

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

DESCRIPCION DE LOS PRINCIPALES  
PROCESOS DE REFINACION DEL  
PETROLEO CRUDO  
(TEMA MANCOMUNADO)

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N

JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ  
MA. INES AMPARO MARTINEZ BAHENA  
ALFREDO TOMAS BENITEZ CABALLERO

MEXICO, D.F.

M-19085

1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## PROLOGO

El desarrollo histórico y económico del México actual está íntimamente unido al incremento en la explotación petrolera y no se puede disociar de ninguna manera uno del otro.

Cuando se menciona el desarrollo industrial de nuestro país, se tiene que hablar del petróleo y considerar su importancia en relación al impulso que esto proporciona a las carreras de la -- química.

Los éxitos logrados en la perforación y explotación han dado como resultado un gran número de nuevos campos, algunos de alta productividad, y esto coloca a México en una situación de privilegio en lo que se refiere a petróleo.

El hecho de que la producción de petróleo y gas vaya en considerable aumento, nos hace reflexionar en que toda esta riqueza debe de ser aprovechada en beneficio de nuestro país a través de la industrialización de estos considerables recursos naturales.

Por tal razón, podemos decir, que es responsabilidad directa de los profesionistas egresados de nuestra facultad, modificar el panorama de la industria petrolera mexicana, en la medida en que participen y se responsabilicen de su misión dentro del desarrollo industrial de nuestro país.

Al escribir esta tesis se ha tratado de hacer, principalmente, una compilación acerca de los principales procesos de refinación del petróleo crudo; por esto, en su mayor parte, se dedica a la descripción y estudio de los principales procesos empleados en la industria de refinación, así como de los productos de importancia comercial que se obtienen a partir de dichos procesos.

En los capítulos de esta tesis se revisan brevemente la na-

turalidad, propiedades físicas y propiedades químicas de las diferentes cargas que se alimentan a las unidades de refinación, así como de los productos que de éstas se obtienen, y se estudian -- las características y condiciones de operación de cada una de estas unidades.

Aunque esta tesis como es natural se basa en la literatura previa, se ha prestado particular atención a cuestiones técnicas para que el estudiante que se interese pueda obtener una visión clara y específica de lo que son los procesos de refinación del petróleo.

- Los adelantos tecnológicos exigen cada día una mayor y mejor utilización del petróleo, ya sea para elaborar combustibles, lubricantes o materias primas para petroquímica. Una mejor comprensión basada en los procesos de refinación puede servir para mejorar la operación e incluso para mejorar las instalaciones actuales o futuras.-

No es el objeto de esta tesis transmitir conocimientos mágicos para efectuar grandes innovaciones, sino presentar de una manera simple las principales operaciones de una refinería y sobre todo señalar las fuentes bibliográficas que ayuden a profundizar en alguno de los procesos.

## INDICE

PAG.

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

### CAPITULO I

#### PETROLEO CRUDO

1).- Formación del petróleo.....	5
2).- Descubrimiento del petróleo.....	6
3).- Extracción del petróleo.....	7
4).- Composición del petróleo.....	8
5).- Clasificación del petróleo.....	10

### CAPITULO II

#### DESALADO.....

1).- Desalado mecánico.....	14
2).- Desalado eléctrico.....	14
3).- Desalado químico.....	17

### CAPITULO III

#### DESTILACION PRIMARIA.....

1).- Destilación atmosférica.....	28
2).- Destilación al vacío.....	31
3).- Destilación combinada.....	34

### CAPITULO IV

#### REFINACION TERMICA.....

1).- Cracking térmico.....	39
2).- Reformado térmico.....	54
3).- Alquilación térmica.....	58
4).- Polimerización térmica.....	61

## CAPITULO V

REFINACION CATALITICA.....	65
1).- Cracking catalítico.....	67
2).- Hidrogenación catalítica.....	77
3).- Hidrodesulfuración catalítica.....	95
4).- Reformado catalítico.....	102
5).- Isomerización catalítica.....	113
6).- Alquilación catalítica.....	121
7).- Polimerización catalítica.....	130
8).- Deshidrogenación catalítica.....	136

## CAPITULO VI

COMBUSTIBLES LIQUIDOS.....	137
1).- Gasolinas.....	138
2).- Combustibles diesel.....	149

## CAPITULO VII

ADITIVOS.....	154
1).- Agentes antidetonantes y limpiadores.....	155
2).- Modificadores de depósito en la cámara de combustión.....	155
3).- Agentes anticorrosivos.....	156
4).- Agentes antioxidantes.....	157
5).- Desactivadores metálicos.....	159
6).- Agentes limpiadores en el sistema de inducción de combustible.....	160
7).- Agentes anticongelantes.....	161
8).- Tinturas.....	162

pag.

CAPITULO VIII

REFINACION DE ACEITES LUBRICANTES....	163
1).- Desasfaído.....	167
2).- Extracción con disolvente.....	169
3).- Desparafinado.....	172
4).- Tratamiento con adsorbentes.....	175
5).- Mezcla de aceites lubricantes.....	176
6).- Grasas lubricantes.....	177
7).- Aceites lubricantes por procesos catalíticos.....	180

CONCLUSIONES.....	189
-------------------	-----

BIBLIOGRAFIA.....	191
-------------------	-----

## INTRODUCCION

Refinación es el conjunto de una serie de procesos físicos y fisicoquímicos a los cuales se somete al petróleo crudo, la materia prima, para obtener de él, por destilación los diversos hidrocarburos, o las familias de hidrocarburos, con propiedades físicas y químicas bien definidas. Después de la separación primaria, se aplican a los derivados, así obtenidos, diversos procesos de conversión para obtener de ellos otros productos más valiosos, y éstos se someten finalmente a tratamientos con ácidos, álcalis, solventes extractivos, catalíticos con hidrógeno y reactivos químicos en general, para eliminar las impurezas que los hacen impropios para su empleo comercial.

El petróleo crudo, de muy diversa constitución según su origen, tiene rendimientos variables en los procesos de destilación y de fraccionamiento (a determinadas condiciones de presión y temperatura). Estos rendimientos generalmente no concuerdan con el patrón de consumo, el cual en algunos casos, según el país de que se trate, presenta diversos requerimientos de productos ligeros (de bajo peso molecular) que no están contenidos en el petróleo crudo, o por el contrario, productos residuales de alto peso molecular.

Se ilustra lo anterior si comparamos los rendimientos normales de una mezcla promedio de crudo mexicano con la estructura de la demanda del mercado.

	Crudo	Demanda
Gas licuado	1.9%	10.0%
Gasolinas	21.0%	30.0%
Kerosinas	15.0%	8.0%
Gasóleos (diesel)	15.0%	21.0%
Residuales	47.0%	27.0%
Otros	0.1%	1.0%



Para lograr lo anterior, como se ha descrito, es necesario someter las materias primas a una serie de pasos de transformación, los cuales se dividen en tres grupos principales:

#### 1.- Procesos de destilación de petróleo crudo.

El petróleo crudo está formado por una serie de hidrocarburos que comprenden desde el gas licuado hasta el asfalto. Su separación en columnas de destilación se logra aprovechando las diferencias de volatilidad que tienen unos y otros; el procedimiento utilizado consiste en calentar al petróleo crudo a una temperatura a la que los componentes ligeros se evaporan y a continuación se condensan los hidrocarburos evaporados. La condensación se efectúa a diferentes temperaturas; los hidrocarburos más volátiles se condensan a menor temperatura que los menos volátiles. De esta manera se obtienen distintos condensados, cuyas propiedades corresponden a las del gas licuado, gasolinas, kerosinas o combustibles diesel.

#### 2.- Procesos de desintegración.

El residuo de la destilación del petróleo crudo, se somete a una nueva destilación, al alto vacío, para separar componentes menos volátiles, que de acuerdo a las propiedades del petróleo crudo de que se trate, serán destinados a lubricantes o a ser desintegrados catalíticamente. El residuo de la destilación al vacío es asfalto, o bien, cargas para la planta de coque o para la hidrodeseintegradora de residuales, y la subsecuente obtención de destilados.

Los destilados al vacío que se destinan a lubricantes, se someten a una serie de procesos especiales; extracción con furfural y desparafinación con metiletiletona, al final se obtienen lubricantes básicos, que con diferentes aditivos, forman los lubricantes y las parafinas que existen en el mercado.

Los destilados al vacío que por sus características no se destinan a lubricantes, se desintegran catalíticamente, para convertirlos en productos comerciales: gas licuado, gasolinas de al

to índice de octano y combustibles diesel.

### 3.- Procesos de purificación.

Estos procesos eliminan de los productos obtenidos por destilación o por desintegración, algunos compuestos que imparten -- propiedades inconvenientes a los productos. Los principales contaminantes en estos procesos son los compuestos derivados del -- azufre; los inconvenientes que presentarían los derivados del pe-- tróleo sin estos tratamientos, serían mal olor y contaminación -- de la atmósfera, al ser quemados.

Estos tres grupos de transformación forman en conjunto una refinería, la cual, como se muestra en la figura 1, está constituida por una serie de plantas o unidades de proceso, en cada -- una de las cuales se lleva a cabo una etapa de la refinación. En esta figura también se muestra el recorrido que sigue el petró-- leo dentro de una refinería y como se va transformando en produc-- tos terminados listos para ser enviados al mercado o en materias -- primas que se mandan a plantas petroquímicas.

La transformación en un porcentaje tan elevado de los requere-- rimientos anteriores, implica una operación precisa del conjunto de centros de refinación durante 24 horas diarias y 365 días al -- año. La producción obtenida a su vez tiene que ser oportunamente distribuida y entregada al sector de ventas, cubriendo las espe-- cificaciones cada vez más rígidas de los productos finales.

La distribución se lleva a cabo por todos los medios de --- transporte conocidos, como son: poliductos, buquestanque, autos-- tanque, carrostanque, por tambores, enlatados, etc.



CAPITULO I  
PETROLEO CRUDO

1).- FORMACION DEL PETROLEO.

El petróleo se halla solamente en las rocas sedimentarias y tiene su origen en los restos de animales y plantas fosilizados, acumulados con arcillas y fangos a lo largo del litoral. Se han establecido muchas teorías sobre la formación de depósitos de petróleo en el suelo. Una de las más antiguas es la de Engler, que atribuye la formación del petróleo a una acumulación de residuos grasos procedentes de toda clase de seres, pero en especial de grasas animales; esta opinión estaba basada en experimentos de laboratorio, hechos con aceite de sábalo, a partir del cual obtuvo una sustancia análoga al petróleo. Entre los trabajos más recientes, Alfred Treibs atribuye a las plantas el papel predominante en la formación del petróleo, -- quedando en segundo término los animales. Esta conclusión está basada en el estudio espectroscópico de la absorción de la luz por el petróleo, en el cual identifica y determina cuantitativamente porfirinas derivadas de la clorofila en un porcentaje elevado, mientras que también encontró porfirinas procedentes de la hemoglobina, pero en cantidades mucho menores.

El petróleo se encontraba originalmente en depósitos lodosos pero en un período geológico posterior emigró a depósitos rocosos, principalmente areniscos. Los estratos fueron levantados y plégados, formando bóvedas (anticlinales) y depresiones (sinclinales), de uno o varios kilómetros de diámetro. El petróleo se encuentra en los anticlinales flotando sobre el agua; puede también encontrarse en los sinclinales, si el espacio superior (en los anticlinales adyacentes) está ocupado por gas formado por el mismo depósito, que se extrae como gas natural. Una bolsa de petróleo o gas no es una laguna subterránea, sino simplemente una acumulación de petróleo o gas en los poros de las rocas. La roca que contiene al petróleo es de un tipo altamente poroso, con intersticios tales que permiten el libre movimiento del petróleo, el gas y el agua, y las rocas densas o no porosas evitan el escape del petróleo o gas de la roca poro

sa que lo contiene. El petróleo tiene generalmente grandes cantidades de gas disuelto a presión.

## 2).- DESCUBRIMIENTO DEL PETROLEO.

El petróleo no fué descubierto por el ingenio del hombre; su existencia se puso de manifiesto por filtraciones que cubrieron pequeños ríos, como ocurrió en Pennsylvania, o contaminando salmueras, con el consiguiente contratiempo para los primeros refinadores de sal (1806), o por el escape de gases ricos en vapores y conocidos durante siglos. Sólo en tiempos más recientes, especialmente en las tres últimas décadas, se ha efectuado una búsqueda intensiva, en parte, porque se habían agotado los indicios claros, y en parte porque el petróleo ha llegado a ser un producto necesario tanto en el desenvolvimiento nacional como en la vida doméstica. Al estudio del suelo por los indicios de estratos petrolíferos ya mencionados, se han añadido nuevos métodos científicos: el resurgimiento de la teoría del anticlinal, la determinación de la temperatura en pozos adyacentes a fin de localizar el eje anticlinal, la gravitometría, con el empleo de aparatos sismométricos o acústicos, la sonda eléctrica y el magnetómetro.

