, regenerado a condiciones controladas y después transportado nuevamente al primer reactor, con lo que esencialmente, se está reformando con catalizador fresco, es decir con alta actividad y alta selectividad. Esto permite operar a bajas presiones obteniendo de esta manera mayor rendimiento en el producto líquido. El espacio velocidad (LHSV) es mayor con lo que se reducen los costos de inversión y el utilizar una baja relación de H_2/HC disminuye los gastos de operación, además se asegura una alta producción de H_2 , la cual es constante tanto en cantidad como en calidad.

El catalizador empleado en este proyecto de investigación proviene de una planta de este tipo, por lo tanto se hará una descripción más detallada.

En el diagrama 2.3.1 se muestra un diagrama típico de del proceso CCR. El proceso presenta la opción de usar cuatro o tres reactores sobrepuestos, la operación y características de cada uno de ellos son esencialmente las mismas. La carga del proceso previamente hidrodesulfurada se mezcla con la corriente rica en H_2 (gas de recirculación) e intercambia calor con el efluente del último reactor, pasando a un calentador en donde alcanza la temperatura requerida para la reacción. El siguiente paso es entrar al primer reactor en donde se considera que la reacción predominante es la deshidrogenación de naftenos. Ya que las reacciones que se llevan a cabo son endotérmicas, la corriente de salida de este reactor entra a un calentador para alcanzar la temperatura deseada. Después la corriente se alimenta en el segundo reactor. La secuencia de calentador – reactor se repite, requiriéndose un total de 3 o 4 calentadores.

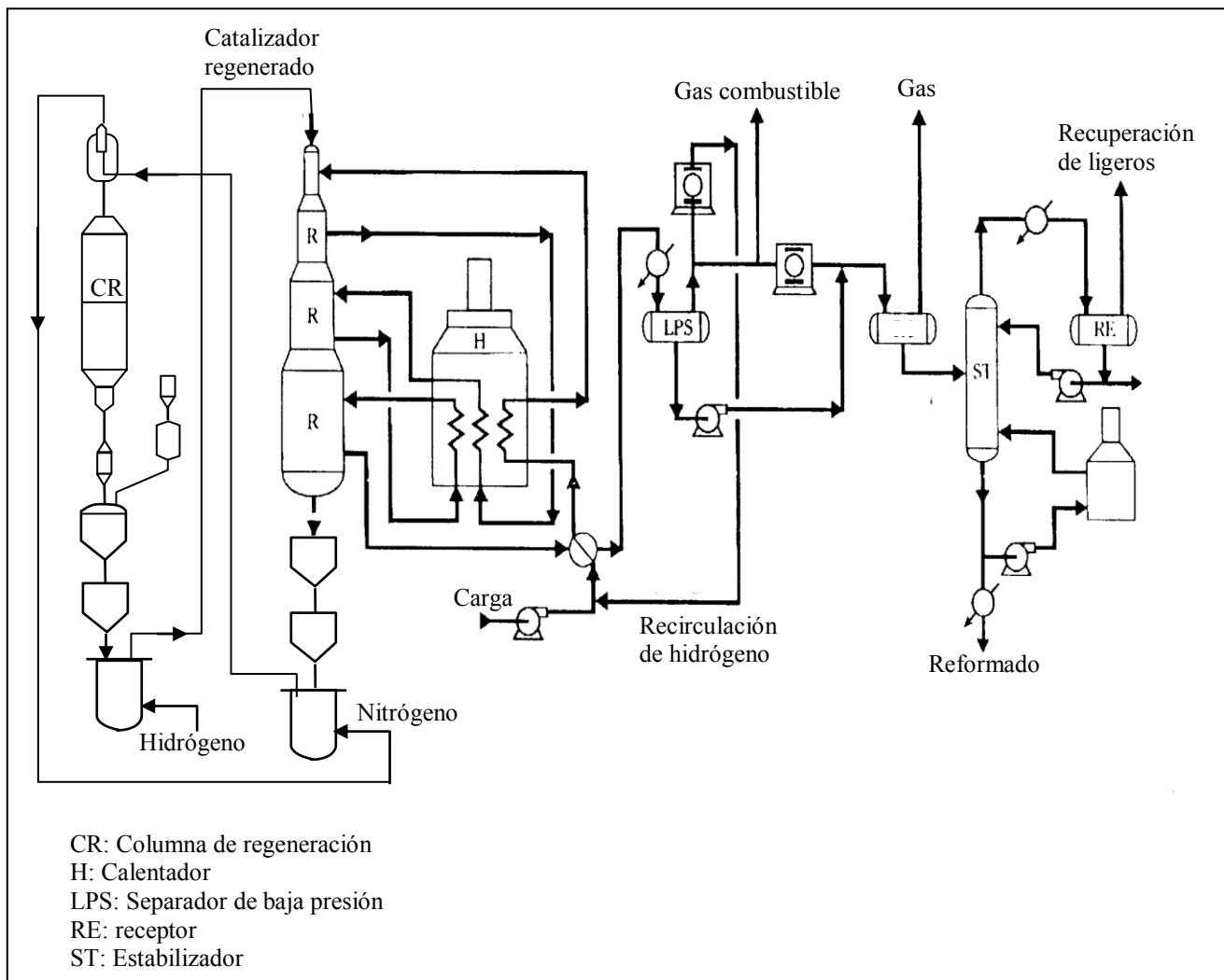


Figura 2.3.1 Proceso Platforming con regeneración continua de catalizador (CCR). (De ref.:3 y 4)

En el proceso de reformación de naftas se dan muchas reacciones diferentes, de las cuales la de aromatización e hidrocrqueo deben mantenerse dentro de ciertos límites para obtener el rendimiento deseado, alto octanaje y mayor producción de hidrógeno. También es importante mantener la presión parcial del hidrógeno dentro del sistema con

el fin de disminuir la formación de coque sobre el catalizador y con esto maximizar la vida útil del catalizador.

La temperatura de los lechos catalíticos es la variable principal en el diseño y operación de la unidad. Al elevar la temperatura aumentan las reacciones de aromatización pero el hidrocraqueo también aumenta y lo hace en mayor proporción. Esto nos lleva a que la temperatura de entrada a los reactores debe regularse de tal forma que se maximice la producción de aromáticos y el menor hidrocraqueo posible para dar un mayor número de octano. Si la temperatura sube arriba de 538°, se pueden producir reacciones en las que se rompen cadenas, lo cual disminuye el rendimiento del reformado y aumenta la desactivación del catalizador por la deposición de coque. Cuando se reduce la carga, la temperatura debe disminuirse, de lo contrario se daría una desactivación del catalizador por el coque. Por lo tanto debe encontrarse un balance entre la reformación completa de las naftas y la vida útil del catalizador regulando la temperatura en función de la carga.

La presión parcial del hidrógeno es función directa de la presión del sistema y es básica para el sistema de reacciones. Si la presión parcial del hidrógeno disminuye, el rendimiento del hidrógeno aumenta, así como el del reformado. Sin embargo los requerimientos de temperatura disminuyen para obtener un alto número de octano y la desactivación del catalizador aumenta. Por lo tanto se debe buscar un balance en la presión en la cual estén en equilibrio el rendimiento, el tipo de carga y el tiempo de vida útil del catalizador.

El espacio velocidad es la relación entre la cantidad de nafta alimentada al reactor y la cantidad de catalizador. La medida de la relación espacio velocidad depende de las unidades en las que se maneje la alimentación. Si la alimentación de nafta se mide en volumen por hora (ft^3/h) se divide entre el volumen del catalizador y se le llama LHSV. Si se mide el peso de la nafta por hora y se divide entre el peso del catalizador se le llama WHSV. Mientras sea más alta la relación espacio velocidad, la calidad del producto será menor. Si aumentamos la temperatura de los reactores se puede disminuir este efecto.

Dentro de los parámetros normales de operación de una planta, el LHSV tiene poco efecto sobre los rendimientos y estabilidad catalítica. Un decremento en la velocidad de alimentación y por tanto abatimiento del espacio velocidad permite una reducción de temperatura en el reactor. Un aumento en el flujo de alimentación y por tanto en el espacio velocidad requerirá un aumento en la temperatura para obtener la misma calidad de producto.

La relación molecular de hidrógeno / hidrocarburo (H_2/HC) se define como las moles de hidrógeno que se recirculan por moles de nafta alimentada. Una relación muy baja provoca depósitos de coque en el catalizador desactivándolo a una mayor velocidad. Por el otro lado, relaciones H_2/HC muy altas no tiene efectos importantes en el proceso. Cuando se requiere aumentar el valor de la relación se disminuye la alimentación de nafta manteniendo la recirculación de hidrógeno constante.

El efluente del último reactor intercambia calor con la corriente de alimentación. La corriente sigue enfriándose mediante un sistema de aire y posteriormente en un condensador con agua. La corriente entra a un separador en donde la fase gaseosa constituida principalmente por hidrógeno, metano, etano, propano y butano se divide. Una parte se pasa por un compresor y se mezcla con la corriente de alimentación. El excedente se envía a una unidad de hidrotratamiento. La fase líquida, constituida principalmente por hidrocarburos C3 a C5+, se bombea por el control de nivel a una torre de estabilización. El producto de fondo es el reformado estabilizado y el producto de domo es gas seco que se utiliza como gas combustible y gas licuado.

El diseño de los reactores es de flujo radial con el fin de tener una baja caída de presión y una alta relación longitud / diámetro de la cama catalítica, esto facilita el flujo uniforme del catalizador.

Por el otro lado, el fenómeno de desactivación del catalizador es muy importante en el proceso industrial, esta se da principalmente por la deposición de coque, las impurezas alimentadas, la pérdida de cloro y la sinterización del metal. La desactivación del catalizador es determinada por la presión de hidrógeno y la temperatura a las cuales operan las reformadoras catalíticas. Dado que la desactivación del catalizador en este

proceso es inevitable, el catalizador es sometido a un proceso de regeneración. Para realizar la regeneración en este proceso, el catalizador es removido continuamente del último reactor para ser llevado a la sección de regeneración donde es reacondicionado a condiciones controladas para ser alimentado al primer reactor, para así mantener una alta actividad del catalizador dentro del reactor. Esto representó un cambio tecnológico en la reformación. El tiempo de residencia del catalizador a través de los reactores es de siete a doce días lo cual representa un tiempo de operación muy bajo. En este caso el coque formado es menos polimérico y menos grafitizado lo que lleva a tiempos de quemado más cortos.

La regeneración del catalizador consta de cuatro operaciones básicas: [3] En la columna de regeneración se quema el carbón, se oxidan los metales promotores se ajusta el balance del cloro y se seca. Posteriormente en la zona de reducción, que está en la parte superior del primer reactor, se reducen los metales promotores.

La transferencia del catalizador gastado y regenerado se da por medio de un proceso intermitente de transferencia controlado por dos sistemas lógicos. El catalizador fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia una tolva de almacenamiento, de ahí va a un elevador que por la acción de una corriente de nitrógeno es transportado a una tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración. El nitrógeno y los finos del catalizador son removidos en esta tolva, el gas se recircula y el polvo de catalizador va a dar a un colector de finos. El catalizador baja por gravedad al regenerador, el cual tiene un diseño similar al de los reactores. El catalizador cae a través de una sección anular y entra en contacto con el gas que fluye radialmente hacia el centro. Inicialmente se realiza el quemado del coque para lo cual pasa una corriente compuesta principalmente de nitrógeno con una baja concentración de oxígeno (de 0.9 a 1.1% mol). Esta reacción es altamente exotérmica y los productos son CO_2 y H_2O . En esta zona hay pérdida de dispersión del metal por las altas temperaturas y el cloro es arrastrado por el agua que se produce. Dado que las altas temperaturas pueden causar un daño permanente al catalizador, esta debe ser controlada en el proceso de quemado de coque. El control se lleva a cabo modificando la concentración de oxígeno.