El método sísmico de prospección es una adaptación del empleado en el estudio de las capas inferiores con formaciones rocosas profundamente enterradas, utilizando las características de tiempo y dirección del eco de la vibración producida artificialmente, tal como la explosión de una carga de dinamita, y se denomina método de reflejos sísmicos. Se fija sólidamente en el suelo un sismómetro portátil, formado por un soporte, con un largo indicador rígidamente unido a él y una gran masa suspendida en un brazo. El soporte se mueve con las vibraciones del terreno; el indicador amplifica el movimiento y lanza un punto luminoso sobre la superficie de la masa que, a causa de su inercia, no responde la vibración. El paso de la luz queda registrado por una cámara cinematográfica montada sobre cañcho; la cantidad de película desplazada nos permite medir el tiempo en milésimas de segundo.

Más recientes aún son: el método geoquímico, el método de la aureola y el método eléctrico. En el método geoquímico, el reconocimiento del terreno se efectúa determinando el contenido en hidrocarburos y la mineralización en muestras del subsuelo tomadas con un taladro ordinario. Se suelen hacer unos tres análisis por kilómetro cuadrado. Los hidrocarburos que se determinan son: el etano que se mide en partes por mil millones, o hidrocarburos líquidos o pastosos más concentrados. Los valores significativamente altos, seleccionados por procedimientos estadísticos, se señalan en un plano del terreno, y si la representación toma una forma como la de una aureola o halo, el área es positiva y el yacimiento del petróleo queda contorneado por dicha aureola.

### 3).- EXTRACCION DEL PETROLEO.

El petróleo (aceite de piedra) recién extraído del suelo antes de haber sido sometido a cualquier clase de refinación, se denomina "petróleo crudo" o simplemente "crudo". Ocasionalmente aflora a la superficie de la tierra a través de filtraciones, aunque normalmente se encuentra a profundidades moderadas; a veces en busca de petróleo se perforan pozos con más de 1500 metros de profundidad. Cuando la perforación de un pozo alcanza un yacimiento de petróleo, éste suele salir al exterior bajo la acción de presiones enormes, acompañado de gases, agua salada y arena. Después de un lapso de tiempo, variable de unos pozos a otros, el caudal empieza a decrecer; al cabo de unos meses ya no brota en absoluto, debiendo extraerse por medio de bombas, y por último, ni siquiera con el empleo de bombas se puede extraer petróleo; el pozo está seco. Se estima, aproximadamente en unos dos años la vida de un yacimiento petrolífero recién puesto en explotación. Por esta razón, continuamente se efectúan prospecciones en busca de nuevos pozos. El prospector de petróleo selecciona los terrenos con un subsuelo de características tales, que permita presumir la existencia de estratos petrolíferos; estas características son variables de unos campos a otros, y en ningún caso existe la cer

teza de que al perforar un pozo se encuentre petróleo. Descubrimientos accidentales pueden complementar la búsqueda de petróleo, por ejemplo en el curso de una perforación para agua.- Si se encuentra gas natural, es razonable efectuar prospecciones en busca de petróleo, pero de ningún modo se puede asegurar que éste se encuentre, ya que siendo el petróleo una mezcla de hidrocarburos, de los cuales, los más ligeros como el metano y el etano, son gaseosos, pueden haber escapado en parte, quedando distanciados del resto de hidrocarburos líquidos y sólidos. Los hidrocarburos más pesados, a partir del eicosano que funde a la temperatura del cuerpo humano, por ejemplo, son sólidos; los de peso molecular intermedio son líquidos.

#### 4).- COMPOSICION DEL PETROLEO.

Como es general en los productos que se presentan en la naturaleza, el petróleo es complejo y de composición química variable. Su color va desde el pardo verdoso claro hasta el negro y puede tener una viscosidad baja o ser tan viscoso que resulte prácticamente inmóvil. El petróleo crudo suele ser de color oscuro, de baja viscosidad y contiene gases y sólidos, en disolución o dispersos. Gran parte del gas se separa cuando el petróleo llega a la superficie, pero puede haberse separado también en el subsuelo encontrándose como gas natural a cierta distancia.

Los principales componentes del petróleo son los hidrocarburos hallándose presentes como impurezas, pequeñas cantidades de compuestos de azufre, de nitrógeno y de oxígeno. Se estima en algunos miles los compuestos que contiene el petróleo, no obstante relativamente pocos han sido identificados en forma positiva. Estos compuestos varían desde los que contienen un sólo átomo de carbono en su molécula hasta los que tienen más de doscientos, siendo gases los que tienen hasta cuatro, de cinco hasta dieciseis, líquidos y de diecisiete en adelante sólidos.

Los distintos componentes del petróleo se clasifican en:

. Hidrocarburos parafínicos, de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ .

Con cadena lineal (parafinas normales) o con cadena ramificada (isoparafinas). Pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos (ceras) según su estructura y peso molecular.

. Hidrocarburos nafténicos, de fórmula general  $C_nH_{2n}$ . -- Son hidrocarburos saturados cíclicos, con un anillo de cinco a siete átomos de carbono.

. Hidrocarburos aromáticos, de fórmula general  $C_nH_{2n-6}$ . Estos compuestos se caracterizan por tener en su estructura un anillo bencénico.

. Hidrocarburos policíclicos. Son compuestos nafténicos y aromáticos que contienen más de un anillo en su estructura.

. Hidrocarburos olefínicos, de fórmula general  $C_nH_{2n}$  para las monoolefinas y  $C_nH_{2n-2}$  para las diolefinas. Dado que estos compuestos son muy activos, sólo se encuentran trazas aunque se pueden formar grandes cantidades durante el cracking.

. Compuestos de azufre. El azufre se encuentra generalmente combinado en el petróleo en cantidades hasta del 5%. Lo más frecuente es que se presente bajo la forma de sulfuro de hidrógeno y tiofenos aunque también pueda hallarse como mercaptanos y otros compuestos.

. Compuestos de oxígeno. El oxígeno se presenta combinado bajo la forma de alcoholes, fenoles, resinas y ácidos orgánicos.

. Compuestos de nitrógeno. El nitrógeno se presenta bajo la forma de quinoleínas, indoles, pirroles y otros.

. Compuestos inorgánicos. En este grupo se incluyen las sales (procedentes del agua salada), arcillas, arenas y compuestos similares incorporados al petróleo durante su paso por los estratos petrolíferos.

Dado que la mayor parte de componentes son hidrocarburos con una relación hidrógeno-carbono prácticamente constante, la composición elemental de todos los crudos varía entre estrechos límites.

Carbono.....	83-87%
Hidrógeno.....	11-15%
Azufre.....	0.1-6 %



Nitrógeno.....	0.1-1.5%
Oxígeno.....	0.3-1.2%

### 5).- CLASIFICACION DEL PETROLEO.

Una clasificación de los crudos, bastante satisfactoria, puede observarse en la tabla 1. La clasificación está hecha en siete grupos, de acuerdo con su base, según análisis--destilación de ochocientas muestras de todas las partes del mundo.

La clase A está formada por los crudos de base parafínica, contienen ceras, dando principalmente hidrocarburos parafínicos en todas sus fracciones; como residuo de destilación de estos crudos queda la carga cylinder. Las gasolinas obtenidas -- por destilación directa de estos crudos son parafínicas y tienen propiedades detonantes.

La clase G está formada por petróleo de base nafténica, -- conteniendo principalmente naftenos, es decir, compuestos cíclicos saturados, unidos tanto a cadenas nafténicas como parafínicas. Los de base nafténica y base intermedia nafténica, -- clase E, pueden contener materias asfálticas de color negro, -- quebradizas y casi infusibles, aunque con frecuencia no las -- contienen. Los crudos difieren también en la proporción de componentes de alto y bajo punto de ebullición, tal como puede observarse en la tabla 1.

Los refinadores de petróleo clasifican a los crudos de acuerdo con su "base" en la forma siguiente:

. Crudo de base parafínica, altos en las fracciones lubricantes y ceras, conteniendo pequeñas cantidades de nafteno o asfalto, y bajas en compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno.

. Crudos de base asfáltica, que dan altos rendimientos en alquitranes, asfaltos y combustibles pesados.

. Crudos de base mixta, que tienen características casi -- intermedias entre los de base parafínica y base asfáltica.

. Crudos de base aromática, que contienen grandes cantidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y nafteno juntamente con pequeñas cantidades de asfalto y aceites lubricantes.

Caracterización de los diferentes crudos

	A	B	C	D	E	F	G
	Base parafínica	Base parafínica intermedia	Base intermedia parafínica	Base intermedia	Base intermedia nafténica	Base nafténica intermedia	Base nafténica
Densidad API	49.7°	39.2°	29.5°	39.6°	15.3°	29.5°	24.0°
Peso específico	0.731	0.829	0.879	0.827	0.964	0.879	0.910
Punto de derrame	inf. a -15°C	inf. a -15°C	5°C	inf. a -15°C	5°C	inf. a -15°C	inf. a -15°C
Porcentaje de azufre	0.1	0.28	0.32	0.33	3.84	0.16	0.14
Viscosidad Saybolt	34 seg	41 seg	120 seg	39 seg	4000 seg	47 seg	55 seg
Color	verde	negro verdoso	negro verdoso	verde	negro pardusco	negro verdoso	verde
Punto inicial de destilación	34°C	33°C	80°C	29°C	138°C	59°C	157°C
Destilados:							
Gasolina y nafta	45.2%	32.0%	5.8%	38.6%	2.9%	21.3%	1.1%
Kerosina	17.7%	17.2%	0	4.0%	4.5%	0	0
Gasóleo	8.3%	10.6%	27.8%	17.3%	10.6%	34.5%	55.5%
Lubricante no viscoso	9.8%	10.9%	20.4%	3.4%	0.5%	1.4%	14.2%
Lubricante medio	3.4%	5.2%	9.2%	6.3%	6.7%	7.0%	4.7%
Lubricante viscoso	0	0	0	0	1.02%	4.7%	11.6%
Residuo	14.7%	23.5%	36.4%	22.1%	58.4%	21.4%	12.7%
Pérdida de destilación	0.9%	0.6%	0.4%	1.4%	1.9%	0.6%	0.2%
Carbón residual en el residuo de destilación	1.1%	6.2%	6.9%	7.3%	18.2%	8.7%	4.5%
Carbón residual en el crudo	0.2%	1.5%	2.5%	1.6%	10.6%	1.9%	0.6%
Fracción clave número 1. 250-575°C, 750 mm de presión.							
Porcentaje de la fracción	6.8%	6.5%	7.1%	5.8%	5.1%	10.1%	19.6%
API de la fracción	44.7°	40.6°	36.4°	37.0°	37.0°	30.2°	27.9°
Fracción clave número 2. 275-300°C, 40 mm de presión.							
Porcentaje de la fracción	4.4%	5.7%	9.0%	4.9%	3.2%	6.0%	7.3%
API de la fracción	34.4°	29.3°	30.0°	24.9°	19.5°	24.0°	16.5°
Viscosidad a 37°C	110 seg	120 seg	120 seg	165 seg	240 seg	230 seg	sup. a 400 seg
Punto de turbidez, °C	32	32	32	26	21	32	inf. a -15

Tabla 1

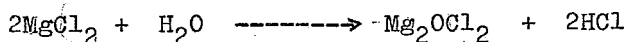
## CAPITULO 11

### DESALADO

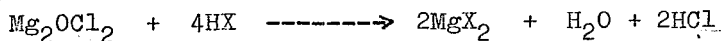
El petróleo crudo contiene sales inorgánicas, como impurezas, las cuales provocan serios problemas en la industria de refinación, por lo que, es necesario eliminarlas antes del refinamiento. Los problemas causados por la presencia de sales inorgánicas son: corrosión y taponamiento de flujo o disminución de rendimiento. Estos problemas provocan la formación acelerada de coque, la disminución de la transferencia de calor, el incremento de los costos de reemplazo, el aumento de los tiempos de residencia, el incremento de los requerimientos de labor y la disminución de la calidad de los productos.

Los problemas de corrosión nacen principalmente de la presencia de compuestos de azufre, particularmente sulfuro de hidrógeno, y de ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico inicialmente no está presente en el petróleo, sino que, se forma a partir de la hidrólisis de las sales presentes.

Las sales presentes en el petróleo crudo son cloruros emulsificados de magnesio, de calcio y de sodio. A temperaturas arriba de 650°F el cloruro de magnesio se hidroliza en un 90%, el de calcio en un 10% y el de sodio no se hidroliza. La hidrólisis preliminar del cloruro de magnesio toma lugar como sigue:



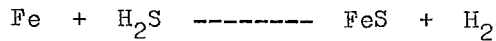
El cloruro de magnesio básico resultante reacciona con ácidos orgánicos débiles presentes en el crudo para dar cantidades adicionales de ácido clorhídrico como sigue:



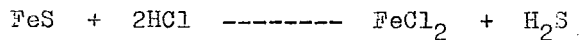
El cloruro de calcio da reacciones similares pero en menor proporción.

El sulfuro de hidrógeno presente y el ácido clorhídrico así formado atacan al equipo de la siguiente manera: El H<sub>2</sub>S -

reacciona primeramente con el hierro y forma una película adherente de sulfuro de hierro:



En presencia de HCl esta película es rota por la siguiente reacción:



Así se regenera el H<sub>2</sub>S altamente corrosivo. En presencia de humedad el FeCl<sub>2</sub> formado se hidroliza para regenerar el HCl. Este ciclo de reacciones puede ser continuado indefinidamente tanto como una pequeña cantidad de HCl esté presente para iniciarla.