Cundo se lleva a cabo la oxidación y la cloración del catalizador la corriente de gas se enriquece en O_2 , además se inyecta dicloroetano. En este paso se ajusta el contenido de cloro y se dispersan los metales (Pt y Sn) en el catalizador. El cloruro es necesario para mantener la actividad apropiada de la función ácida. La concentración de cloruro es controlada mediante la inyección de un compuesto de cloruro. La concentración de cloruro en el catalizador debe mantenerse entre 1.0 y 1.3 % peso de cloro. Entre mejor sea disperso el metal sobre la superficie del catalizador, mejor será su función metálica. Las condiciones que se deben controlar para ayudar a una mejor oxidación y dispersión del metal son altas concentraciones de oxígeno, tiempo de residencia, temperatura y concentración de cloruro.

Para el secado del catalizador se inyecta una corriente de aire caliente en la base del regenerador, este es necesario para retirar el exceso de humedad que se produjo en el área de quemado de coque. Para el secado del catalizador se usa nitrógeno previamente calentado. El secado se favorece con altas temperaturas, tiempos de secado prolongados y un flujo de gas de secado adecuado.

De ahí pasa a un colector en el cual se realiza la reposición de catalizador. El catalizador es transportado a la zona de reducción por medio de un sistema similar al usado para transportar el catalizador usado al regenerador, pero en este caso el gas utilizado es hidrógeno, el cual además de servir como medio de transporte, realiza la reducción de los metales en el catalizador. Para un óptimo desempeño del catalizador en la reformación, es necesaria una reducción lo más completa posible. Este se favorece con una alta pureza del hidrogeno, un flujo adecuado de hidrógeno y una temperatura entre 450 y 500°C.

Este catalizador se alimenta al primer reactor y este fluye a través de los reactores por gravedad, cerrándose así el ciclo.

2.4 COMPARACIÓN

Las diferencias entre los dos procesos (SR y CCR) discutidos en este capítulo son:

- El catalizador. En cada caso el catalizador es diferente ya que el tiempo de vida en un proceso SR el catalizador debe permanecer más tiempo en operación. Por el otro lado en un proceso CCR el catalizador tiene tiempos de operación continuos más cortos.
- En el proceso CCR el catalizador es un lecho móvil, en el proceso SR el catalizador está en lecho fijo.
- Para mantener la productividad, en el proceso SR se aumenta la temperatura progresivamente. En el caso del CCR la productividad se asegura con la regeneración continua del catalizador y reemplazos periódicos de catalizador.
- Para realizar la regeneración en el proceso SR es necesario un paro total en el reactor en el que se va a hacer el proceso de reactivación de catalizador. Por esto mismo las plantas SR cuentan con reactores que entran en operación durante el tiempo que dura la regeneración de otro reactor. Una vez regenerado el catalizador, este reactor entra a suplir el siguiente reactor que entra a regenerarse. En el caso de las plantas CCR la regeneración del catalizador es continua. El catalizador está fluyendo por los reactores que está conectados uno sobre otro, de tal forma que al llegar el catalizador al final del último reactor, este entra al proceso de regeneración. El catalizador regenerado es alimentado al primer reactor, por lo que este siempre trabaja con el catalizador en óptimas condiciones.

- [3,7] Las condiciones de operación también varían de una planta a la otra. En el caso de la planta SR, esta opera a una presión de 16.5 kg/cm, la relación H_2/HC es de 5.5 mol/mol y el LHSV es de 1.1 Bls/Bls h. La operación del proceso CCR se da de una presión de 3.5 kg/cm a una de 10.5 kg/cm, la relación H_2/HC es de 2.5 mol/mol y el LHSV es de 1.8 Bls/Bls h.
- El índice de octano de un proceso SR es de 97, el porcentaje de volumen reformado es de 75.7% y la producción de hidrogeno es de $189 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$. En la planta CCR se obtiene un índice de octano de 102, un porcentaje de volumen reformado de 81.7% y la producción de hidrógeno es de $272 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3$.

BIBLIOGRAFIA

1. Desactivation of reforming catalyst. Coke formation on metallic and acidic centers, React. Kinet. Catal. Lett, Vol 41, No.2, 277-282 (1990)
N.M Ostrovskii, E. M. Chalganov, Yu. K. Demanov, Y. N. Kolomytsev and O. B. Bogomolova
2. Usos de compuestos aromáticos.
http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_11.html
3. L. M. Rodriguez, Tesis "Cambio del proceso de regeneración semicontinua a regeneración continua en las plantas de reformación catalítica", Fac Química UNAM, México D. F. 1989
4. Raseev-Ionescu, Reformación Catalítica, Editura Tehnica, 1967.
5. Proskuriakov V.A. y Drabkin A.E., Química del petróleo y del gas, MIR. Moscú, 1984.
6. Chlorine adjustment in Al_2O_3 and naphta reforming catalyst. Applied Catalysis, V6 (1983) 347-353
Castro, O.A. Scelza, G.T. Baronetti, M. A. Fritzler and J. M. Parera
7. R. A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGrawHill, New York, 1997
8. Sutton E. A., Greenwood A. R., Adam F. H., J. Oil and gas, 21 (1972), p. 52

CAPÍTULO 3

DISPERSIÓN

INTRODUCCIÓN

[1]Una de las características importantes en un catalizador bimetálico es la dispersión de las especies metálicas activas en el soporte poroso. Igualmente importante es mantener dicha área durante periodos largos de operación del proceso. Las dimensiones de las partículas y la alta dispersión del Pt proveen mayor actividad y selectividad para un número de reacciones sensibles a la estructura. Dado que el fenómeno catalítico se da en la superficie interna del sólido, en los poros, la optimización del tamaño de poro se convierte en una variable importante para la transferencia de masa y la difusión de los reactivos a los sitios activos. Por los poros no solo fluyen los reactivos y productos, sino también influyen en la incorporación de metales activos en la preparación del catalizador y la deposición del coque en la desactivación del catalizador. Se ha encontrado que los mesoporos de 20-100 Å de diámetro son de suma importancia para alcanzar una buena dispersión del platino en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ y al menos el 30% del volumen de los poros debe caer en este rango. Un incremento de poros en dicho rango de diámetros beneficia la dispersión del platino pero el volumen total de poro disminuye por lo que es necesario encontrar un equilibrio entre el volumen de poro, la distribución del tamaño de poro y la dispersión del metal. También se ha reportado que el área superficial de la alúmina debe ser mayor a 150m²/g para obtener una buena dispersión del metal.

[2] La dispersión del catalizador es la relación que existe entre los átomos metálicos de la superficie (Pt_s) y el número total de átomos metálicos (Pt_t): $D = Pt_s / Pt_t$. El estaño puede bloquear algunos sitios de la superficie del platino, lo cual no altera la dispersión real pero puede dar una dispersión aparentemente menor.

[1] El cloro en presencia del oxígeno durante la calcinación y regeneración mejora la formación de oxicloruros de platino móviles ($Pt^{IV}O_xCl_y$), estas especies se distribuyen uniformemente e interactúan fuertemente con el soporte lo que resulta en una dispersión de platino alta y estable.

[4] El método de preparación del catalizador tiene una gran influencia en la dispersión del metal y el comportamiento de la adsorción. La coimpregnación del soporte de Al_2O_3 con Pt y pequeñas cantidades de Sn facilita la formación de una alta dispersión de Pt. Por el otro lado, si se impregna de forma secuencial, es decir, primero con Sn y después con Pt se conduce a una dispersión baja.

3.1 MODELO DE SINTERIZACIÓN Y DISPERSIÓN

[3] La sinterización es una de las principales causas de la desactivación del catalizador bifuncional utilizado en la reformación de naftas. Principalmente ocurre en la regeneración del catalizador bajo condiciones oxidantes dado que la reacción es altamente exotérmica y forma agua. La sinterización del Pt se puede evitar parcialmente agregando compuestos clorados a la mezcla oxidante.

Se ha establecido que, en la mayoría de los casos, los datos de sinterización no alcanzan valores de dispersión igual a cero después del tiempo de sinterización por lo que se pueden utilizar modelos de dispersión residual. Estos modelos son conocidos como modelos de desactivación con actividad residual DMRA por sus siglas en inglés (Desactivation model with residual activity).

Sinterización

Se han reportado resultados experimentales de procesos de sinterización a diferentes temperaturas, en los cuales se ha observado que para el mismo tiempo de sinterización la dispersión relativa decrece con el incremento de temperatura y que la dispersión decrece en función del tiempo hasta llegar a ser asintótico a un valor de dispersión residual, siempre diferente de cero. Este valor corresponde a un pseudo estado estacionario llamado dispersión residual. Una temperatura más alta de sinterización produce un incremento en la rapidez de sinterización y una disminución en la dispersión residual. Un aumento en la concentración de oxígeno disminuye la rapidez de sinterización.

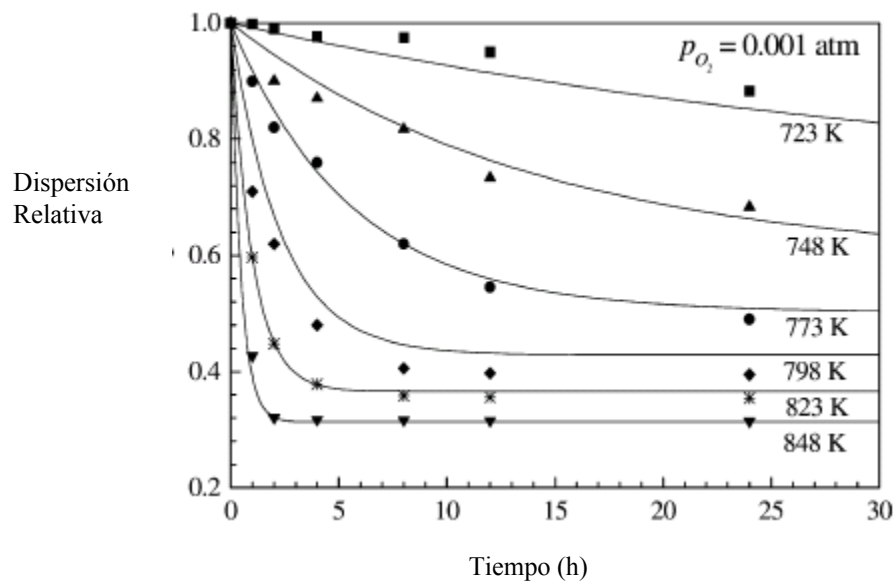


Fig. 3.1.1 Influencia de la temperatura en la rapidez de sinterización, $P_{O_2}=0.001 \text{ atm}$ (de ref 3)

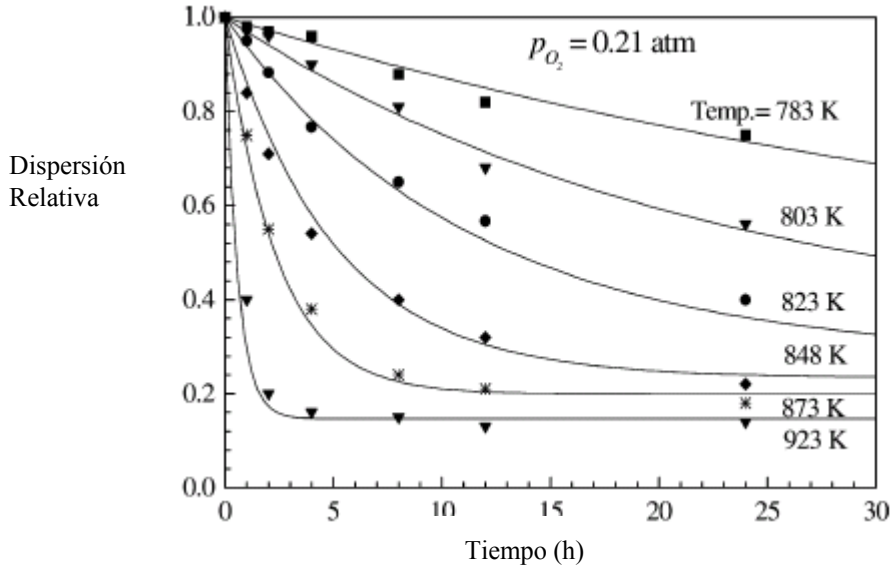


Fig. 3.1.2 Influencia de la temperatura en la rapidez de sinterización, $P_{O_2}=0.21$ atm (de ref 3)