Los problemas de taponamiento de flujo son causados por el NaCl, esta sal como no se hidroliza apreciablemente a temperaturas superiores a los 650°F no contribuye a la corrosión, pero provoca la formación de costras en las líneas y la formación acelerada de coque.

La presencia de sales inorgánicas en el petróleo crudo -- significa que el crudo contiene salmuera emulsificada, generalmente llamada "BS".

Los métodos empleados en la industria de la refinación para eliminar las sales presentes en el petróleo crudo son de -- tres tipos: mecánico, eléctrico y químico, o una combinación de ellos. Ninguno de estos métodos en particular puede decirse que sea el mejor o el más económico, puesto que, la elección del método depende del contenido de sal en el aceite, del tipo de aceite, de la facilidad de demulsificación de partículas de salmuera, etc.

A pesar de esto, en el presente trabajo daremos mayor énfasis al método de desalado químico y los otros dos métodos -- serán tratados brevemente.

## 1).- DESALADO MECANICO.

El método mecánico de desalado involucra la sedimentación y la filtración, ya sea con o sin adición de agua al aceite. - El método más viejo y común de separación de impurezas es el de sedimentación por reposo a temperaturas elevadas. Frecuentemente se mezcla agua con el aceite antes del reposo, para que actúe como un lavado que remueve la salmuera, pero, este procedimiento es insatisfactorio, puesto que, las partículas de salmuera presentes en el aceite son pequeñas para sedimentarse en un tiempo razonable aún a altas temperaturas. También, cuando el agua es añadida se emulsifica debido a la acción estabilizante de los agentes emulsificantes presentes en el petróleo.- Sin embargo, este método trabaja exitosamente sobre aceites -- que tienen poca tendencia emulsificante y que contienen relativamente pequeñas cantidades de sal.

La eliminación de sal por filtración sin usar un demulsificador químico es una operación comunmente rara y problemática debido a que, el paso de una emulsión a través de un medio filtrante tal como grava, heno, paja o algo parecido, provoca algún aglutinamiento y separación de salmuera, pero, en ausencia del demulsificador químico las partículas de salmuera estabilizadas, con su cubrimiento de agente emulsificante, son a prueba de agua y no sufren ningún aglutinamiento, dando como resultado poca eficiencia de la eliminación de la sal y rápido taponamiento del medio filtrante. O sea que, el desalado por filtración debe ser hecho en presencia de un demulsificador -- químico.

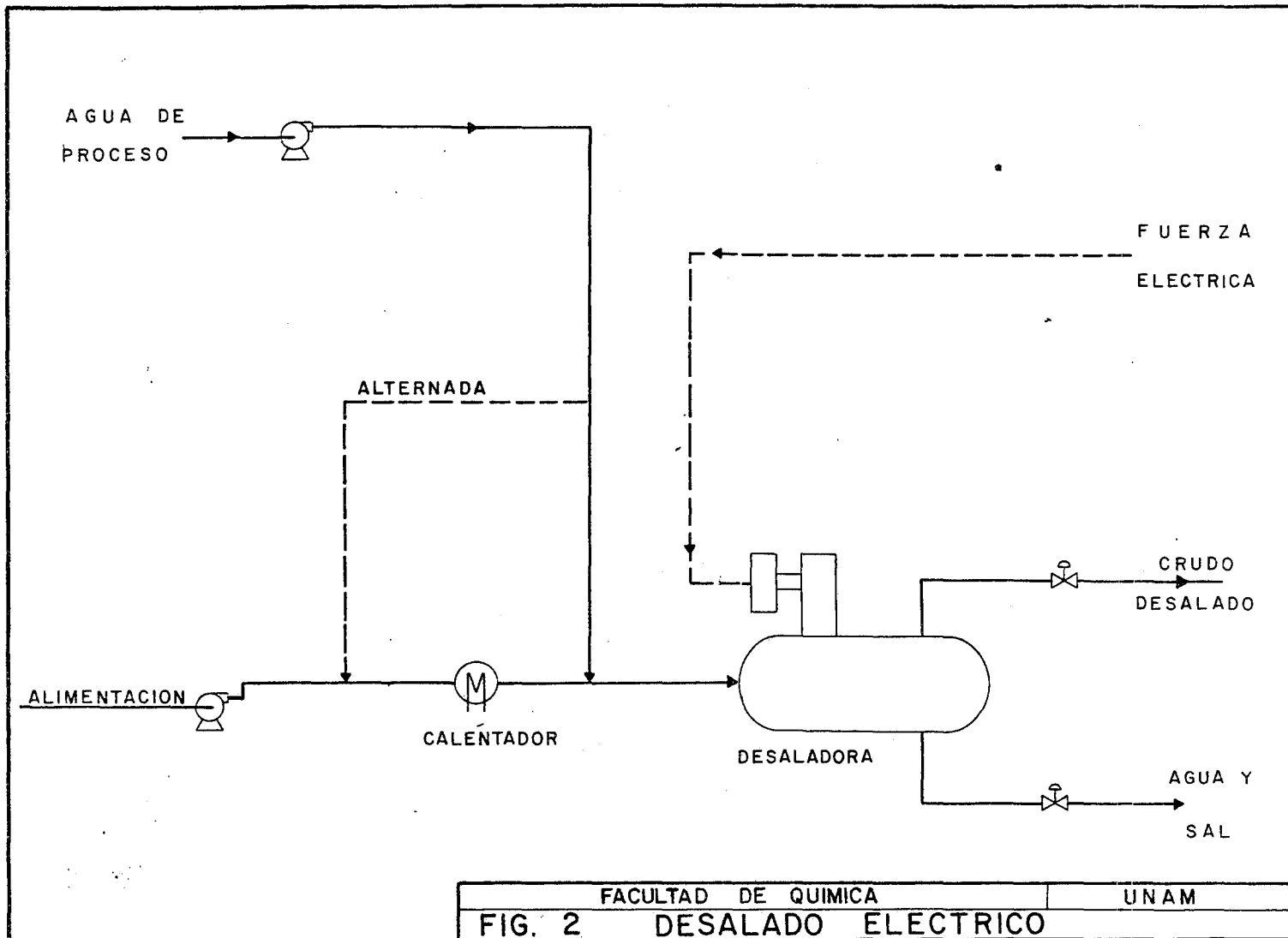
## 2).- DESALADO ELECTRICICO.

El método de desalado eléctrico tiene una amplia aplicabilidad industrial y es empleado para tratar una gran variedad de crudos. El procedimiento eléctrico para la eliminación de la sal requiere la adición de un 4 a un 10% en volumen de agua, bajo presión y a una temperatura de 70 a 150°C; una vez emulsi

ficada la mezcla se somete a un campo electrostático de alto potencial. El campo electrostático obliga a las impurezas a -- asociarse con el agua, efectuando al mismo tiempo el aglutinamiento de la fase acuosa con lo que puede separarse fácilmente.

La figura 2 muestra el diagrama del desalado eléctrico. -- El petróleo crudo se calienta para cambiar sus propiedades, -- después se le añade agua para disolver y absorber las impurezas, en algunos casos el agua se añade al crudo antes de ser calentado. El agua se mezcla íntimamente con el crudo al hacer pasar la mezcla a través de una válvula de globo (emulsificador). La emulsión así formada se introduce en un tanque provisto de un campo electrostático de alto voltaje, este campo provoca que las gotas de agua se aglutinen y se dirijan a la parte baja del tanque. Algunas veces es necesaria la inyección de un demulsificador químico en pequeñas cantidades para tratar -- crudos o aceites sucios que contienen altas concentraciones de sólidos suspendidos.

Las impurezas junto con el agua se descargan a través del efluente del sistema. El crudo desalado fluye de la parte superior del tanque ya listo para la subsecuente refinación. Cuando una etapa de desalado da una insuficiente reducción en el -- contenido de sal se pueden usar etapas adicionales en serie.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 2 DESALADO ELECTRICO	

### 3).- DESALADO QUÍMICO.

El método de desalado químico involucra el uso de un demulsificador y es usualmente combinado con una etapa de sedimentación. En la aplicación de este método existen dos posibilidades; que el crudo sea tratado directamente con el demulsificador, sin la adición de agua, para reducir el contenido de emulsión, o que al crudo se le añada agua para que absorba las partículas de salmuera dispersas y por la acción aglutinante del demulsificador sean separadas.

La primera posibilidad o método de superdeshidratación es de difícil aplicación en la práctica, puesto que el porcentaje de partículas esparcidas es pequeño y no permite un aglutinamiento y sedimentación rápido. Este método es normalmente mejorado por una filtración final del crudo, con lo cual se efectúa el aglutinamiento y la separación de la salmuera restante. La velocidad de separación de la fase dispersa depende de la velocidad de colisión de las partículas y de la velocidad de asentamiento de éstas en el aceite. La cantidad de sal eliminada por este método de superdeshidratación es directamente proporcional al descenso de salmuera emulsificada y de agua.

La segunda posibilidad involucra la dispersión de agua en el aceite y es el método normalmente empleado en las refinarias. En este caso, la cantidad de fase dispersa en el aceite es deliberadamente aumentada para que en las siguientes etapas de demulsificación y de asentamiento la velocidad de separación sea alta.

El crudo tratado, después de la separación de la dispersión, puede tener un contenido de agua tan alto como, o más alto, que el crudo original no tratado, pero en este caso, la mayoría de la emulsión residual está compuesta del agua añadida. La reducción del contenido de sal por este procedimiento no puede ser medida por los contenidos inicial y final de salmuera emulsificada y agua, puesto que, depende de la cantidad de agua usada, del tipo de dispersión formada y del número relativo de gotas de agua y salmuera eliminadas en la etapa de deshi



dratación.

Para obtener buenos resultados de desalado con este método es necesario que el agua sea dispersada en el aceite en partículas finas para que la probabilidad de su aglutinamiento -- con partículas de salmuera sea alta, pero, al dispersarse el agua gran parte de ella se emulsifica debido a los agentes emulsificantes presentes en el crudo, por lo que, es necesario añadir demulsificadores químicos. El demulsificador puede añadirse al crudo (antes de que sea emulsificado con el agua), al agua (antes de que sea mezclada con el crudo) o a la mezcla de crudo y agua. Se obtienen mejores resultados cuando el demulsificador es añadido al crudo y no al agua ni a la mezcla, esta adición se lleva a cabo normalmente en la carga de succión de la bomba. Pasando a través de la bomba, el demulsificador es íntimamente mezclado con el crudo y empieza su acción sobre -- las partículas de salmuera dispersas. Después el agua es añadida y dispersada en el aceite, las gotas de agua inmediatamente absorben demulsificador y desplazan cualquier agente emulsificante. Las partículas originales de salmuera ya desestabilizadas por el demulsificador están por consiguiente en condición de aglutinarse con las gotas de agua. Este proceso se repite -- una y otra vez hasta que las gotas son lo suficientemente grandes para asentarse rápidamente y disminuir la concentración de la fase dispersa.

El éxito de la operación de desalado depende grandemente de la elección del demulsificador químico. La elección de un demulsificador químico propio depende grandemente del tipo de crudo, de la cantidad y de la composición de la fase dispersa, de la agitación obtenible después de la adición del demulsificador, de la temperatura de sedimentación, del tiempo de asentamiento, etc.

Las condiciones óptimas para desalado se obtienen si en la dispersión formada, las partículas de agua salada originalmente presentes y las partículas de agua añadidas tienen el -- mismo tamaño y la misma probabilidad de aglutinamiento.

Bajo tales condiciones la cantidad de sal remanente es directamente proporcional a la razón de concentración en volumen de salmuera originalmente presente entre la concentración total en volumen de salmuera y agua en la dispersión. Esta condición es ideal y no puede ser alcanzada en la práctica debido a la imposibilidad de obtener absolutamente dispersiones homogéneas y porque las partículas de salmuera dispersa pueden ser cubiertas con una capa estable de emulsificante. Aunque las condiciones para el desalado óptimo no pueden ser alcanzadas, pueden aproximarse por un ajuste de las variables de la planta y por la elección correcta del demulsificador. En la práctica la eficiencia de la operación de desalado es de 0.85 generalmente.

Otro factor importante para obtener buenos resultados en la operación de desalado es la temperatura, puesto que la velocidad de contacto de partículas extremadamente pequeñas aumenta grandemente con la temperatura, dentro de la conformidad de las leyes del movimiento. También la viscosidad del crudo decrece con la temperatura, y la velocidad de sedimentación de partículas aumenta por ser inversamente proporcional a la viscosidad del crudo.

Teniendo ya considerados los principios del desalado químico podemos ahora tratar los resultados prácticos de una planta típica de desalado. La figura 3 muestra el diagrama de desalado químico. El demulsificador es primeramente mezclado con el crudo en la carga de la bomba, se introduce agua para dissolver y absorber las impurezas, en algunos casos el agua puede ser calentada antes de añadirse al crudo. Después el agua se dispersa en el crudo al hacer pasar la mezcla a través de una válvula de globo, la mezcla pasa entonces a través de un segundo cambiador de calor y continúa a un asentador, el cual tiene una capacidad suficientemente grande como para dar un tiempo de asentamiento de 1.5 horas. El agua se retira continuamente de este asentador dejando al crudo desalado en la parte superior.

La tabla 2 muestra las condiciones y resultados obtenidos en una unidad de desalado que maneja aproximadamente 7500 barriles de crudo por día. Todos los datos son promedio de un período de 24 horas, los resultados son dados para dos demulsificadores químicos diferentes, esta planta opera con un porcentaje muy pequeño de agua, pero sin embargo, se logra un 90% de eliminación de sal.

Si esta misma planta desaladora, bajo las mismas condiciones y con el mismo tipo de crudo, se opera sin añadir demulsificador, el contenido de salmuera emulsificada y de agua en la carga (BS&W) aumenta en forma tal que causa una sobre presión tan grande que es necesario disminuir la velocidad de la carga hasta en un 50%, y aún a esta velocidad, las presiones en los tubos son más altas que las deseadas. Además el agua extraída del sedimentador es extremadamente aceitosa, mientras que es perfectamente limpia y clara cuando en la operación de desalado se emplea demulsificador.

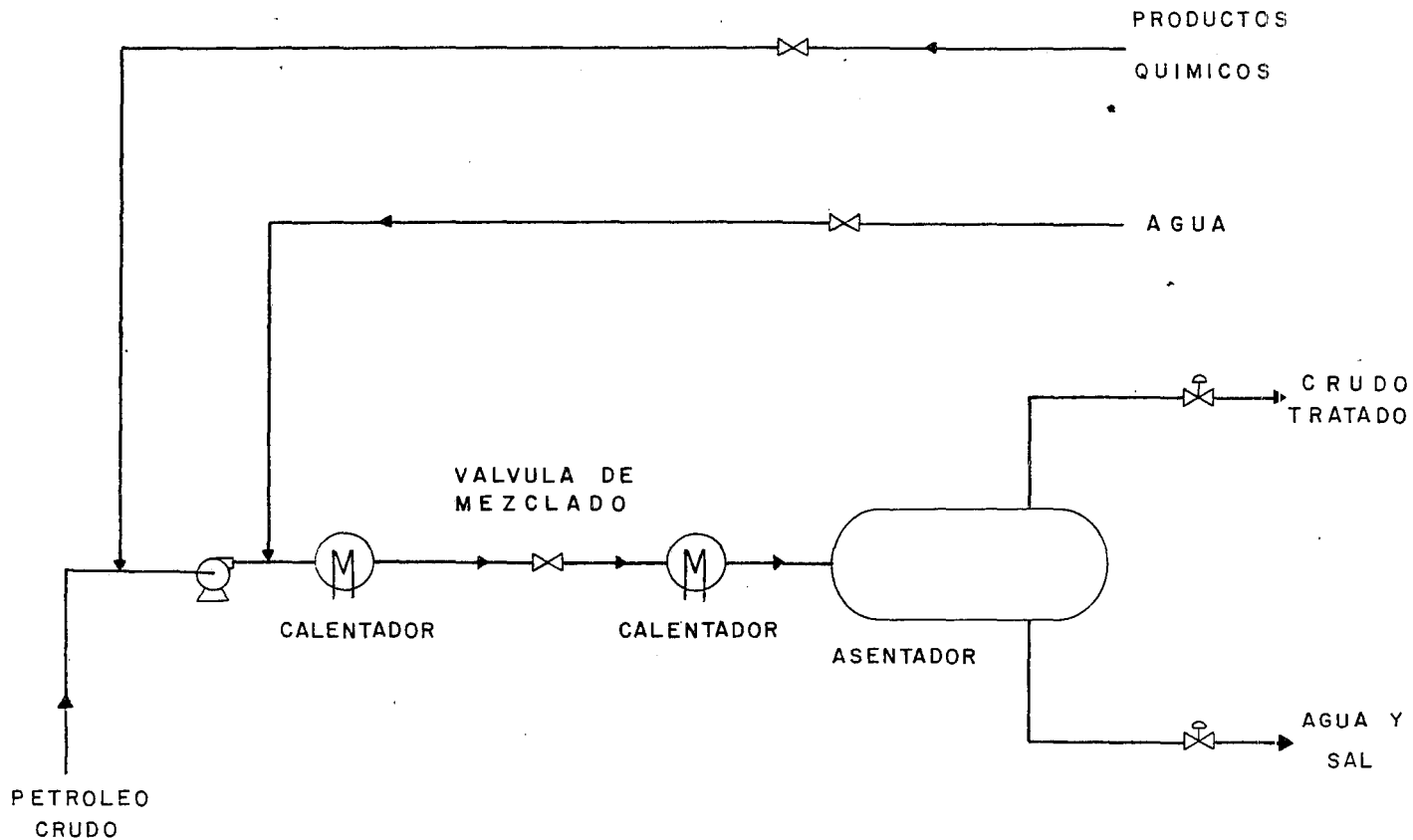
Condiciones y resultados obtenidos en una unidad de desalado							
Crudo sin tratar		Crudo tratado		Agua fresca	Desalado teórico	Desalado real	Demulsificador
BS&W	lpmb	BS&W	lpmb	%	%	%	gpmb
0.4	198	0.1	20.4	2.4	93	90	2.3
0.4	180	0.1	12.3	2.3	97	93	4.2

El tiempo de sedimentación fué de una hora en ambos casos.

lpmb es el contenido de sal en libras por mil barriles de crudo.

gpmb son los galones de demulsificador químico empleados por mil barriles de crudo.

Tabla 2



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 3 DESALADO QUIMICO	

### CAPITULO III

#### DESTILACION PRIMARIA

La destilación puede ser definida como el proceso de separación por vaporización de un líquido de otro, cuando los vapores son suficientes en valor para poderlos recuperar por condensación. Este término es aplicado propiamente a las operaciones donde la vaporización de una mezcla líquida tiene una fase vapor conteniendo más de un componente, y esto es deseado para recuperar uno o más de estos componentes en un estado casi puro. La vaporización del agua a partir de una solución de sales inorgánicas es llamada destilación, pero de acuerdo a la definición anterior no debiera ser llamada así porque el vapor consiste de un sólo componente, agua. Por otro lado la vaporización del alcohol a partir de cervezas o licores, y de la gasolina a partir de petróleo es llamada propiamente destilación.

La destilación fraccional es el nombre dado al proceso de separación de una mezcla de dos o más sustancias volátiles en sus componentes por la aplicación conveniente de calor, condensando los vapores de tal modo que las fracciones de puntos de ebullición diferentes sean obtenidas, revaporizando estas fracciones y separando sus vapores en fracciones similares, combinando fracciones similares y repitiendo esto hasta que el grado de separación deseado sea obtenido.

El término fraccionación se refiere a la operación a contracorriente en la cual una mezcla de vapor está en contacto repetidamente con líquidos de aproximadamente la misma composición así como de sus respectivos vapores. La parte de vapor es condensada y la parte de líquido es vaporizada en cada contacto, puesto que los líquidos están en sus puntos de ebullición. El vapor es generalmente rico al final de estas etapas en componentes de bajo punto de ebullición y el líquido es rico en componentes de alto punto de ebullición. El término rectificación se emplea como sinónimo de fraccionación en destilación.

Los requerimientos fundamentales en fraccionación son considerados como sigue:

. Algunos medios deben de ser provistos para producir el contacto a contracorriente entre el vapor ascendente y el líquido descendente. Esto puede ser, de tipo de contacto continuo como en la columna empacada o de tipo de contacto batch (intermitente) como en la columna de platos.

. Algunos medios deben de ser provistos para abastecer calor en la base de la columna. Esto es para evaporar y retornar a la columna como vapor una porción del líquido que llega a la base de la columna.

. Algunos medios deben de ser provistos para eliminar calor en la parte superior de la columna. Esto es para condensar y retornar a la columna como líquido una porción del vapor que llega a la parte superior de la columna.

Las siguientes reglas gobiernan la operación de una columna de fraccionación:

. A mayor dificultad de separación mayor número de platos es requerido. Esto es que, si los materiales a ser separados por fraccionación tienen puntos de ebullición muy cercanos es necesario emplear mayor número de platos de los que se emplean para separar materiales con puntos de ebullición distantes.

. La cantidad de reflujo requerido para un grado dado de separación disminuye conforme el número de platos aumenta, pero esto disminuye solamente hasta un valor límite, así que aún con un número infinito de platos un reflujo mínimo es requerido. Además, lo contrario es también verdadero.

. El reflujo debe tener esencialmente la misma composición del líquido y del vapor que van dentro de la columna en el punto donde es inyectado.

. La localización del punto de alimentación a una columna continua debe ser tal que la composición del líquido y del vapor que van dentro de la columna se aproxime a la composición de la alimentación.

Las columnas usadas en la industria de refinación son virtualmente del tipo de platos con capucha burbujeadora. Para u-

na fraccionación eficiente, el contraflujo de vapor y líquido es usado. El vapor asciende a través de la columna y pierde en cada plato algo de sus constituyentes pesados y es enriquecido por la correspondiente cantidad de componentes ligeros, mientras que, el líquido desciende a través de la columna y en cada plato una porción de sus componentes ligeros es evaporada y una cantidad correspondiente de componentes pesados es absorbida del vapor. Por lo tanto, la parte superior de la columna será rica, en ambas fases, de componentes más volátiles y la parte inferior será rica, en ambas fases, de componentes menos volátiles.

El vapor producto es retirado de la parte superior y es subsecuentemente condensado. Una parte de este condensado se retorna a la columna cerca de la parte superior de la columna. La parte de condensado retornada a la columna es conocida como reflujo. La razón del peso del reflujo a el peso del producto es llamada razón de reflujo.

La razón de reflujo es una característica importante en el control del producto y para cualquier gasto fijo de calor depende de:

- . La separación final deseada.
- . El número de platos.
- . La eficiencia de los platos.
- . La velocidad de las corridas de fluido.

Estos factores son interdependientes, un cambio en uno altera uno o la mayoría de los otros simultáneamente. Un balance de todos estos factores es hecho para determinar la razón de reflujo más económica para un tamaño de columna dado. Además, el diseño de la columna depende de las condiciones bajo las cuales ésta es operada y ciertos límites son impuestos por estas condiciones.

En la práctica, las razones de reflujo varían desde 0.25 hasta 1, o arriba de 3 a 1. Las razones de reflujo menores son usadas en las operaciones superiores, por ejemplo cuando solamente la gasolina es eliminada como un vapor, o en otras palabras, donde las operaciones son fáciles. Las razones de reflujo mayores son usadas en las operaciones de flasheo simple don

de una serie de corrientes del lado del líquido se añaden a la corriente de vapor.

El líquido producto lleva algo de constituyentes ligeros y es necesario eliminarlos para asegurar las especificaciones de producto. Esto es realizado por el agotamiento del líquido en las terminales de los ligeros con vapor en una columna auxiliar o agotador. Los vapores ligeros agotados son retornados a la columna de destilación principal. En algunos casos donde aceite caliente está disponible, espirales o serpentines de reebullición pueden ser usadas como agotadores.