Con base en estos resultados se propuso un modelo de rapidez de sinterización. La rapidez de sinterización debe ser función de la dispersión relativa,

$D_r = D/D_0$ como $\frac{dD_r}{dt} = \psi_D (D_r - D_{rr})^n$. En esta expresión ψ_D es la constante de desactivación por sinterización, D_0 es la dispersión inicial, D_{rr} es la dispersión residual relativa alcanzada cuando $t \rightarrow \infty$ y n es el orden de la reacción de sinterización. Se ha demostrado que el valor de n para reacciones de sinterización puede ser 1 o 2, para ambos valores se ha planteado mecanismos y modelos matemáticos. Considerando el valor de $n=1$, $D_r = \frac{D}{D_0} = D_{rr} + (1 - D_{rr}) \exp(-\psi_D t)$

Los parámetros ψ_D y D_{rr} dependen de las condiciones de operación, presión del oxígeno y temperatura. Los resultados revelan que al aumentar la presión del oxígeno los valores de ψ_D y D_{rr} decrecen, lo que nos dice que la presión del oxígeno inhibe el proceso de sinterización del platino. D_{rr} decrece al aumentar la temperatura, es decir a mayor temperatura menor será la dispersión residual.

Redispersión

[3] Se ha encontrado que la mas alta redispersión se obtiene cuando la temperatura está entre 753K y 773K. . El efecto de la concentración de oxígeno durante la redispersión es directamente proporcional. Un incremento en la concentración de oxígeno produce un incremento en la rapidez de redispersión y el valor de dispersión del estado estacionario también aumenta. Cuando la concentración del oxígeno es cero, se da un proceso de sinterización en lugar de redispersión. Esto nos dice que es necesaria la presencia del HCl y del O₂ para producir la redispersión del catalizador.

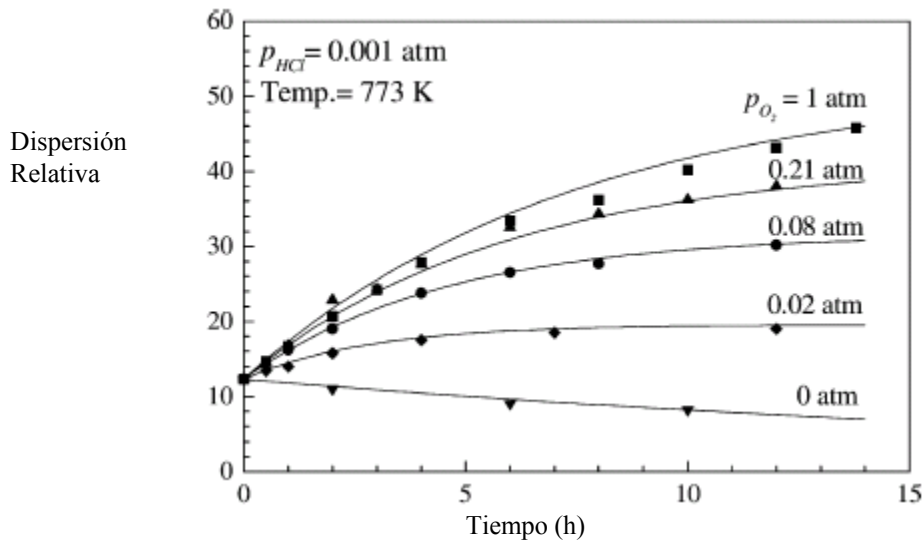


Fig. 3.1.3 Influencia de P_{O_2} en la rapidez de redispersión (de ref 3)

El efecto de la concentración del HCl en la redispersión es similar a la del oxígeno, es decir que al aumentar la concentración del HCl, la rapidez de redispersión aumenta y el valor de dispersión del estado estacionario también aumenta.

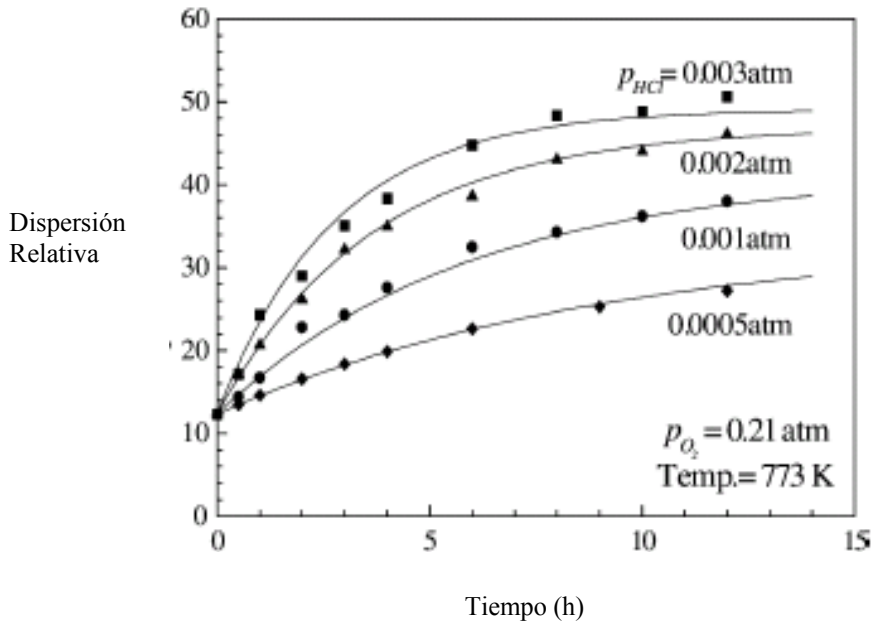


Fig. 3.1.4 Influencia de P_{HCl} en la rapidez de redispersión (de ref 3)

Los fenómenos de sinterización – redispersión se pueden considerar como un proceso reversible de primer orden. De aquí se puede tomar una sola rapidez de variación de la dispersión y puede ser escrita de la siguiente forma: $\frac{dD}{dt} = \psi_R(D_T - D) - \psi_S D$

ψ_R y ψ_S son las constantes de redispersión y sinterización respectivamente. El término D_T corresponde al valor máximo de dispersión posible del catalizador. El término $(D_T - D)$ representa la fuerza de redispersión del proceso y el término D , la fuerza de sinterización del proceso. Como consecuencia si $\psi_R(D_T - D) > \psi_S D$ se da el fenómeno de redispersión mientras que si $\psi_R(D_T - D) < \psi_S D$ se observa la sinterización en el catalizador.

La sinterización – redispersión del platino en el catalizador se puede considerar como un fenómeno reversible. De acuerdo con esta hipótesis se puede obtener un modelo que nos permita explicarlo y sus parámetros cinéticos tienen un significado físico. El modelo propuesto satisface los datos obtenidos experimentalmente, permitiendo la

determinación de la influencia de las condiciones de operación en la variación de la rapidez de cambio de la dispersión durante la redispersión y la sinterización.

3.2 EFECTO DE LA REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA DISPERSIÓN (EFECTO DE LA DISPERSIÓN EN LA SELECTIVIDAD).

[5]La regeneración de los catalizadores de Pt/ Al₂O₃ después de ser usados en la reformación de hidrocarburos se alcanza mediante un proceso de oxidación/reducción, en el cual se remueven depósitos de coque. También se utiliza un proceso de regeneración en el cual se realiza un ciclo de oxiclорación/reducción mediante el cual no solo se remueve el coque sino también se realiza la redispersión del Pt sinterizado. Cambios en la dispersión inducidos por el proceso de regeneración del catalizador se reflejan en un cambio de actividad catalítica y en la selectividad. El efecto del cloro durante la regeneración del Pt/ Al₂O₃ en la dispersión es mucho menos significativo en la regeneración de catalizadores de Pt-Sn/ Al₂O₃.

Pt/ Al₂O₃

La actividad del catalizador disminuye con el tiempo debido a la deposición de coque. Para remover dicho coque el catalizador se somete a un proceso de oxidación. Al aumentar la temperatura en el proceso de oxidación se reduce la actividad del catalizador debido a la sinterización, el efecto aumenta al repetir el tratamiento de oxidación. Por el otro lado, el tratamiento de oxiclорación mantiene la dispersión y la actividad, por lo que es muy importante la presencia de cloro en el proceso de regeneración del catalizador. Sin embargo la presencia de cloro tiene un pequeño efecto en el grado de envenenamiento del catalizador por deposición de coque durante la operación.

La deposición de coque durante el proceso no tiene ningún efecto significativo en la selectividad, pero en general favorece la hidrogenólisis a expensas de la aromatización y ciclización. Ciclos de oxidación repetidos producen cambios en la selectividad, al aumentar

el número de ciclos inicialmente favorece la aromatización y ciclización a expensas de la hidrogenólisis.

La presencia de cloro induce la estabilidad en la selectividad al repetir los ciclos de oxiclорación. Sin embargo al comparar los catalizadores que contienen cloro con los que no lo contienen se observa que la presencia de cloro favorece la hidrogenólisis expensas de la aromatización y en menor grado de la ciclización e isomerización.

La hidrogenólisis tiene un el siguiente comportamiento de productos: $C_1 > C_3 > C_2$, la proporción de C_1/C_3 es ligeramente menor con catalizadores que contienen cloro que con lo que no lo tienen. Al repetir los ciclos se llega a una relación estable independientemente de la presencia de cloro o no. Por el otro lado, la proporción de los productos de la isomerización permanecen constantes al ser sometidos a procesos de oxiclорación pero reportan una variación apreciable con procesos de oxidación.

El principal producto de la aromatización reportado es el tolueno con trazas de benceno. La ciclización dio principalmente 1,2-dimetilciclopentano y etilciclopentano. En estas reacciones, el proceso de oxiclорación induce la estabilidad del funcionamiento del catalizador con una pequeña disminución en la mayoría de los productos menos en el ciclohexano del cual se reporta un aumento. Un tratamiento de oxiclорación después de una serie de seis de oxidación da una selectividad similar a la que se tiene después de la primera oxiclорación después de la calcinación.

El factor dominante que influencia en la actividad del catalizador es la dispersión del Pt. El cambio en la dispersión del Pt se refleja en un cambio en la superficie expuesta del Pt. En el caso de la isomerización y aromatización no son función del tamaño de partícula, mientras que la hidrogenólisis aumenta con el aumento de la dispersión del Pt. La selectividad correspondiente como función de la dispersión aumenta para la hidrogenólisis, decrece para la isomerización y no cambia para la aromatización. Aquí las pérdidas de dispersión causadas por oxidaciones sucesivas presentan un patrón similar con la selectividad de la hidrogenólisis tendiendo hacia abajo, la de la isomerización y ciclización que tiende hacia arriba, y la de la aromatización que no cambia. De igual forma la mejora en la dispersión después de la oxiclорación tiene sus consecuencias en cada una

de las selectividades de las diferentes reacciones. El estudio de espectro infrarrojo demuestra que las partículas de Pt tienen una forma similar después de ciclos de oxidación y oxicloración sin presentar un cambio significativo en las proporciones relativas de los sitios expuestos de Pt.

También el resultado del infrarrojo nos sugiere que el efecto electrónico del Cl en arreglos medianos o largos de átomos de Pt es despreciable.