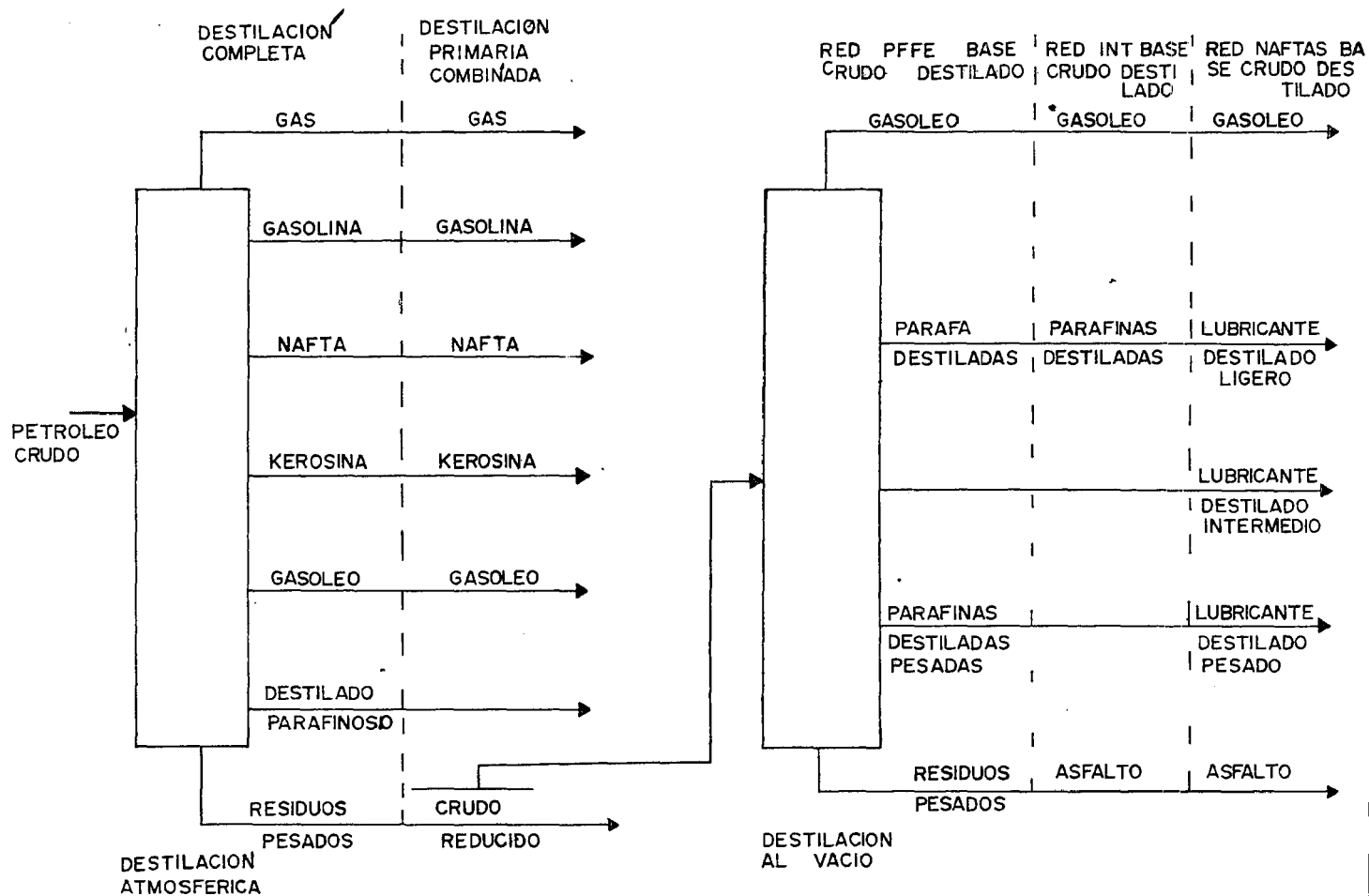
La parte de la columna de fraccionación que queda arriba del punto de alimentación se conoce como sección de rectificación y sus platos son conocidos como platos rectificadores, -- mientras que, la parte de la columna de fraccionación que queda abajo del punto de alimentación es conocida como sección de agotamiento y los platos que contiene son conocidos como platos de agotamiento. Si no hay abastecimiento de calor en la base de la columna de fraccionación ésta no tendrá sección de agotamiento.

El refinamiento por destilación es una operación de las -- más importantes y más ampliamente usadas en el refinamiento -- del petróleo. Una multiplicidad de separaciones son realizadas por destilación en una refinería, pero, su función primaria es la más importante, esto es, su uso para la separación del crudo.

La figura 4 muestra como el crudo puede ser separado en -- varios productos puros usando destilación atmosférica y destilación al vacío.

El diagrama de flujo mostrado en la figura 4 no está completo, puesto que la mayoría de los refinadores dividen el crudo en fracciones que convienen al mercado. Los porcentajes de rendimiento son a propósito omitidos debido a que varían dependiendo del tipo de crudo que sea usado y de las especificaciones de los productos que son obtenidos. La figura 4 muestra -- que el crudo es procesado por destilación atmosférica completa





FACULTAD DE QUIMICA UNAM

**FIG 4 DESTILACION PRIMARIA COMBINADA**

y los productos que se obtienen varían desde gas tomado de la parte superior de la columna de fraccionación hasta fondos pesados residuales, conocidos como carga cylinder, tomados de la parte inferior de la columna. Pero, solamente, crudos seleccionados son corridos completamente por destilación atmosférica. La mayoría de los crudos son procesados por destilación primaria y los destilados ligeros tales como gasolina, nafta, kerosina y gasóleo son separados individualmente de la masa del -- crudo. Los fondos de la destilación primaria o crudos reducidos como son generalmente llamados son aceites combustibles -- que se utilizan para el cracking de cargas, o si tienen suficiente calidad se envían al mercado. Solamente los crudos reducidos provenientes de crudos muy costosos son procesados por -- destilación al vacío o por destilación con vapor. La destilación al vacío o con vapor separa las fracciones de aceite lubricante de alto punto de ebullición sin el peligro de descomposición que tiene lugar a temperaturas elevadas.

Si crudos de base parafínica son procesados por destilación al vacío o con vapor se obtiene gasóleo, destilado ceroso ligero, destilado ceroso pesado y carga cylinder. Los crudos de base intermedia destilados ya sea al vacío o con vapor dan gasóleo, destilado ceroso, carga cylinder y asfalto. Los crudos de base nafténica destilados ya sea al vacío o con vapor -- rinden fracciones de aceite combustible y asfalto.

Aunque la función primaria de la destilación es la separación del petróleo crudo, tiene otras aplicaciones, como son, -- las separaciones de productos refinados. Algunas de estas aplicaciones son:

- . Separación de gases de refinería en componentes fraccionarios con producción resultante de hidrocarburos casi puros.

- . Separación de destilados muy volátiles a partir de gasolinas con producción resultante de gasolinas estabilizadas.

- . Separación de solventes selectivos a partir de las fracciones de extracto y refinado obtenidas en los procesos de extracción con solventes.

. Separación de solventes selectivos a partir de fracciones de aceite ceroso y no ceroso obtenidos en procesos de desparafinado con solvente.

. Separación de solventes a partir de fracciones de aceite y cera obtenidas después de la eliminación mecánica de cera y de la filtración de carga cylinder.

. Separación de destilados de rangos de ebullición muy estrechos a partir de la redestilación de destilados ligeros.

. Separación de fracciones especiales de hidrocarburos -- que son producidas en procesos catalíticos.

La mayoría de las unidades de destilación están basadas en los mismos principios y difieren solamente en detalles. En la descripción de los procesos de destilación son usados algunos diagramas para ilustrar el método de uso, estos diagramas indican donde entran las cargas, los diferentes tipos de equipo por donde pasan dichas cargas y los productos terminados -- que son descargados de la unidad.

#### 1).- DESTILACION ATMOSFERICA.

La figura 5 muestra el diagrama de flujo de una unidad -- simple de flasheo operada a presión atmosférica. En la operación normal, el crudo se bombea a un intercambiador de calor -- para aprovechar el calor de los vapores de gasolina provenientes del domo de la columna de fraccionación, de ahí pasa a una serie de cambiadores tubulares donde el crudo toma más calor a partir del destilado parafínico proveniente de los platos rectificadores 8, 9 y 10 y de las fracciones de fondo. Después pasa a un horno de radiación calentado a fuego directo, entra a  $340^{\circ}\text{F}$  y sale del horno a  $710^{\circ}\text{F}$ . A este horno también entra una corriente de vapor para obtener vapor sobrecalentado que se inyecta en el fondo de la columna para agotar los fondos en la primera sección. El crudo a  $710^{\circ}\text{F}$  entra a la sección de flasheo de la torre para empezar a fraccionarse.

Los vapores de gasolina que sirvieron para calentar la -- carga de alimentación pasan a un condensador de gasolinas y de ahí a un separador de agua donde se obtiene gasolina pura, una pequeña cantidad de gasolina se recircula al domo de la columna.

De los platos 26, 27, 28 y 29 salen vapores de nafta y -- una porción de ellos se alimenta a la torre de separación.

De los platos 21, 22 y 23 sale kerosina y una porción se alimenta a la torre de separación.

De los platos 15, 16, 17 y 18 sale gasóleo.

De los platos 5 y 6 se obtienen los primeros destilados - parafínicos que se juntan con los segundos destilados parafínicos provenientes de los platos 8, 9 y 10.

Por el domo de la columna separadora salen vapores de nafta que sirven de reflujo y son alimentados en el plato 31 de la columna de destilación primaria. De la columna separadora - también salen vapores de kerosina que sirven para reflujo y se alimentan en el plato 24 de la torre de destilación primaria.

De la torre de separación se obtienen fracciones de gasóleo nafta y kerosina.

## 2).- DESTILACION AL VACIO.

La fraccionación de crudo reducido por destilación al vacío es el mejor método para obtener destilados crudos para cargas de las unidades de cracking, ya sean térmicas o catalíticas, y cargas residuales que por otro procesamiento dan aceites lubricantes y residuo asfáltico.

Una unidad de destilación al vacío está compuesta de una serie de elementos mayores, cada uno de los cuales tiene una cierta función. Estos elementos son:

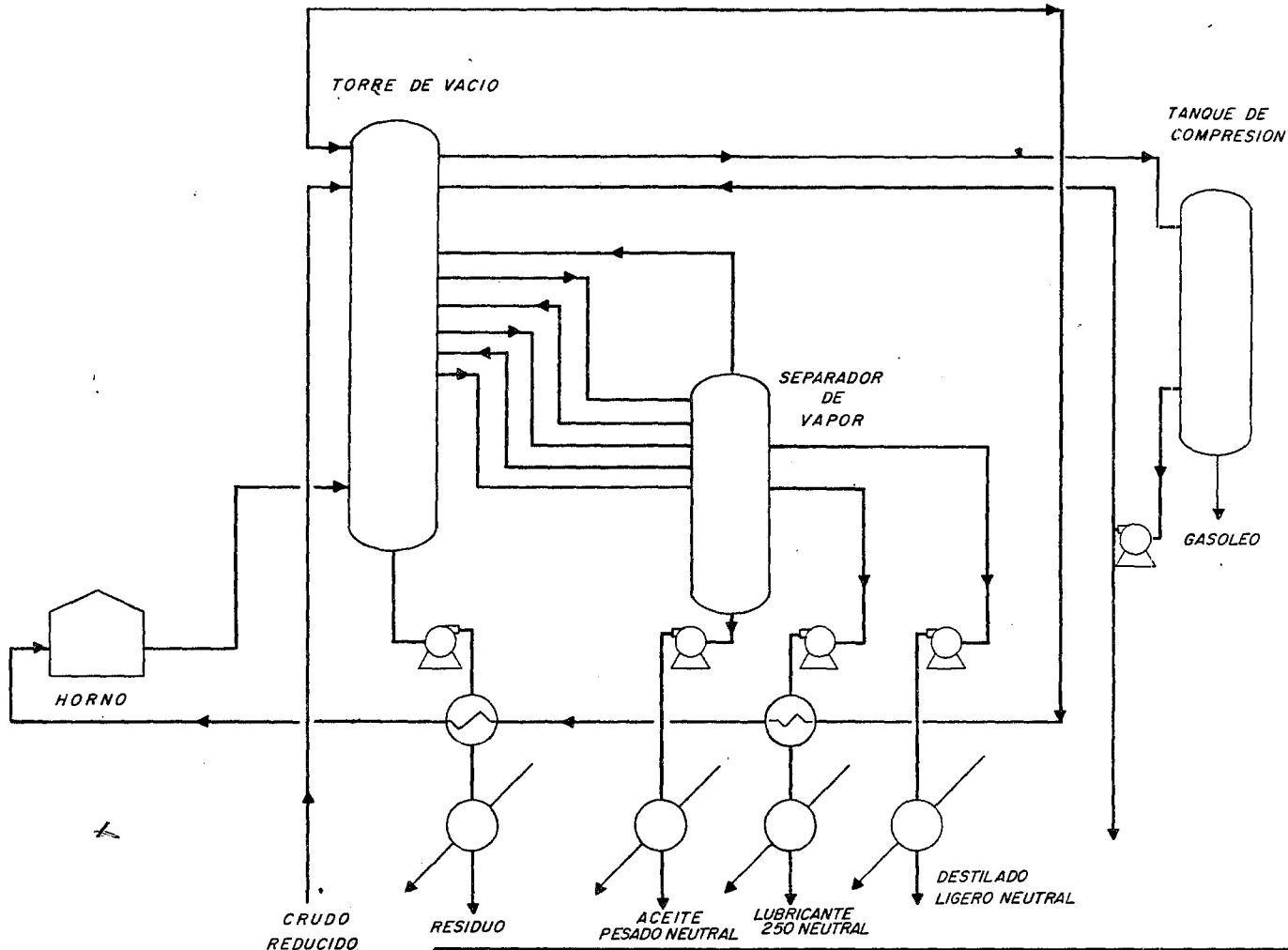
- . Unidad de calentamiento de aceite.
- . Zona de separación vapor-líquido.
- . Equipo productor de vacío.
- . Zona de fraccionamiento.
- . Sección de condensación.

La figura 6 muestra el diagrama de flujo de una unidad de destilación al vacío. La carga es crudo reducido proveniente de los fondos de las columnas de destilación atmosférica y se alimenta en la parte superior de la torre de vacío de donde sale para ser alimentada al calentador. El crudo reducido en su trayecto hacia el calentador es precalentado al pasar a través de dos intercambiadores de calor. La carga ya precalentada entra al calentador a vacío a  $400^{\circ}\text{F}$  y la temperatura máxima que alcanza es de  $700^{\circ}\text{F}$  para asegurar temperaturas de película abajo del nivel donde resultaría el cracking, el calor absorbido es de 61 millones de Btu/hr. Del calentador sale una mezcla vapor-líquido que entra a alta velocidad a la zona de flasheo de la torre de destilación al vacío. En la zona de flash la vaporización que se alcanza es de 50% en volumen, la temperatura es de  $685^{\circ}\text{F}$  y la presión es de 90 mm de Hg abs. La mezcla entra en forma tangencial a la zona de flash y fluye en una espiral descendente a través de un dispositivo invertido llamado "tubo estufa", en el fondo de esta espiral un flujo ascendente toma lugar, incrementando así la tendencia de separación del

líquido por fuerza centrífuga.