A pesar de la pérdida de actividad debida a la deposición de coque durante el tiempo de reacción y el cambio significativo relativo de las proporciones de diferentes tipos de sitios de Pt provocado por la coquización, las variaciones de las selectividades para la aromatización, ciclización, isomerización e hidrogenólisis fueron muy ligeras.

Pt-Sn/ Al₂O₃

[5]Al igual que con el Pt/ Al₂O₃, al aumentar la temperatura previa a la oxidación, se produce una mayor sinterización del catalizador y por lo tanto se reduce su actividad. En este caso con la presencia del cloro se produce una caída en la actividad debido a que mejora la unión entre el Sn y el Pt inducido por la presencia del cloro, esto reduce la cantidad de sitios de Pt disponibles para adsorción y reacción.

[5]La adición de Sn reduce la actividad para la aromatización hacia tolueno. La oxicloración produce una mayor disminución en la aromatización, este efecto aumenta al aumentar la cantidad de Sn contenida en el catalizador. No se encontró benceno usando catalizadores de Pt-Sn después de los ciclos de oxicloración. La selectividad hacia ciclización se redujo ligeramente por el Sn después del tratamiento de oxidación, y se redujo más significativamente después de los ciclos de oxicloración especialmente para concentraciones mayores de Sn. Por el otro lado, la isomerización después de ciclos de oxidación presenta cambios ligeros en presencia de Sn. Sin embargo, después de ciclos de oxicloración, los catalizadores con Sn mejoran la isomerización. La hidrogenólisis también se favorece con la presencia del Sn y el Cl, pero en el caso del catalizador sin cloro y una pequeña cantidad de Sn no se reporta un aumento significativo. El Sn provee estabilidad

en la selectividad como función de un número de ciclos de oxidación. Sin embargo, después de varios ciclos de oxiclорación hay una mayor variación en el comportamiento que en el que se presenta con catalizadores sin Sn.

Después de ciclos de oxidación la relación entre C_1/C_3 es menor en presencia de Sn que si él, incluso al aumentar la concentración de Sn la relación disminuye. El efecto provocado por la presencia del Sn incluso es mayor para los catalizadores que contienen Cl.

La adición de Sn al catalizador tiene un efecto muy ligero en la selectividad de los productos de la ciclización en ausencia de cloro. Sin embargo, la selectividad de dichos productos se redujo por la oxiclорación del catalizador de Pt-Sn en secuencia de ciclos de oxiclорación después de la calcinación y reducción.

La pérdida general de actividad al introducir el Sn al catalizador de Pt/ Al_2O_3 que no contiene cloro es consistente con el resultado obtenido del infrarrojo, el cual indica que las partículas de Pt^0 son cubiertas parcialmente por el Sn^0 . El efecto aumenta por el contenido de cloro del catalizador de acuerdo con el efecto del cloro el cual promueve la interacción entre el Pt y el Sn. Esto provee una explicación del significativo decaimiento en la actividad del Pt-Sn/ Al_2O_3 debida a la oxiclорación que contrasta con el resultado obtenido para el Pt/ Al_2O_3 en el que la oxiclорación promueve la dispersión y una mayor actividad.

La adición del Sn al Pt puede aumentar o disminuir la selectividad de la hidrogenólisis. Para catalizadores que contienen pequeños sitios de Pt adyacentes a una superficie de alúmina modificada por el estaño, el átomo de Pt tendrá deficiencia electrónica y esto favorecerá la hidrogenólisis. El aumento en la selectividad de la hidrogenólisis y la reducción en la selectividad de la ciclización y aromatización debidas a la adición del Sn es el efecto inverso a los ciclos de oxidación, en cual permite el aumento de tamaño de partícula del Pt, pero es el mismo efecto que el de la oxiclорación el cual permite una disminución de tamaño.

El efecto insignificante que tiene la adición de Sn al catalizador Pt/ Al_2O_3 libre de cloro en la selectividad de la isomerización indica que el efecto del Sn de bloquear los sitios de

Pt tiene un efecto menos significativo en las reacciones de isomerización que en las de hidrogenólisis. Esto implica que la selectividad de la isomerización es independiente del tipo de sitio de Pt.

La similitud entre las relaciones de los productos de la isomerización para los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ contrasta con el resultado después del tratamiento de oxiclорación en el cual el efecto del cloro es inducir una disminución en las relaciones de los productos de isomerización.

La oxiclорación del Pt-Sn/Al₂O₃ favorece una mayor interacción entre el Pt y Sn, aumenta el bloqueo de sitios por el Sn y la retención de pequeños conjuntos de Pt que son influenciados por el efecto del cloro. La alta dispersión del Pt favorece la ciclización que involucra C1 en heptano, lo cual implica se tiene un intermediario en la isomerización.

BIBLIOGRAFÍA

1. Influence of pore size distribution on Pt dispersion in Pt-Sn/Al₂O₃ reforming catalyst Chlorine.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V185 (2002) 135-141
L.D. Sherman, Manoj Kumar, A.K. Saxena, Mool Chand and J.K. Gupta
2. The determination of accessible Pt metal fraction in Pt-Sn/ Al₂O₃ reforming catalyst Applied Catalysis A: General, V 168 (1998) 251-259
L.D. Sherman, Manoj Kumar, A.K. Saxena, D.S. Rawat and T.S.R. Prasada Rao
3. Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: a kinetic model.
Applied Catalysis A: General, V 248 (2003) 279-289
A. Monzón, T.F. Garetto, A. Borgna
4. Pt-Sn/ Al₂O₃ catalyst: effect of catalyst preparation and chemisorption methods on H₂ and O₂ uptake.
Chemical Engineering Journal V 98 (2004) 99-104
Pakornaphant Chantaravitoon, Sumaeth Chavadej and Johannes Schwank
5. Effects of Catalyst Regeneration with and without Chlorine on Heptane Reforming Reactions over Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃.
Journal of Catalyst V 187 (1999) 219-229
Geomar J. Arteaga, James A. Anderson and Colin H Rochester

CAPÍTULO 4

SECCIÓN EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

El objetivo central de este trabajo fue hacer un estudio experimental sobre el efecto de la redispersión del platino en el catalizador en la selectividad en la reformación de naftas. Para alcanzarlo, se plantearon un grupo de actividades que se mencionan a continuación:

- Elaboración de curvas de calibración de los diferentes productos esperados en el cromatógrafo de gases acoplado al reactor
- Determinación de las condiciones iniciales de operación y rampas de calentamiento del cromatógrafo con base en los tiempos de retención de los productos y reactivo
- Calibración del medidor de flujo del reactor
- Determinación de las condiciones de operación del reactor de reformación de heptano
- Determinación de los productos de reacción mediante el uso de un detector de masas.
- Ajuste del programa de calentamiento del cromatógrafo de gases para la identificación de todos los productos encontrados en el detector de masas

- Medición de la concentración de reactivo en la corriente de alimentación a condiciones controladas del saturador
- Caracterización de los diferentes catalizadores. Determinando la:
 - Adsorción física
 - Adsorción química
 - Área
 - Porosidad
 - Dispersión del platino
- Determinación de la selectividad de los diferentes catalizadores. Repitiendo los experimentos para asegurar la reproducibilidad
- Análisis de resultados

4.1 REACTIVOS

- Se utilizaron dos tanques de gas G1 y G2. El gas G1, consiste en una mezcla argón-hidrógeno o nitrógeno-hidrógeno al 4.8 % mol/mol. El gas G2 es hidrógeno comprimido grado 4.5, ambos suministrados por Praxair
- Como hidrocarburo se utilizó Heptano 99 % de pureza (GC) marca Sigma - Aldrich.

4.2 EQUIPO DE REFORMACIÓN

Una de las actividades fue el armado y puesta en operación de un sistema de reacción, en el cual se pudiera dar la reformación de naftas de forma controlada, reproducible y con condiciones de operación medibles. A continuación se describe su conformación y funcionamiento.

El sistema de reacción armado constó de tres secciones principales: alimentación, reacción y análisis (figura 4.1.2):

1.- Alimentación y acondicionamiento de reactivos

En esta sección se contó con dos tanques de gas (G1 y G2). La alimentación de estos gases depende de la etapa del proceso y se regula con un programa que controla las válvulas de alimentación. Después se tenía una válvula de tres pasos, la cual controló la alimentación directa al reactor o la alimentación al saturador. El hidrocarburo se encontraba en el saturador el cual estaba embobinado con una tubería de cobre y un aislante térmico. Por esta tubería circulaba agua de un baño el cual contaba con un control de temperatura. El baño contaba con un termómetro y en el saturador se colocó un termopar para vigilar la temperatura en cada punto. De la salida del saturador hasta la alimentación del reactor se enchaquetaron las tuberías y se colocó una resistencia para calentar el flujo y evitar condensación o variaciones en los resultados por cambios en el ambiente.

2.- Reactor catalítico continuo de lecho fijo

Se usó un reactor tubular de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: 2.5 cm de diámetro y 38 cm de largo (figura 4.1.1). Para su calentamiento, el reactor se ubicó dentro de una mufla tubular con control de temperatura. La salida del reactor cuenta con un calentamiento y aislante térmico para evitar la condensación en las tuberías. También contaba con un monitor para medir la presión.

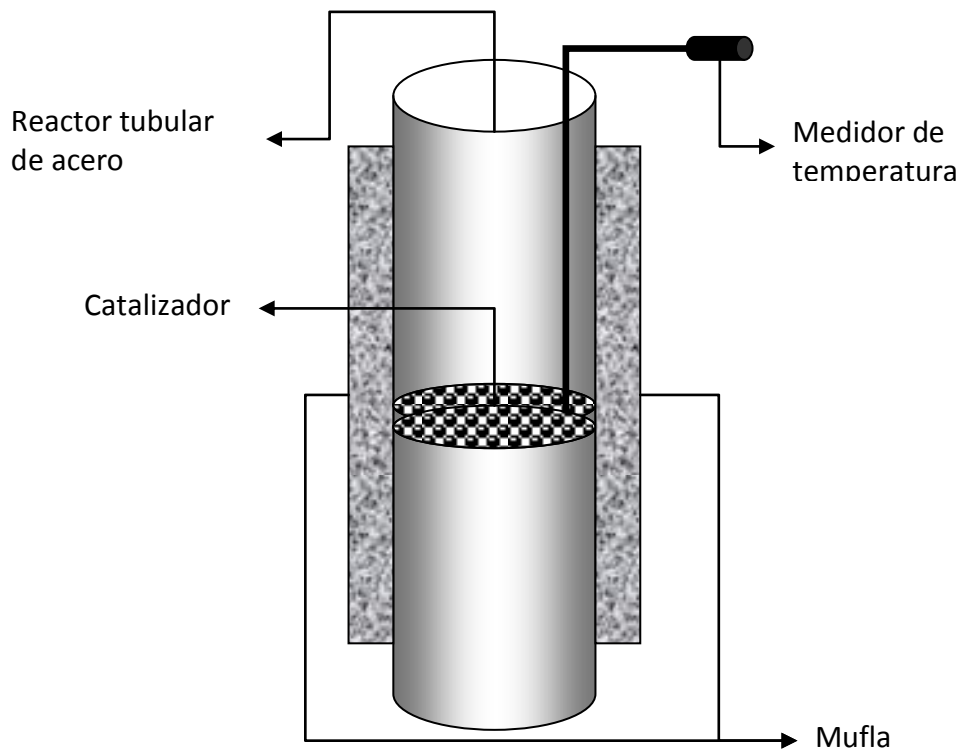


Figura 4.1.1 Esquema del reactor

3.- Sistema de análisis

El equipo de análisis consistió en un Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard 6890 con detector FID y columna Ultra 2 (Reticulado 5 % Ph Me Silicona) 3 m x 0.32 mm x 0.52 μm , acoplado a una estación de trabajo para procesar datos. La salida del cromatógrafo también contaba con calentamiento y aislante térmico en las tuberías para evitar condensación. A la salida de la tubería se midió el flujo de salida del reactor.

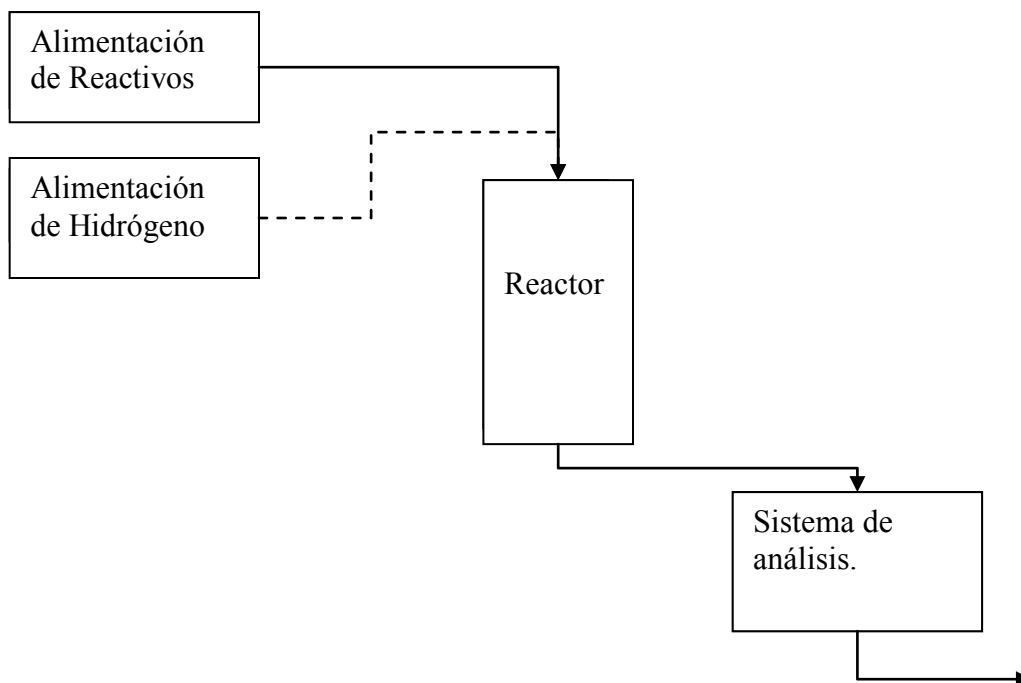


Figura 4.1.2 Esquema general del sistema.

4.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Condiciones de operación del cromatógrafo

Se realizaron diferentes corridas en un detector de masas para identificar los productos de la reacción. Después de determinar los productos esperados se realizaron inyecciones en el cromatógrafo acoplado al sistema de reacción para obtener una grafica con todos los picos obtenidos en el detector de masas. Se modificaron las condiciones iniciales y las rampas de calentamiento del cromatógrafo con el fin de separar completamente todos los picos esperados.

El horno del cromatógrafo se programó con una temperatura inicial de 35°C, a esta temperatura se realizaron las inyecciones, se mantuvo durante 16 minutos, después se calentó a una velocidad de 4°C /min hasta llegar a los 60°C y se mantuvo durante 20 min.

Después el calentamiento fue de 5°C/min hasta llegar a 180°C, esta temperatura no se mantuvo, finalmente se programó el enfriamiento a 35°C para realizar la siguiente inyección.

Se realizaron pruebas a temperaturas mayores a 180°C, sin embargo ya no se obtenía ningún producto por lo que se dejó como máximo esta temperatura. Dado que se tienen productos muy ligeros, se decidió iniciar a 35°C, esta temperatura no se bajó más ya que la temperatura inicial debe estar por arriba de la temperatura ambiente.

Condiciones de operación del sistema de reacción.

1. Temperatura y Presión. La temperatura y presión de reacción se definieron a partir de las condiciones a las que operan las plantas de regeneración continua. La temperatura a la que se trabajó fue de 510°C y la presión de 64 psi.
2. Masa velocidad. Inicialmente se definió el flujo de alimentación buscando una masa velocidad de 2 h⁻¹, debido a que con este flujo la conversión era del 100% para todos los catalizadores se aumentó el flujo de alimentación. El flujo que se usó fue de 64ml/min y 0.5g de catalizador quedando una masa velocidad de 128.2 h⁻¹.
3. Temperatura de embobinado de saturador. Inicialmente el saturador se encontraba a temperatura ambiente. Con el fin de tener un mayor control en la alimentación y debido a cambios en la temperatura ambiente de más de 18°C se definió una temperatura de saturador de 34°C.
4. Tiempo de reacción. Para determinar el tiempo de reacción se realizaron corridas de hasta 24 horas, a partir de los resultados obtenidos se definió un tiempo de reacción en el cual se garantizara el régimen permanente y ningún efecto de desactivación del catalizador por la deposición de coque por lo que el tiempo de reacción mínimo por corrida fue de 6 horas.

4.4 DESCRIPCIÓN DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES

La primera etapa para un catalizador en el proceso industrial es la reducción de los metales promotores. En este caso el reactor fue de lecho fijo, por lo que la reducción se hizo en el mismo reactor. Se hizo pasar la corriente de hidrógeno (G2) por el reactor. En esta misma etapa se realiza el calentamiento del reactor, por lo que la reducción inicia a temperatura ambiente y aumenta hasta la temperatura de reacción (510°C). El flujo de hidrógeno se mantiene durante 1 hora y media. En esta misma etapa se inicia el calentamiento del baño que regula la temperatura del saturador y de las tuberías de alimentación y salida del reactor (a 34°C). Una vez alcanzadas las temperaturas deseadas y transcurrida la hora y media se abre el flujo de la mezcla nitrógeno-hidrógeno (G1), sin que pase por el saturador, y se cierra el flujo del G2. Una vez estabilizada la presión de operación (a 64 psi) se cambia la válvula de tres pasos y se alimenta la mezcla G1 al saturador y se abre la válvula de salida de este al mismo tiempo, de tal forma que se inicia la alimentación del hidrocarburo al reactor, siendo este el tiempo de inicio de reacción. Dado que el saturador se mantiene a las condiciones de presión de operación (64 psi) el cambio de válvulas no ocasiona ningún cambio de presión en el sistema.

En este momento se enciende el cromatógrafo de gases (sistema de análisis), el cual tarda aproximadamente 30 min en llegar a las condiciones de temperatura determinadas en el punto 4.3. Una hora después de iniciada la reacción se realiza la primera inyección. A partir de este momento, el cromatógrafo, previamente programado, realiza las inyecciones siguientes cada vez que se alcanzan las condiciones temperatura de inyección. Los resultados de concentración de salida se van guardando en la computadora para su análisis posterior.

Durante el tiempo de reacción (6 hrs), se observa el equipo para que no cambien las condiciones de operación, no se apague ningún equipo y en caso de que se vaya la luz cerrar la válvula del saturador y dejar correr el gas G1. Esto se hace ya que el equipo regulador, el calentamiento y el cromatógrafo se apagan. Sin embargo la válvula de

alimentación queda abierta y el hidrocarburo se puede condensar en las tuberías. En estos casos, al reiniciar el equipo se realiza todo el procedimiento desde el principio. De ser necesario, también se realiza un proceso de limpieza de tuberías de los tres sistemas, alimentación, reacción y análisis.

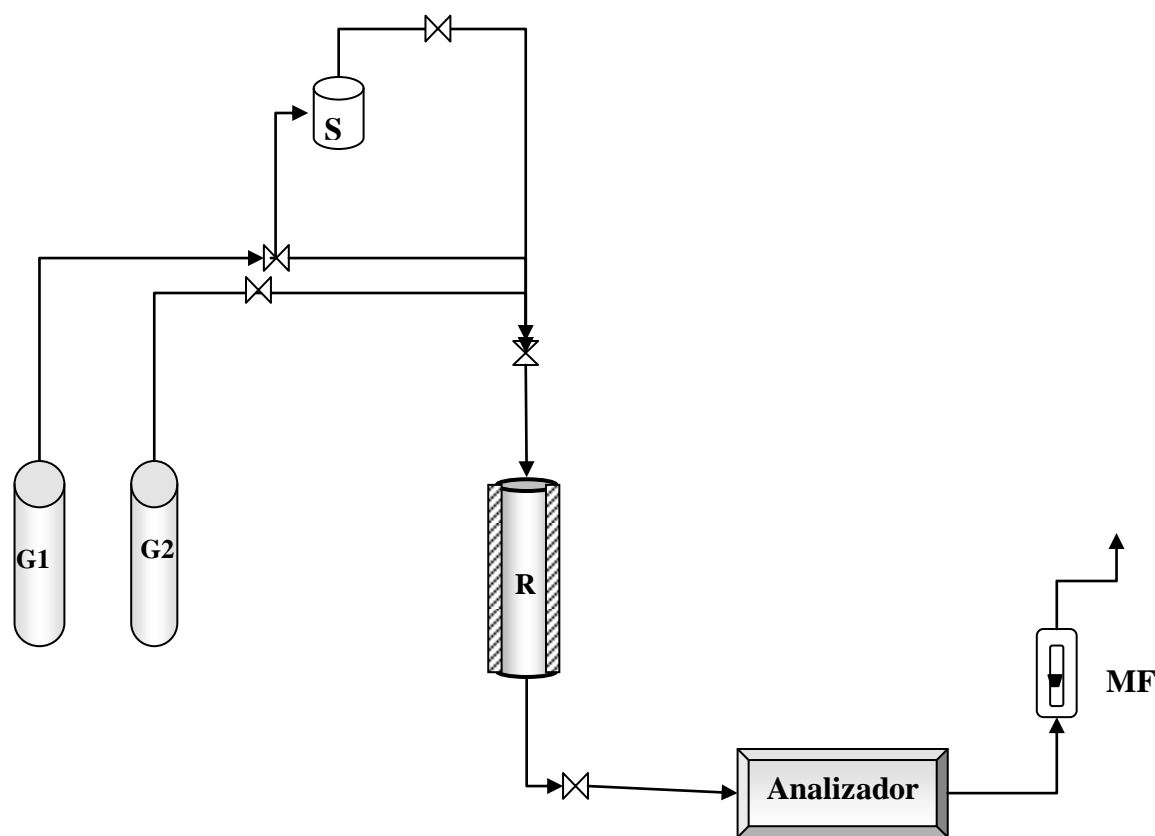


Figura 4.1.3 Esquema del equipo utilizado para la reformación de naftas

- G1.- Gas 1, mezcla argón-hidrógeno
- G2.- Gas 2, hidrógeno comprimido
- S.- Saturador que contiene el hidrocarburo
- R.- Reactor
- MF.- Medidor de flujo

Una vez alcanzado el régimen permanente de reacción se realizan mínimo 4 inyecciones más, las cuales se promedian para realizar el análisis de resultados.

Al finalizar la corrida, se cierra la válvula de salida del saturador y se cambia la válvula de tras pasos del gas G1 al mismo tiempo, de esta forma se deja de alimentar el hidrocarburo y se mantiene la presión en el saturador. Se deja correr la mezcla de gas por media hora. Se apaga el calentamiento del reactor, de las tuberías y del baño del saturador.

Una vez terminado el análisis del cromatógrafo se realiza una corrida de apagado en la cual se enfría el cromatógrafo. Al final se libera la presión del equipo, se saca el catalizador usado y se carga otro.

Se introduce otra muestra de catalizador, se cierran todas las válvulas y se alimenta nitrógeno. Para verificar que no haya fugas se mide la presión y se deja toda la noche, la presión debe mantenerse.

4.5 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

4.5.1 ADSORCIÓN FÍSICA

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES

El área superficial, volumen y tamaño de poro fueron determinados utilizando la técnica de adsorción-desorción de Nitrógeno en un equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome. El procedimiento de caracterización de los catalizadores ser realizó como sigue:

- Se introdujo una muestras de 0.1 g, se sometió a un pre tratamiento en las estaciones de desgasificación del mismo equipo en donde se sometieron las muestras a una presión de vacío de 10^{-5} mmHg y temperatura de 573 K por 12 horas.