En la torre de destilación al vacío se producen 5 corrientes, gasóleo como producto de cabeza, 3 corrientes de destilados lubricantes como productos intermedios y residuos semiasfálticos como productos de fondo. El gasóleo se envía a un tanque de compresión del cual una parte de gasóleo se manda como recirculación a la torre de destilación al vacío. Las 3 corrientes de destilados lubricantes son enviadas a una columna separadora de vapor de donde salen hacia los condensadores, una porción de cada corriente se recircula. Los productos de fondo se mandan a otro condensador.

Para unidades de destilación al vacío empleando vapor, los medios más económicos para producir vacío incluyen un condensador de vapor seguido por un eyector de chorro de vapor de dos etapas para la eliminación del aire y de los no condensables. Con tales arreglos el mejor vacío obtenible es una función directa de la temperatura del agua de enfriamiento.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 6 UNIDAD DE DESTILACION AL VACIO	
TOMAS BENITEZ CABALLERO	

### 3).- DESTILACION ATMOSFERICA Y AL VACIO, COMBINADAS.

La combinación de unidades de destilación atmosférica y al vacío es usada por muchas refinerías para reducir el volumen de la carga de la unidad de destilación atmosférica. Esta combinación da una separación más eficiente, especialmente de fracciones de alto punto de ebullición, mejores productos y un incremento en la eficiencia de platos.

La figura 7 muestra el diagrama de flujo de una unidad de destilación de dos etapas (atmosférica y vacío). En la etapa atmosférica los cortes son gasolina, kerosina, gasóleo ligero y aceite mineral. El líquido residual de esta etapa se procesa bajo vacío en la segunda etapa, siendo los cortes gasóleo pesado, destilado parafínico y carga cylinder. Vapor sobrecalentado se emplea para el agotamiento. El vacío es mantenido en la segunda etapa con un eyector de chorro de vapor.

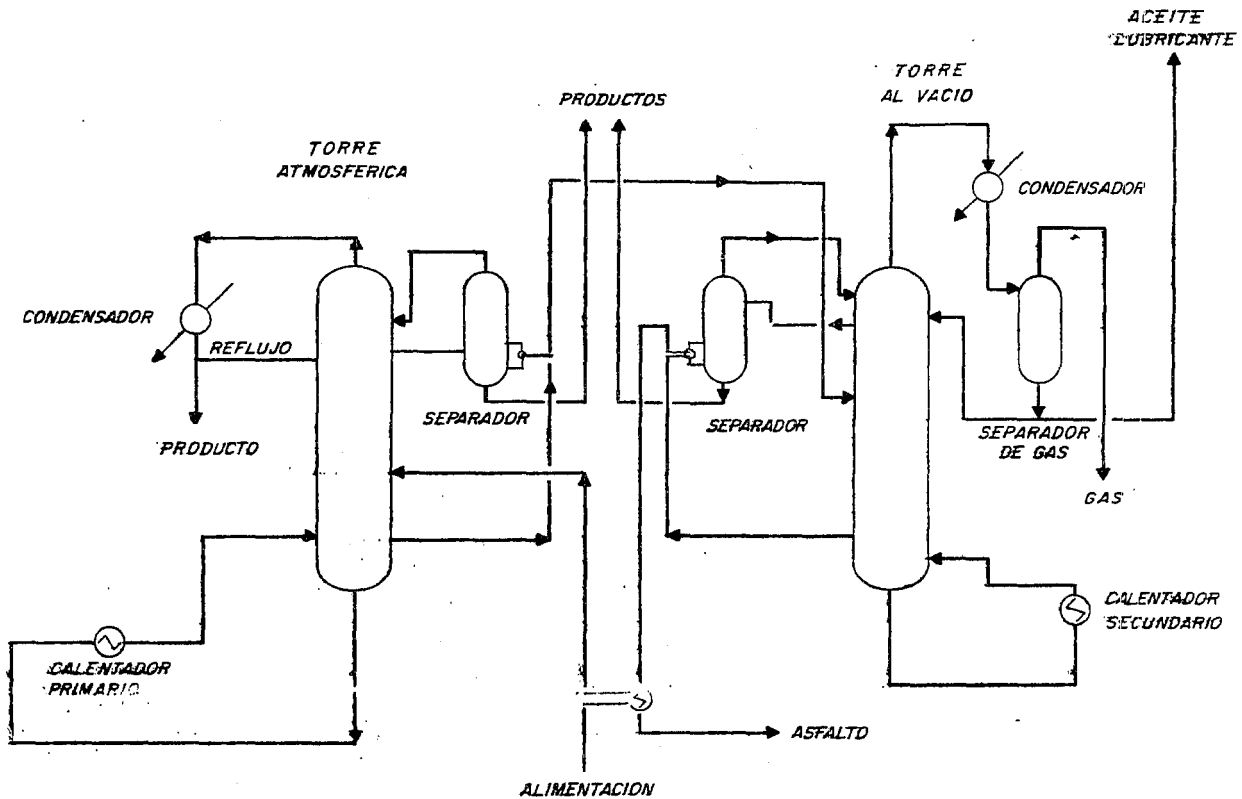
Este tipo de procesamiento es usado para fraccionar crudos de base mezclada y obtener en la etapa de vacío cargas cylinder como corrientes laterales y asfalto como residuo, también es usado para crudos de base nafténica y obtener en la etapa de vacío como corrientes laterales aceites lubricantes y asfalto como residuo.

La secuencia de fraccionación favorecida por muchos refinadores incluye la prefabricación y la separación de naftas, aceites refinados, gasóleos y ligeros en una columna atmosférica más la eliminación de gasóleos pesados y destilados lubricantes a partir del crudo reducido en una columna de vacío. Esto se conoce como una destilación en tres etapas.

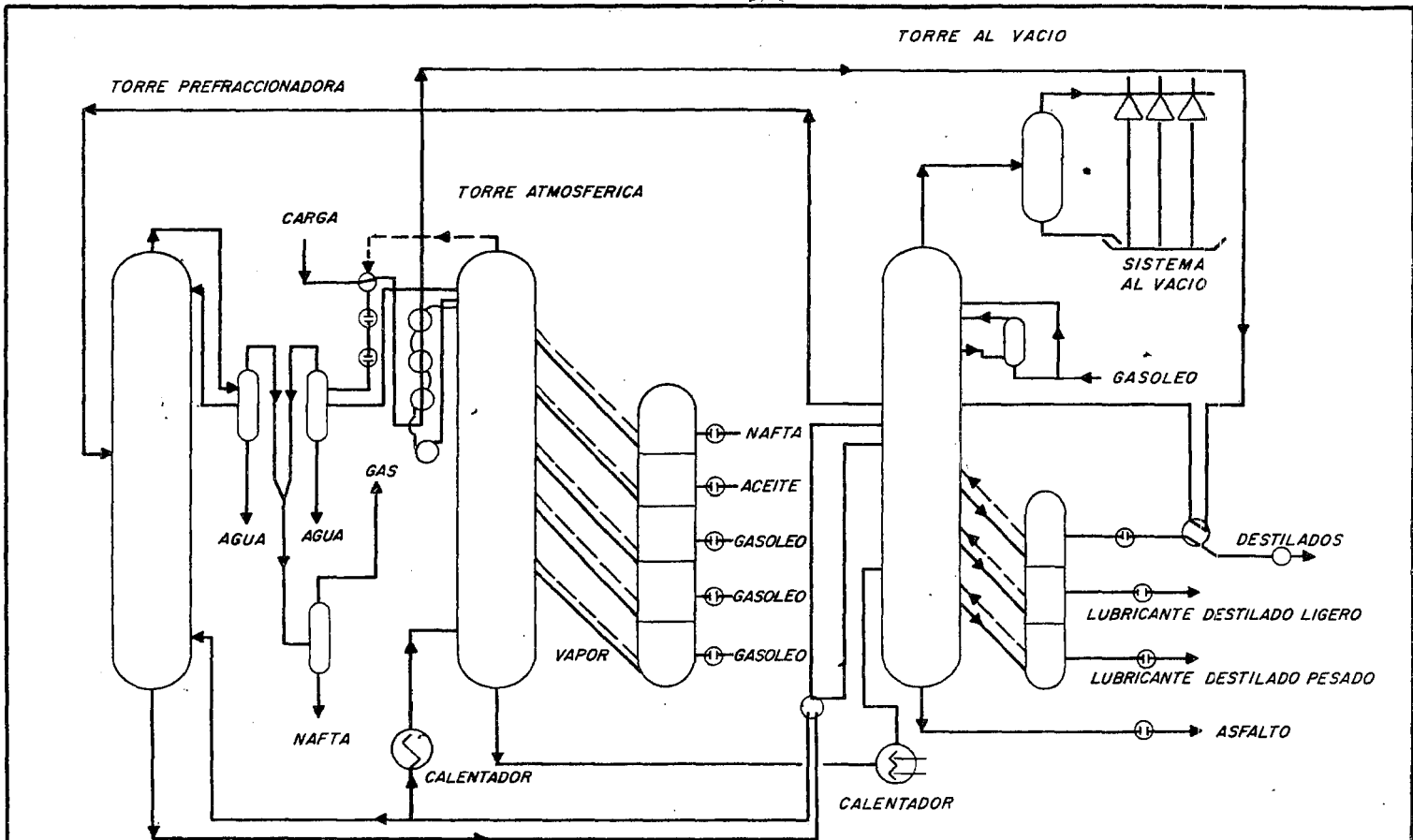
En la unidad de destilación en tres etapas mostrada en la figura 8, el aceite crudo entra en la unidad a través de un intercambiador de calor, entonces pasa a través de una serie de intercambiadores y absorbe calor a partir de la corriente de reflujo que viene de la columna de fraccionación atmosférica. Además un incremento de temperatura es obtenido por intercambio de calor con la corriente de destilado parafínico que viene de la columna de destilación al vacío, y entonces pasa a --



través del paquete de tubos localizados en la columna al vacío. La corriente de crudo, después del precalentamiento, entra a la torre de prefraccionamiento, después del flasheo del sulfuro de hidrógeno, del agua y de una fracción de nafta ligera, - el crudo reducido parcialmente a partir del prefraccionador se bombea a un cambiador donde absorbe calor de un reflujo intermedio de la columna de vacío y entonces pasa al calentador donde se le aumenta la temperatura para efectuar la vaporización de la nafta remanente, de los aceites refinados y de los aceites ligeros. El crudo reducido que viene de la columna atmosférica se bombea directamente a otro calentador donde absorbe el suficiente calor para efectuar la vaporización de los gasóleos remanentes, de las cargas de aceite remanente, de los lubricantes ligeros y pesados, los cuales son entonces fraccionados separadamente en la columna de vacío. El asfalto es el producto de fondo de la columna al vacío.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 7 DESTILACION COMBINADA	
JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ	



FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
 FIG.8 UNIDAD DE DESTILACION EN TRES ETAPAS  
 AMPARO MARTINEZ RAHENA

## CAPITULO IV

### REFINACION TERMICA

La refinación térmica es un procedimiento que se creó para obtener a partir de los productos de la destilación, mayores rendimientos de gasolina a expensas de las fracciones de gasóleo y de aceites combustibles pesados. Un petróleo crudo de tipo medio produce por destilación de 20 a 30% de gasolina, 30 a 45% de aceites intermedios y 25 a 50% de aceites combustibles residuales.

Las demandas crecientes de gasolinas de alta calidad para motores de encendido por chispa de elevada relación de compresión, sobrepasa en mucho la capacidad de producción por destilación. Debido a esto la refinación térmica de los productos obtenidos por destilación fué de gran importancia, hasta que se crearon los procedimientos catalíticos que desplazaron a los procedimientos térmicos debido a que utilizan condiciones menos severas.

El requisito térmico, básico, que deben satisfacer las gasolinas obtenidas por procedimientos térmicos es tener un elevado poder antidetonante. El requisito económico, básico, es producir el máximo rendimiento del producto de mayor precio.

Cuando un producto petrolífero pesado se calienta por encima de su temperatura de descomposición, las moléculas se rompen y se reagrupan. El resultado es un aumento del rendimiento de gasolina y un aumento de la proporción de compuestos cíclicos presentes. El gas formado contiene proporciones elevadas de olefina y el residuo obtenido es coque de petróleo.

Los procedimientos de refinación térmica que se usaron anteriormente son:

- 1).- Cracking térmico.
- 2).- Reformado térmico.
- 3).- Alquilación térmica.
- 4).- Polimerización térmica.

A continuación se describen cada uno de estos procesos.

## 1).- CRACKING TERMICO.

El término "cracking térmico" en la industria del petróleo se refiere a la descomposición de hidrocarburos por calor, con la producción de productos de bajo punto de ebullición y bajo peso molecular. Este término se usa como sinónimo de pirólisis, el cual es más aptamente aplicado en todas las reacciones producidas por calor, incluyendo aquellas por las cuales se forma gasolina, y aquellas que producen no solamente gases sino también sustancias de alto punto de ebullición e incluso chapopote.