- Después del pretratamiento, las muestras se colocaron en las celdas de fisorción del equipo para su caracterización.

La isoterma de adsorción-desorción, es una relación entre el volumen de gas adsorbido y la presión de adsorción cuando ha alcanzado el equilibrio, manteniendo la temperatura constante. Para obtener esta relación, el AUTOSORB-1 utiliza como base de su funcionamiento el *método volumétrico estático*: se inyectan cantidades conocidas de nitrógeno, se registra una presión (P) y se relaciona con la presión de saturación del nitrógeno líquido a 77 K (P_0), relación que se registra al igual que el volumen de nitrógeno absorbido. De los veinte puntos (diez de adsorción, diez de desorción) utilizados para la construcción de las isotermas, los puntos dentro del intervalo 0.05-0.35 de la relación P/P_0 son para determinar el área BET [1, 2]. Los valores de tamaño promedio de poro y distribución de tamaño de poro son determinados utilizando los datos obtenidos entre 0.4 en la escala de presión relativa (P/P_0) de la línea de adsorción y 0.4 de la línea de desorción. Para el cálculo del volumen de poro se utilizó el punto en donde la presión relativa es casi uno.

Los datos experimentales de volumen de gas adsorbido V_s y la presión relativa se procesan en un programa que calcula el volumen de la monocapa superficial, dato a partir del cual se calculan las demás propiedades texturales.

4.5.2 ADSORCIÓN QUÍMICA

DISPERSIÓN METÁLICA

Con la quimisorción se busca determinar el número de sitios activos metálicos accesibles de cada una de las muestras. Se midió la adsorción química en un equipo AUTOSORB-1 marca Quantachrome.

Se sometió cada muestra a un pretratamiento de vacío a 10^{-5} mmHg y una temperatura de 300°C durante 8 horas. Después de esto se inicia el análisis en el cual se inyectan cantidades conocidas de hidrógeno el cual se adsorbe en el catalizador. Cada molécula de gas se adsorbe en un sitio activo, por lo que se obtiene directamente el número de sitios activos por gramo de catalizador. Se obtiene la cantidad de adsorbato requerida para formar una monocapa de gas (V_m).

El análisis de dispersión se realizó con hidrógeno grado 5.0 de ultra alta pureza marca Praxair a una temperatura de 33°C . Se realizó un pretratamiento durante 90 minutos a 500°C y un vacío durante 120 minutos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
2. Manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 1 p. II-1.
3. Manual de operación del equipo Autosorb-1, quantachrome company, part 2 p II-2

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

INTRODUCCIÓN

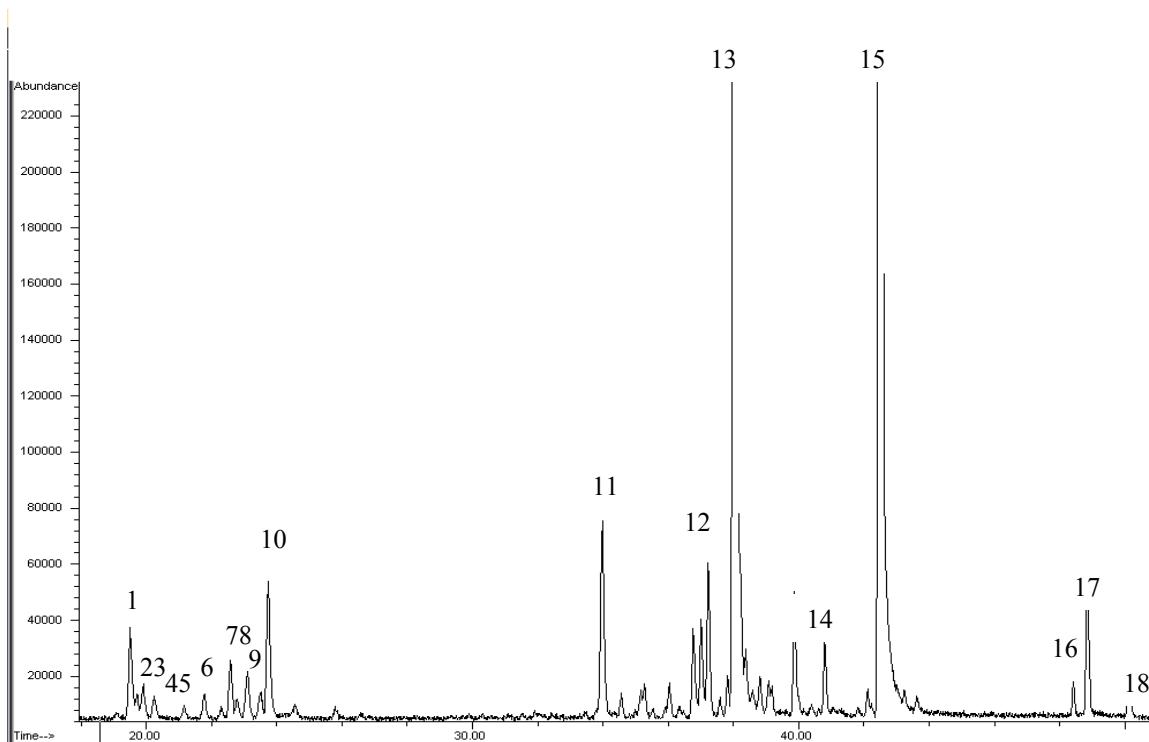
En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos. En la primera sección se presentan los resultados de calibración de los equipos y de caracterización de los catalizadores utilizados. En la segunda sección se presentan los resultados de la reacción, la conversión y la selectividad. En función de esto se determina cualitativamente un comportamiento de la selectividad en función de la dispersión de los catalizadores.

5.1 CALIBRACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Masas

En el detector de masas se realizaron diferentes corridas para obtener todos los productos de la reacción. A partir de este cromatograma, se establecieron las condiciones de operación del cromatógrafo de gases HP6890 FID adaptado al reactor. Se identificaron 18 productos principales.

En la tabla 5.1.1 se enlistan los productos encontrados según el pico del cromatograma (grafica 5.1.1).



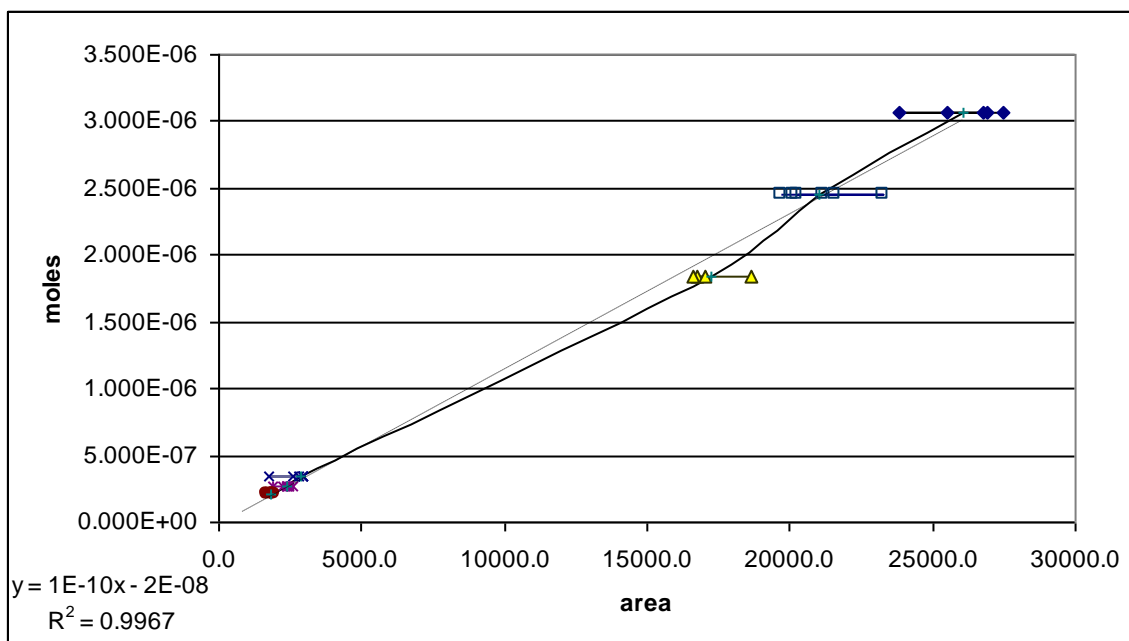
Grafica 5.1.1 Cromatograma, productos de reacción

# de pico	Producto	# de Carbonos
Pico 1	Propano	3
Pico 2	Butano	4
Pico 3	Metil propano	4
Pico 4	2 metil 1 propeno	4
Pico 5	2 metil 1 propeno	4
Pico 6	2 buteno	4
Pico 7	2 metil butano	5
Pico 8	3 metil buteno	5
Pico 9	2 metil 2 buteno	5
Pico 10	2 penteno	5
Pico 11	Metil hexano	7
Pico 12	Dimetil ciclo pentano	7
Pico 13	Heptano	7
Pico 14	Etil ciclo pentano	7
Pico 15	Tolueno	7
Pico 16	Etil benceno	8
Pico 17	Dimetil benceno	8
Pico 18	Dimetil benceno	8

Tabla 5.1.1 Productos del cromatograma y carbonos por compuesto

Cromatógrafo

Inicialmente se hizo la calibración del cromatógrafo HP6890 con detector FID con inyecciones de diferentes volúmenes y se determinó el área para diferentes cantidades de heptano. La grafica 5.1.2 muestra el resultado de las inyecciones de heptano y el área obtenida para cada una de ellas.



Gráfica 5.1.2 Grafica área vs moles de heptano

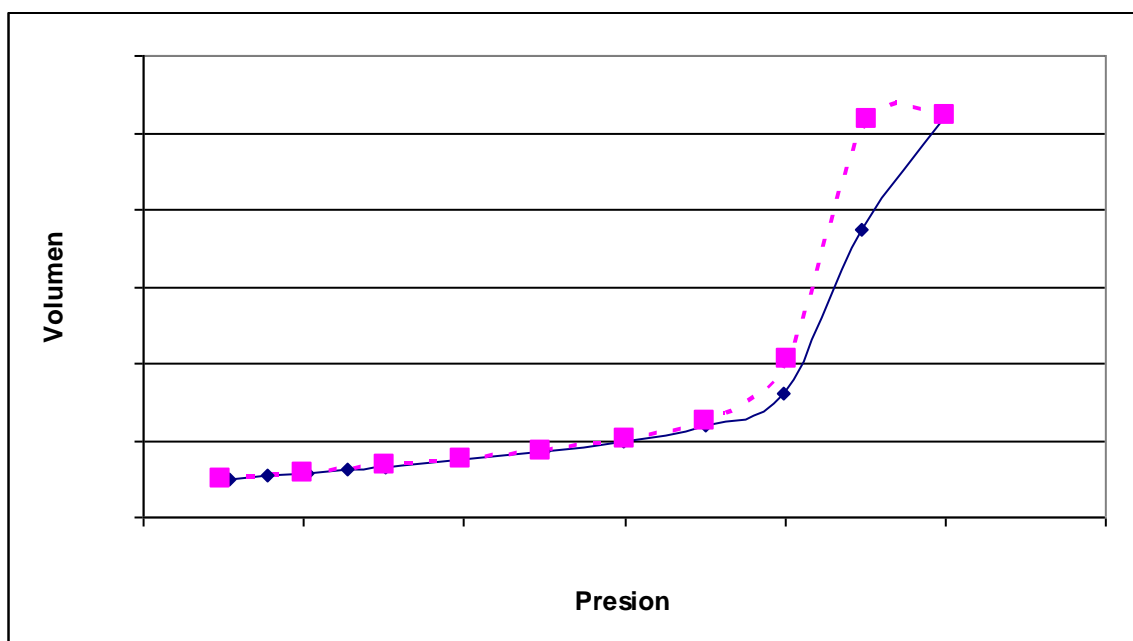
De esta grafica se obtiene el número de moles correspondiente al área obtenida de heptano y a partir de la regresión lineal se realiza el balance de materia.