En los primeros días del cracking térmico el gasóleo fue usado como carga de alimentación, después desarrollos tecnológicos avanzaron la técnica del cracking haciendo posible su adaptación a un extenso rango de materias primas que comprendían desde naftas hasta crudos residuales pesados. El gasóleo se sometía durante cierto tiempo a un fuerte calentamiento en tubos de acero bajo presión moderada, manteniéndolo en circulación, y expansionándolo a continuación en una gran cámara a baja presión, en donde se separan los gases, vapores y líquidos. Los vapores condensados y los líquidos se sometían a una destilación fraccionada en la forma habitual. También se vaporizaba la fracción en primer lugar, sometiéndola a continuación a la temperatura del cracking.

El cracking térmico todavía se usa, especialmente en las pequeñas refinerías; en las grandes refinerías, así como en algunas pequeñas, este método ha sido desplazado por el cracking catalítico, que en realidad no es más que un cracking térmico en presencia de un catalizador.

La descomposición térmica del petróleo se inicia ligeramente a los  $370^{\circ}\text{C}$ , pero a esta temperatura la velocidad del proceso es demasiado baja para poder ser utilizada. La práctica industrial utiliza temperaturas del orden de los  $450$  a los  $565^{\circ}\text{C}$  para la obtención de gasolina (ver tabla 3). Las reacciones que tienen lugar durante la descomposición térmica son:

- . Roturas de enlace C-C.
- . Deshidrogenación.
- . Polimerización.
- . Ciclización.

De las reacciones anteriores las más importantes son; las roturas de enlace C-C y la polimerización, las demás se producen en pequeña proporción.

Condiciones de trabajo en el cracking térmico				
A partir de	Para obtener	$T_r$ , seg	Temp. °C	P, kg/cm <sup>2</sup>
Metano	Acetileno	0.01-0.1	Sup. a 1000	Vacío
Etano	Etileno	0.1-2.0	730-840	0.35-2.1
Propano	Etileno	1-3	670-780	0.35-2.1
Gasóleo	Gasolina	40-300	450-560	14-63
Crudo reducido	Gasolina	...	450-540	0.7-5.0

$T_r$  = Tiempo de reacción.

Tabla 3

Las condiciones de trabajo quedan fijadas por la naturaleza de la carga, el producto a obtener y las reacciones no deseables. Normalmente, se opera de modo que se obtenga del 12 - al 20% de conversión por paso, volviendo a entrar en ciclo el residuo no descompuesto. Si se aumenta el porcentaje de conversión por paso, disminuye el rendimiento final en gasolina, se incrementa la formación de coque y se varían las propiedades de la gasolina, reduciéndose el tiempo de funcionamiento entre dos paradas consecutivas, a causa de la formación de coque. -- Las condiciones de trabajo a elegir en cada caso particular, -- vienen generalmente determinadas por condiciones económicas.

Cuando el producto que se desea obtener es gasolina, durante la operación de cracking es preciso mantener la carga en estado líquido, lo cual exige trabajar bajo presión.

Las variaciones en el producto empleado, para un conjunto

de condiciones de cracking dadas, conducen a resultados diferentes, y también se producen grandes diferencias en los rendimientos cuando se convinan las condiciones de trabajo. La velocidad de reacción de los hidrocarburos contenidos en el petróleo aumenta al aumentar su peso molecular, de modo que, cuanto más ligero sea el producto empleado, tanto mayor será el tiempo de contacto requerido para obtener un determinado grado de conversión. En la práctica, en lugar de aumentar el tiempo de contacto, se trabaja a mayor temperatura a fin de incrementar la velocidad de reacción.

El dominio técnico logrado sobre el proceso práctico de la descomposición pirolítica o desintegración molecular (cracking) de los hidrocarburos saturados tuvo la extraordinaria consecuencia de duplicar la cantidad de gasolina para motores obtenida del petróleo. Los grandes hidrocarburos, relativamente poco volátiles, del gasóleo o fracción de cola de crudo, que no tenían aplicaciones prácticas, pudieron desintegrarse mediante tratamiento térmico, produciéndose mezclas de moléculas más pequeñas que tienen la deseada volatilidad. Los procesos de cracking se realizan a temperaturas comprendidas entre 400 y 700°C y a presiones que oscilan entre la atmosférica (cracking en fase vapor) y más de 80 atmósferas (cracking en fase líquida). El procedimiento en fase mixta, de uso muy extendido, se practica a temperaturas moderadas (400-500°C) y presiones elevadas. Debido a la compleja naturaleza de los destilados ordinarios del petróleo, es aconsejable someter al cracking a aquellas fracciones que hierven en un margen de temperatura muy estrecho. Empleando métodos muy selectivos de cracking se alcanzan condiciones óptimas con altos rendimientos en gasolinas de elevado índice de octano. Al comienzo, los hidrocarburos etilénicos formados durante la pirólisis eran considerados como un grave inconveniente que había de ser eliminado, lo que producía pérdidas considerables; pero, más tarde, se vino a averiguar que las olefinas aumentan el índice de octano y, por consiguiente, que las gasolinas de cracking poseen mejores calidades antidetonantes.

El estudio sistemático de las reacciones pirolíticas con

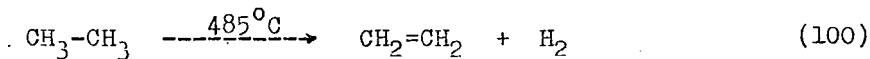
hidrocarburos gaseosos extraídos del gas natural o de la gasolina natural, suministró abundante información sobre las reacciones que se desarrollan durante el proceso de cracking y ha conducido a la producción industrial de diversos productos intermedios, en síntesis importantes que han alcanzado gran significación técnica.

El metano es excepcionalmente estable, pero a temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$  se descompone en carbono e hidrógeno. Como producto inicial de la pirólisis del etano se obtiene etileno (reacción 1) y, aunque esta olefina es susceptible de ciertas transformaciones subsiguientes el etileno se fabrica industrialmente con un buen rendimiento por este método. Los alcanos superiores sufren simultáneamente deshidrogenación y ruptura de la cadena carbonada, generalmente formándose metano, así, el propano produce propileno por deshidrogenación y etileno por desprendimiento de metano, en operaciones experimentales realizadas en condiciones que sólo permiten una transformación parcial, se ha demostrado que estas reacciones se verifican en proporción aproximada de 45 : 55 (reacción 2). En la pirólisis del n-butano (reacción 3) la deshidrogenación a buteno es la reacción de menor importancia, predominando aquellas reacciones en que se produce una ruptura de la cadena con liberación de metano o de etano. El isobutano, hidrocarburo de cadena ramificada, sufre simultáneamente deshidrogenación, y eliminación de metano (reacción 4). El neopentano, de cadena aún más ramificada, únicamente produce eliminación de metano sin deshidrogenación (reacción 5), y sólo se halla en el petróleo en cantidades muy pequeñas.

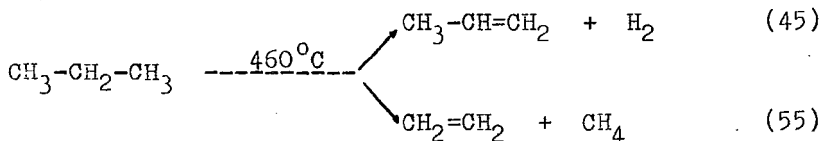
En estos y otros ejemplos, la velocidad de la reacción pirólítica aumenta con la temperatura, más la proporción relativa de los productos no sufre alteraciones importantes, ni por la presión ni por la temperatura. Se ha encontrado que, de una manera general, la ruptura de enlace C-C aumenta a medida que crece la longitud de la cadena, predominando sobre la reacción de deshidrogenación.



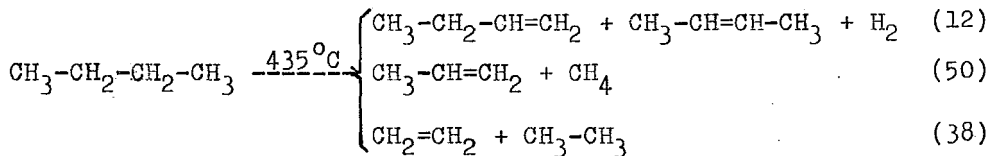
Reacción 1.



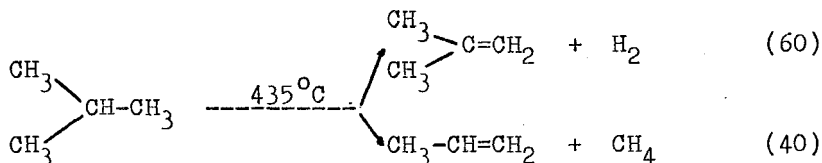
Reacción 2.



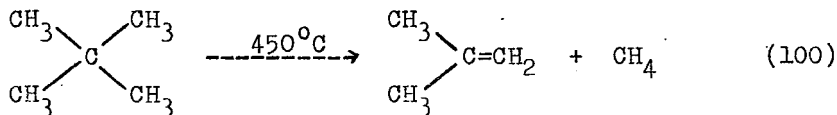
Reacción 3.



Reacción 4.



Reacción 5.



Por lo general, las olefinas son más estables que las correspondientes parafinas, y la resistencia térmica aumenta a medida que el doble enlace se desplaza hacia el centro de la molécula, pero disminuye, en cambio, alargando o ramificando la cadena.

Arriba de  $200^{\circ}\text{C}$  todos los hidrocarburos arriba del etano son esencialmente inestables, pero sus velocidades de descomposición cerca de esta temperatura son muy bajas. A partir de aproximadamente  $400^{\circ}\text{C}$  ó más se incrementa la tendencia de formación de hidrocarburos aromáticos a partir de parafinas. Los hidrocarburos aromáticos a temperaturas más altas se descomponen en metano, carbono e hidrógeno. La descomposición de un hidrocarburo en dos hidrocarburos de bajo peso molecular es una reacción irreversible, pero la descomposición en otro hidrocarburo e hidrógeno si es reversible.

Entre  $400$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , que son los límites usuales de temperatura en el cracking, la estabilidad de los hidrocarburos de peso molecular similar es en orden creciente como sigue; parafinas  $\rightarrow$  olefinas  $\rightarrow$  diolefinas  $\rightarrow$  naftenos  $\rightarrow$  aromáticos. El hidrocarburo menos estable empezará a craquearse a aproximadamente  $300^{\circ}\text{C}$ . Abajo de  $450^{\circ}\text{C}$  los hidrocarburos saturados de alto peso molecular se descomponen para formar una molécula de parafina y una molécula de olefina. Los compuestos saturados se vuelven a descomponer de la misma forma, mientras que las olefinas se descomponen en dos olefinas. Los naftenos se rompen para formar olefinas. Arriba de  $450^{\circ}\text{C}$  se desprende hidrógeno por la formación de olefinas a partir de parafinas y aromáticos a partir de naftenos.

El cracking en fase vapor se lleva a cabo a altas temperaturas y bajas presiones, con pequeños tiempos de calentamiento, obteniéndose altos rendimientos de hidrocarburos insaturados, menos polimerización y menor necesidad de re cracking, pero al mismo tiempo se obtienen grandes cantidades de gas.

El cracking en fase líquida es a temperaturas más moderadas, pero a altas presiones conservando más hidrocarburos volátiles en solución en líquidos pesados, obteniéndose menos hi-

drocarburos insaturados y menos gas.

Los primeros procesos comerciales de cracking tuvieron -- desventajas por la falta de equipo y materiales ya que a pre-- siones arriba de 100 libras no eran seguros. Técnicas de alea-- ciones y de alta presión hicieron posible el uso de presiones muy altas, como también de temperaturas que producen la forma-- ción excesiva de gas.

Además del cracking en fase vapor, en fase líquida y en -- fase mixta existe una variación del cracking térmico llamada -- "visbreaking" o proceso reductor de viscosidad el cual se lle-- va a cabo a temperaturas medias y con tiempos cortos de descom-- posición.

En seguida se describen los procesos de cracking térmico.

#### Proceso UOP de cracking térmico.

Este proceso producía gasolinas a partir de una gran va-- riedad de cargas de alimentación, por ejemplo naftas, crudos -- pesados ó aceites residuales. Este proceso también producía bu-- tilenos y propileno los cuales por polimerización daban políme-- ros de gasolina de alto número de octano que se usaban como -- mezclas para mejorar la calidad de otras gasolinas.

La figura 9 muestra el diagrama de flujo del proceso. La alimentación entra a una columna de fraccionación en donde se pone en contacto con los vapores provenientes de la cámara de flasheo. Por el domo de la columna de fraccionación se obtiene una mezcla de gas, gasolina y aceite no craqueado que entra a un separador de donde los aceites no craqueados se regresan a la columna de fraccionación, la mezcla gas gasolina sale del -- separador y entra a un segundo separador, del que por la parte inferior sale la gasolina que se bombea a una columna estabili-- zadora y por la parte superior sale el gas que se envía a un -- absorbedor. Del estabilizador por la parte superior se obtiene propileno y butilenos que se envían a la unidad de polimeriza-- ción, y por la parte inferior se obtiene gasolina estabilizada.