Se definió una rampa de calentamiento del cromatógrafo suficiente para obtener los picos identificados correspondientes a los principales productos de la reacción. Dicha rampa inició a 35°C y alcanzando una temperatura máxima de 180°C.

Se definió un Split de inyección 100:1; nitrógeno: mezcla.

Caracterización de los catalizadores

Se seleccionaron 3 catalizadores, uno nuevo y dos regenerados de diferentes refinерías. De cada uno se determinó la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa de gas empleando el método de la doble isoterma. La primera isoterma generada representa la adsorción física y química en los sitios activos del catalizador. La segunda isoterma se obtiene a partir del vacío (10^{-5} mmHg) durante 90 minutos, esta isoterma representa lo físicamente adsorbido. Se empleo el equipo AUTOSORB-1 de la compañía Quantachrome. Mediante la técnica de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77K se determinaron el área superficial, el volumen y el tamaño de poro, así como, la distribución de tamaño de poro.



Grafica 5.1.3 Isotermas de adsorción y desorción (BET)

Para la determinación de sitios metálicos activos (dispersión) se midió la adsorción química en el mismo equipo. Se sometió cada muestra a un pre tratamiento de vacío a 10^{-5} mmHg y una temperatura de 300°C durante 8 horas. Después se inyectaron cantidades

conocidas de hidrógeno el cual se adsorbe en el catalizador en los sitios activos. Se obtiene la cantidad de adsorbato requerida para formar una monocapa de gas (V_m).

En la tabla 5.1.2 se presentan los datos experimentales obtenidos de las determinaciones de dispersión y área BET, hechas a las muestras regeneradas y al catalizador referencia (nuevo). Para la medición de la dispersión se toma como referencia el 67% de dispersión considerado para un catalizador nuevo.

	<i>Área BET m^2/g</i>	<i>% Dispersión</i>
Nuevo	203.4	67 %
Regenerado 1	156.6	46.65 %
Regenerado 2	165.5	60.19 %

Tabla 5.1.2 Caracterización de los catalizadores

5.2 CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD.

Balance de materia

Para determinar la composición de cada especie contenida en una mezcla, se cuenta con técnicas que requieren diferente información. Debido a que el número de productos es alto se decidió usar el método de Factor de Respuesta, el cual toma en cuenta la sensibilidad del detector. Este método utiliza un número adimensional denominado "Factor de Respuesta", que se emplea para corregir el área reportada y así obtener la concentración de cada componente.

Para el caso del detector FID y muestras de hidrocarburo, el factor de respuesta es función del número de átomos de carbono y de hidrogeno que contiene la molécula del compuesto.

El factor de respuesta se define como:

$$FR = \frac{CC_N + HH_N K}{C}$$

Donde:

C= Peso Molecular del Carbono (12.011g/mol)

C_N=Numero de carbonos en la molécula

H=Peso molecular del hidrógeno (1.008g/mol)

H_N=Numero de hidrógenos en la molécula

K=constante.

El valor de la constante *K* depende del compuesto que se tome como referencia. En este caso se uso el heptano como referencia por lo que el valor de *K*=0.83905.

A cada uno de los productos identificados se les determina el Factor de Respuesta. A partir de este factor, el área obtenida para cada producto y el área obtenida para el heptano, se puede determinar la concentración de cada especie. En la tabla 5.2.1 se mencionan los Factores de respuesta para cada uno de los productos. Con este factor y el peso molecular de los productos podemos determinar la concentración en porciento en mol a la salida del reactor y a partir de la curva de calibración del heptano del cromatógrafo se determinan los moles de cada uno de los productos a la salida del reactor.

A partir del valor del Factor de Respuesta (FR) se puede calcular una aproximación a la concentración de cada compuesto con la siguiente función:

$$C_i = \frac{A_i FR_i}{\sum_{i=1}^n A_i FR_i}$$

Donde

C_i= concentración del compuesto i

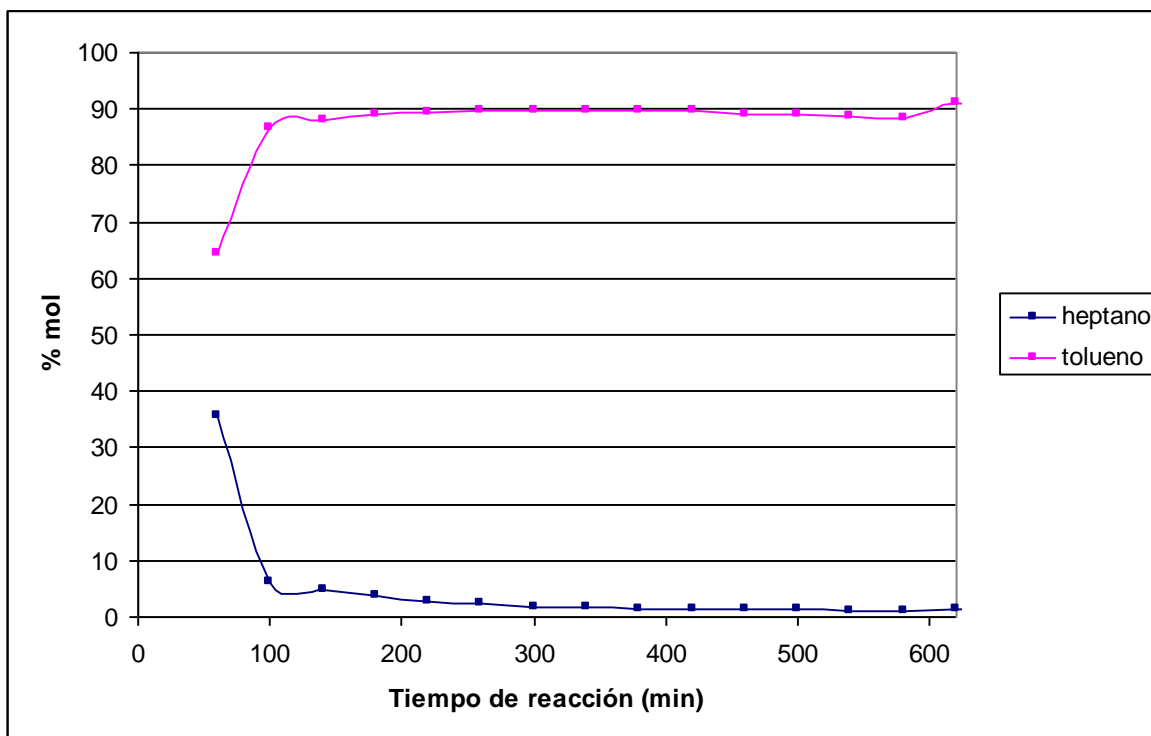
A_i= área del compuesto i

FR_i= factor de respuesta del compuesto i

<i>Producto</i>	<i># de Carbonos</i>	<i>PM</i>	<i>FR</i>
Propano	3	44.097	1.02683
Butano	4	58.124	1.01509
Metil propano	4	58.124	1.01509
2 metil 1 propeno	4	56.108	0.97988
2 buteno	4	56.108	0.97988
2 metil butano	5	72.151	1.00805
3 metil buteno	5	70.135	0.97988
2 metil 2 buteno	5	70.135	0.97988
2 penteno	5	70.135	0.97988
Metil hexano	7	100.205	1.00000
Dimetil ciclo pentano	7	98.189	0.97988
Heptano	7	100.205	1.00000
Etil ciclo pentano	7	98.189	0.97988
Tolueno	7	92.141	0.91953
Etil benceno	8	104.152	0.90947
Dimetil benceno	8	106.168	0.92707

Tabla 5.2.1 Factor de respuesta y peso molecular de los productos identificados

Se realizaron inyecciones a diferentes tiempos para garantizar que se alcanzó el régimen permanente y que el catalizador no se desactivó por deposición de coque. A continuación se muestra el comportamiento del heptano (reactivo) y tolueno (producto principal) a lo largo del tiempo de reacción.



Grafica 5.2.1 Comportamiento del heptano y tolueno en el tiempo de reacción

Como se puede observar en la gráfica 5.2.1 a partir de los 180 minutos se alcanza el régimen permanente por lo que los resultados se consideraron a partir de este momento.

Se realizaron corridas sin la presencia del catalizador a las mismas condiciones de presión y temperatura como blanco. A partir de dichos resultados y la curva de calibración del cromatógrafo se determinó la concentración de alimentación del reactor.

De los tres catalizadores seleccionados se realizaron mínimo 3 corridas para determinar la conversión en el reactor. En la tabla 5.2.3 se observa que la conversión de cada catalizador es diferente y esto se debe al área superficial de cada muestra. El catalizador con la menor conversión corresponde al catalizador con el área superficial más baja y la mayor conversión se logró con el catalizador con la mayor área superficial. De aquí la importancia de maximizar el área superficial de un catalizador.

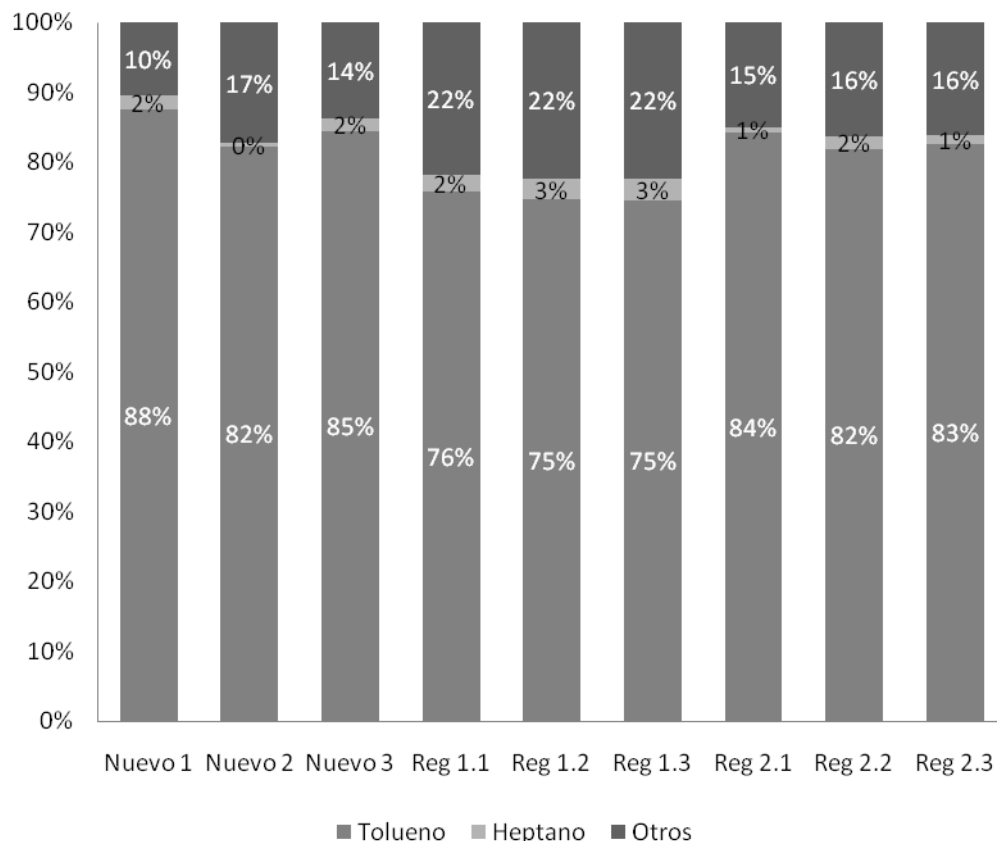
	Área BET m^2/g	Moles de heptano	Moles iniciales	Moles finales	Moles que reaccionaron	Conversión
Nuevo	203.4	Muestra1	2.53E-06	3.51E-08	2.49E-06	99%
		Muestra2	2.53E-06	5.11E-08	2.48E-06	98%
		Muestra3	2.53E-06	5.50E-08	2.47E-06	98%
		PROMEDIO	2.53E-06	4.71E-08	2.48E-06	98%
Regenerado 1	156.6	Muestra1	2.53E-06	2.53E-07	2.28E-06	90%
		Muestra2	2.53E-06	2.72E-07	2.26E-06	89%
		Muestra3	2.53E-06	1.71E-07	2.36E-06	93%
		PROMEDIO	2.53E-06	2.32E-07	2.30E-06	91%
Regenerado 2	165.5	Muestra1	2.53E-06	5.06E-08	2.48E-06	98%
		Muestra2	2.53E-06	4.52E-08	2.48E-06	98%
		Muestra3	2.53E-06	1.05E-07	2.43E-06	96%
		PROMEDIO	2.53E-06	6.69E-08	2.46E-06	97%

Tabla 5.2.2 Conversión del heptano de los diferentes catalizadores

	Área BET m^2/g	Conversión
Nuevo	203.4	98%
Regenerado 1	156.6	91%
Regenerado 2	165.5	97%

Tabla 5.2.3 Conversión del heptano de los diferentes catalizadores

La distribución de los productos para cada catalizador se muestra en la Grafica 5.2.2. Esta grafica demuestra que la selectividad del tolueno frente a los otros productos varía entre los diferentes catalizadores utilizados.



Grafica 5.2.2 Distribución de tolueno para cada muestra (% mol)

A partir de una corrida de blanco se calcula la cantidad de heptano que se está alimentando. Después de la reacción se tienen las concentraciones molares a la salida del reactor. Con estos datos podemos calcular los moles de heptano que reaccionaron, los moles de tolueno que se formaron y los moles de los otros productos con lo que podemos calcular la selectividad. La selectividad del tolueno la obtenemos del cociente de los moles de tolueno que se generaron entre la suma de moles que se produjeron de otros productos, sin considerar el heptano que corresponde a los moles que no reaccionaron.

$$Selectividad = \frac{\text{moles de tolueno}}{\sum \text{moles de otros productos}}$$

En la tabla 5.2.4 se reporta la selectividad obtenida para cada uno de los catalizadores considerando el promedio de las 3 muestras de cada catalizador.

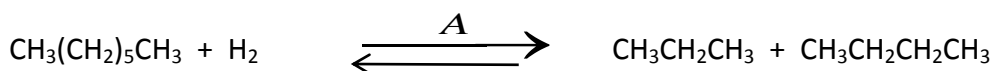
	<i>Moles de tolueno</i>	<i>Suma de Moles de otros productos (sin tolueno y hexano)</i>	<i>Selectividad $\frac{\text{mol Tol}}{\text{mol otros}}$</i>	<i>Selectividad</i>
Nuevo	2.873E-06	4.458E-07	$\frac{2.873E-06}{4.458E-07}$	6.44
Regenerado 1	6.068E-06	1.739E-06	$\frac{6.068E-06}{1.739E-06}$	3.49
Regenerado 2	4.407E-06	7.524E-07	$\frac{4.407E-06}{7.524E-07}$	5.86

Tabla 5.2.4 Selectividad de tolueno

El rendimiento del reactor también se ve afectado por la dispersión del platino. Este lo podemos obtener del cociente de los moles de tolueno que se generan entre los moles que reaccionaron de heptano.

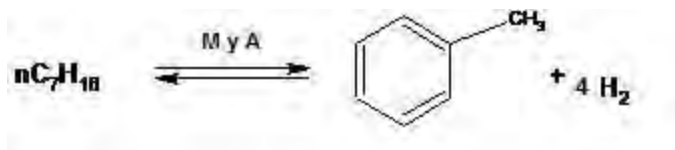
5.3 EFECTO LA DISPERSIÓN EN LA SELECTIVIDAD

El catalizador utilizado está formado por sitios ácidos y metálicos en los que se realizan diferentes reacciones. Las reacciones de desintegración catalítica ocurren en los sitios ácidos del catalizador.



Los sitios ácidos del catalizador son independientes de la dispersión del metal por lo que los sitios disponibles para la desintegración catalítica no se modifica con la dispersión.

Para que las reacciones de ciclización y aromatización ocurran son necesarios ambos sitios, ácidos y metálicos.



Los sitios metálicos disponibles son independientes de la dispersión del metal, sin embargo la reacción de aromatización requiere sitios ácidos y metálicos por lo que al aumentar la dispersión del platino se aumentan los sitios “ácidos –metálicos”, por lo que al aumentar la dispersión, aumentan los sitios disponibles para las reacciones de aromatización.

En la tabla 5.3.1 se muestran los resultados de la dispersión, la selectividad y la conversión para cada uno de los catalizadores.

	Área BET m ² /g	Conversión	Dispersión	Selectividad
Nuevo	203.4	98%	67%	6.44
Regenerado 1	156.6	91%	46.7%	3.49
Regenerado 2	165.5	97%	60.2%	5.86

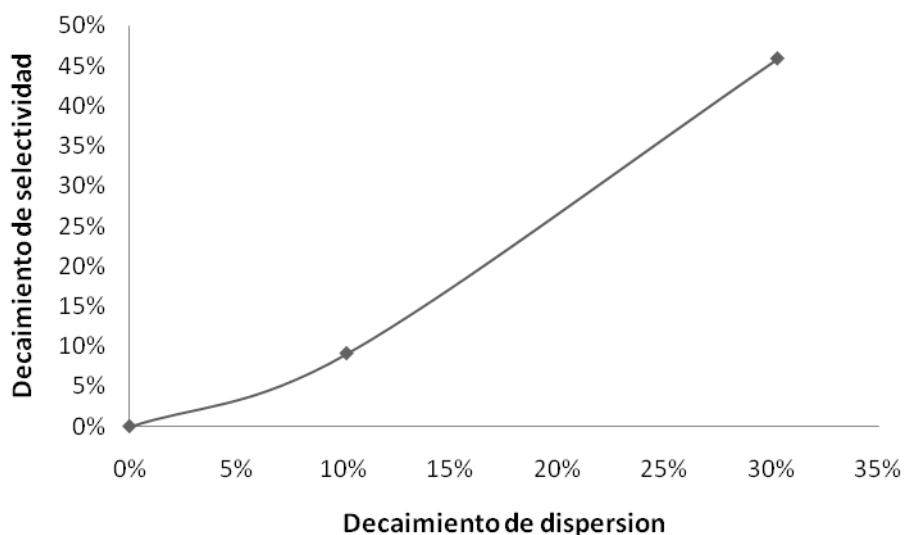
Tabla 5.3.1 Resumen de selectividad y conversión de los catalizadores

En esta tabla se observa que la dispersión del catalizador tiene un efecto muy importante en la selectividad del catalizador. Cuando tenemos una mayor dispersión en el catalizador, la producción de tolueno respecto a los demás hidrocarburos aumenta. Este efecto puede llegar a ser muy importante dependiendo de la disminución de dispersión.

Tomando como referencia el catalizador nuevo como máxima dispersión y selectividad podemos calcular el efecto de la dispersión.

<i>Regenerado 1</i>	<i>Regenerado 2</i>
$\frac{\text{Dispersión Reg 1}}{\text{Dispersión Nuevo}} = \frac{46.7\%}{67\%} = 70\%$	$\frac{\text{Dispersión Reg 2}}{\text{Dispersión Nuevo}} = \frac{60.2\%}{67\%} = 90\%$
$\frac{\text{Selectividad Reg 1}}{\text{Selectividad Nuevo}} = \frac{3.49}{6.44} = 54\%$	$\frac{\text{Selectividad Reg 2}}{\text{Selectividad Nuevo}} = \frac{5.86}{6.44} = 91\%$

Con un decaimiento en la dispersión del 10%, la selectividad decae 10%, sin embargo con un decaimiento en la dispersión del 30% la selectividad decae 46%.



Grafica 5.3.1 Efecto del decaimiento de la dispersión en la selectividad

Con los resultados obtenidos podemos ver que al aumentar el decaimiento en la dispersión, la selectividad va cayendo de forma exponencial. A partir de estos resultados podemos concluir que la dispersión del metal afecta la selectividad de la reformación por lo que será muy importante realizar estudios para determinar la dispersión mínima aceptable de un catalizador para su utilización en planta. También se sabe que al aumentar la temperatura de quemado del coque, disminuye la dispersión del catalizador por lo que se podrán estudiar las condiciones óptimas de quemado de coque y oxiclорación en la regeneración de los catalizadores para maximizar el tiempo de vida del catalizador así como maximizar la selectividad de aromáticos en planta.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, and J. P. Franck, *Appl. Catal.* **13**, 245 (1985).
2. J. M. Parera and J. N. Beltramini, *J. Catal.* **112**, 357 (1988).
3. J. Roquerol et al., in *Characterization of Porous Solids III* (J. Roquerol et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 1.
4. Johansen N.G. "The determination of individual components and groups of components in gasoline by high efficiency open tubular column gas chromatography", Neil G. Johansen Inc, USA 1994

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

1. El sistema de reacción-análisis armado para la reformación catalítica funcionó eficientemente, ya que permitió evaluar la selectividad con diferentes catalizadores. La pérdida de actividad por deposición de coque no afectó los resultados ya que las mediciones se hicieron a régimen estacionario.
2. Las condiciones de operación del cromatógrafo permitieron identificar los diferentes productos de la reacción para los diferentes catalizadores.
3. Las condiciones de operación de la regeneración de los catalizadores (quemado y oxiclорación) afectan la dispersión del metal en el catalizador. A mayor temperatura de quemado mayor es la sinterización del platino. En el proceso de oxiclорación se realiza la redispersión. En esta etapa es necesaria la presencia de oxígeno ya que de otra forma el metal presentaría una sinterización. En el proceso de dispersión del platino se obtiene un mayor número de sitios metálicos disponibles en el catalizador.
4. Es muy importante la recuperación de la dispersión en el metal, ya que esta afecta la selectividad de los productos obtenidos. A mayor dispersión mayor es la selectividad de los productos aromáticos, en este caso tolueno. Esto se debe a que aumentan los sitios activos "ácidos-metálicos" en el catalizador necesarios para las reacciones de aromatización del hidrocarburo.

5. La diferencia de conversión se debe a la diferencia de área superficial en los catalizadores utilizados. Aun cuando el área superficial de los catalizadores utilizados varia, la conversión se mantiene arriba del 90% para todos los catalizadores.
6. Independientemente del nivel de actividad de las muestras de catalizador (diferente envejecimiento) se encontró una relación entre la dispersión y la selectividad.
7. Cuando se registran caídas en la dispersión de 10%, la selectividad hacia tolueno baja 10%, es decir que la selectividad baja linealmente con pérdidas ligeras de dispersión. Cuando la pérdida de dispersión es del 30%, la selectividad baja 46%. Si graficamos este comportamiento podemos observar que el comportamiento es exponencial por lo que es muy importante mantener una buena dispersión metálica para obtener productos aromáticos de la reformación.
8. Aun cuando se han hecho estudios sobre el efecto de las condiciones de regeneración en la dispersión del catalizador, hace falta profundizar en este tema, principalmente en el caso del catalizador usado en este trabajo (Pt-Sn/Al₂O₃). De esta forma se podrían determinar las condiciones optimas de operación del procedo de quemado y oxiclорación y así maximizar la producción de aromáticos nivelando el tiempo de vida de los catalizadores y la selectividad.