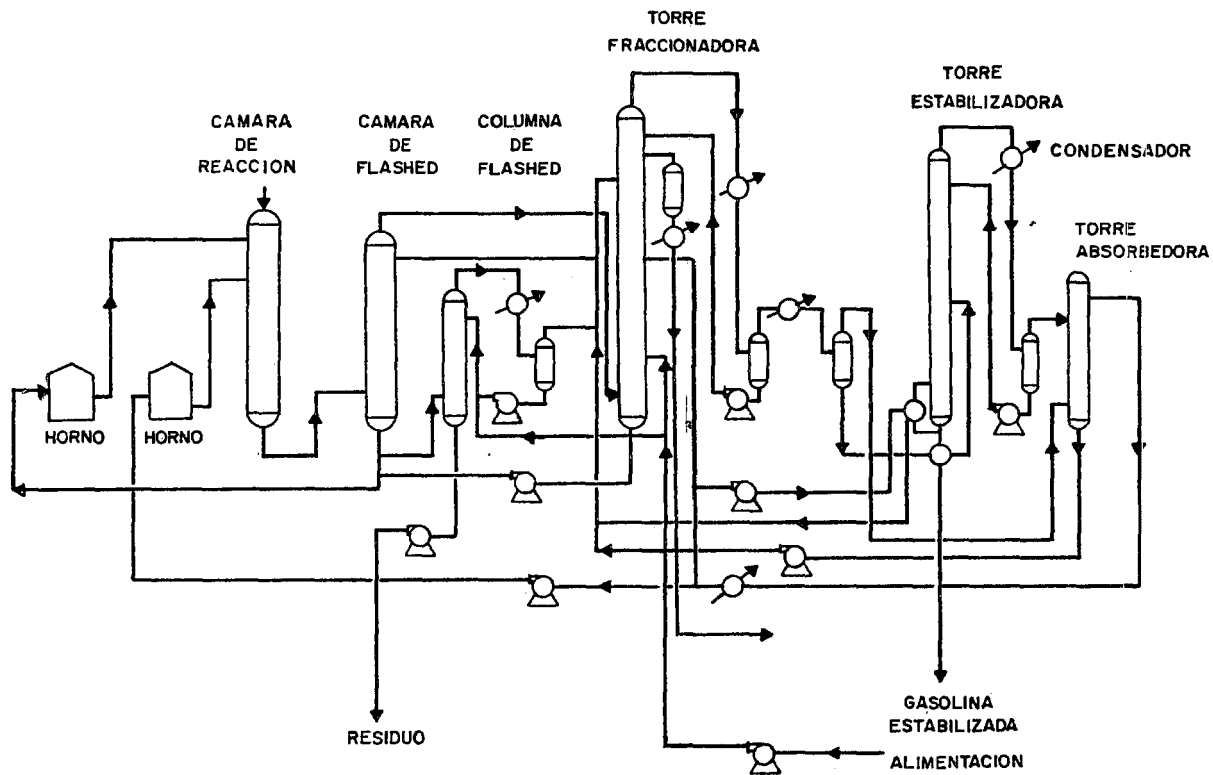
De la columna de fraccionación también se obtienen aceites ligeros intermedios los cuales se dividen en dos corrientes, una que se bombea al absorbedor y la otra se bombea al horno de aceites ligeros. En el absorbedor los aceites ligeros limpian al gas proveniente del segundo separador y se mandan nuevamente a la columna de fraccionación.

Los fondos de la columna de fraccionación se envían al horno de aceites pesados donde alcanzan la temperatura deseada para entrar a la cámara de reacción, la cual es alimentada también con la corriente que sale del horno de aceites ligeros, y se llevan a cabo las reacciones de cracking.

Los productos de la cámara de reacción entran a una cámara de flasheo de donde por la parte superior salen los vapores que se alimentan a la columna de fraccionación, y por la parte inferior salen los residuos que se alimentan a una columna de flasheo de residuos.

La columna de flasheo de residuos también se alimenta con una corriente de alimentación fresca, por la parte superior sale una corriente que se manda a la columna de fraccionación y por la parte inferior salen los residuos que se envían a almacenamiento.

El rendimiento de gasolina del proceso de cracking térmico UOP era de 60 a 80% con un número de octano de 69-70.



### Proceso de Coquización.

El proceso de coquización es un proceso de cracking térmico que amplía el tiempo de craqueo con el objeto de aumentar la formación de coque (caso contrario al del cracking térmico y catalítico). Los procesos de cracking térmico, como se mencionó anteriormente, ya no se emplean en la actualidad, sin embargo, el proceso de coquización si se emplea porque produce gasóleo limpio que se utiliza como alimentación de las unidades de cracking catalítico.

En el proceso de coquización se obtiene gasóleo, gasolina, gas y coque, a partir de cargas de crudo reducido, de alquitranes de cracking, de aceites pesados procedentes del ciclo catalítico y de asfalto.

El proceso de coquización puede ser de tres tipos; batch, de acción retardada y fluido. El proceso batch termina rápidamente debido a la formación de coque que se deposita en el equipo y que continuamente debe de ser eliminado. El proceso de acción retardada es semicontínuo ya que periódicamente se debe de eliminar el coque que se deposita en la cámara. El proceso fluido es contínuo debido a que utiliza partículas de coque como semillas para que el coque que se produce tenga la misma forma de las semillas. Estas partículas de coque se eliminan continuamente del lecho fluidizado. Las principales ventajas en el proceso fluido son, su naturaleza contínua (porque requiere un mínimo manejo físico) y que el proceso normalmente no requiere hornos externos.

En el proceso de coquización batch la carga se calienta a unos  $480^{\circ}\text{C}$ , pasando a la cámara de reacción (caldera de coquización) en donde permanece hasta que se descompone en coque y productos volátiles. La caldera o cámara de reacción se mantiene alrededor de unos  $425-450^{\circ}\text{C}$ . Cuando la cámara de coque está llena se deja fuera de servicio, y se introduce vapor en ella a fin de separar los productos volátiles del coque, que a continuación se riega con agua. Una vez limpia la cámara entra de nuevo en servicio.

En el proceso de coquización en fase fluida, se introduce la carga en la parte superior de un lecho de coque fluidizado a unos  $540^{\circ}\text{C}$ . La carga se descompone dando productos más ligeros y coque que se deposita sobre las partículas del lecho. -- Continúamente se extrae del reactor una parte del coque, en--- viándola a un quemador de coque en donde se quema en parte a # fin de suministrar el calor necesario para el reactor.

En el proceso de coquización de acción retardada (ver figura 10) la alimentación se calienta y se carga en la parte inferior de una torre de fraccionación. Aquí la alimentación se pone en contacto con vapores calientes que vienen de la cámara de coquización, y se lleva a cabo la fraccionación. Los residuos pesados que salen por el fondo de la torre se bombean a un horno donde adquieren el calor de cracking. El diseño del - horno es tal que un mínimo de coque se deposita dentro de los serpentines del horno, esto se logra por un cambio apropiado - de la velocidad del fluido y por la transferencia de calor en la región crítica dentro del horno donde es probable que ocu-- rra la coquización.

Los residuos calentados se introducen en una cámara aislada en donde el tiempo de residencia es suficiente para que el coque se forme y se sedimente. Los vapores producidos en la operación de coquización dejan la cámara por la parte superior y entran al fraccionador. Aquí el gas, la gasolina y el gasó-- leo producidos son separados y enviados a almacenamiento o a - las siguientes unidades de procesamiento. Los productos pesados que salen por el fondo de la torre de fraccionación se recirculan a la operación de coquización.

Algunas unidades tienen corrientes de enfriamiento o sistemas de reflujo en la torre de fraccionación donde el calor - se emplea para generar vapor, otras unidades usan este calor - para precalentar la carga del proceso.

Cuando el coque formado durante la operación de coquiza-- ción llega a un nivel determinado, el flujo es entonces desvia do hacia otra cámara de coquización, la cual ha sido precalen-

tada para que la operación del horno pueda ser continua. El -- cambio de flujo de una cámara a otra debe ser hecho rápidamente para evitar la coquización dentro de las líneas de transferencia.

A la cámara llena de coque que se retiró del proceso se le introduce vapor con el fin de separar los hidrocarburos ligeros del coque y a continuación se enfría por inyección de agua. La operación de descarga de coque entonces empieza.

En los primeros diseños el coque era descargado de las cámaras con pico y pala, después se uso un mecanismo de cadena y bola, actualmente se utilizan chorros de agua a altas presio--nes para retirar el coque de las cámaras.

Anteriormente era necesario tener hasta tres cámaras de coque para hacer continua la operación debido a las dificultades encontradas durante la eliminación de coque. Ahora, sin embargo, las unidades de coquización se diseñan para dos cámaras de coque, para grandes capacidades las unidades tienen cuatro o seis cámaras y son operadas por pares. Las cámaras de coque se operan en ciclos de 48 horas, cada cámara está dentro del -- proceso 24 horas y 24 horas queda fuera.

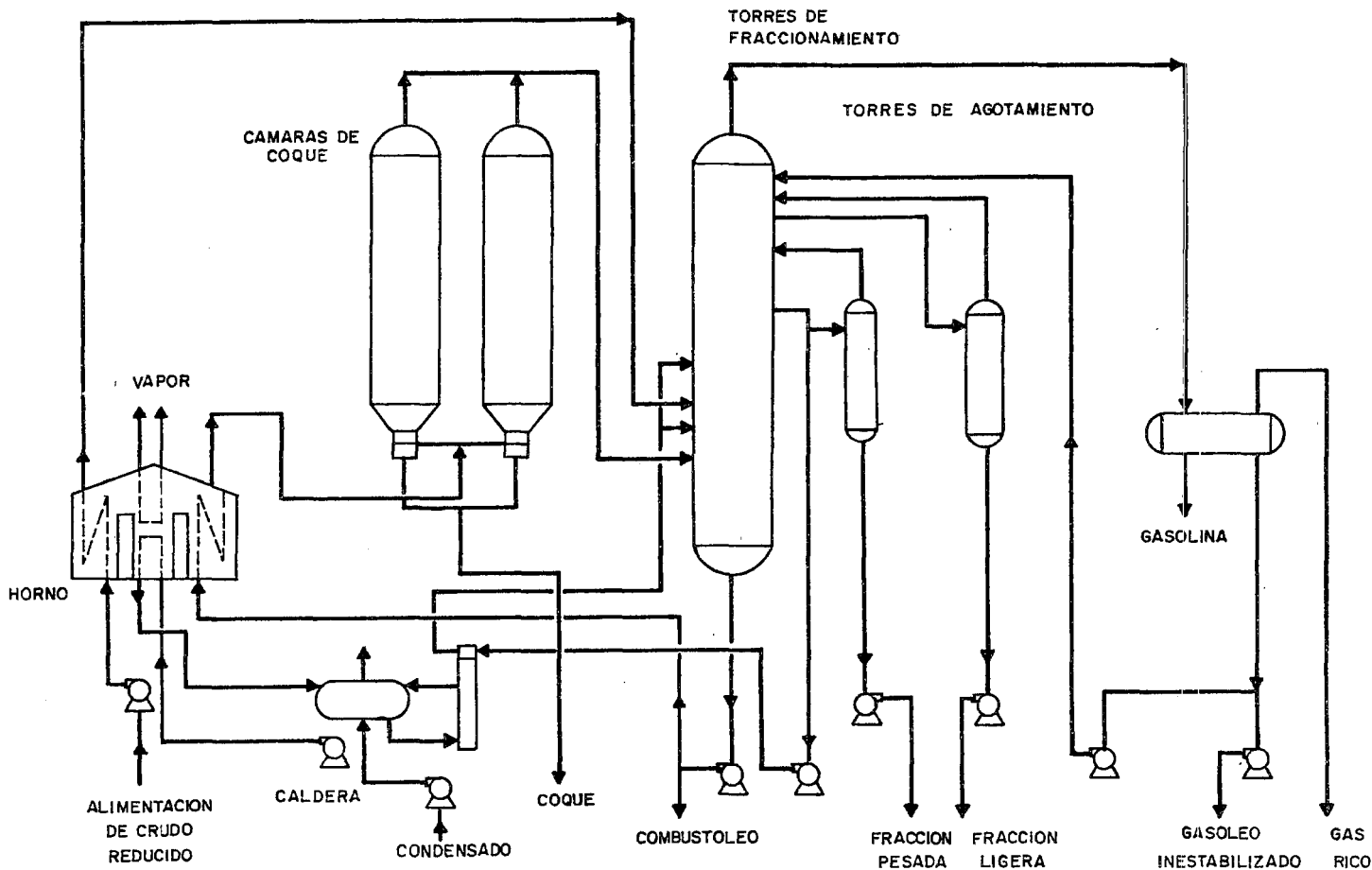
El rango normal de condiciones de operación del proceso -- es el siguiente:

Temperatura de salida del horno	900-940°F
Temperatura de la cámara de coque	780-840°F
Presión de la cámara de coque	10-70 psig

Hay una amplia variación en la distribución del producto de diferentes unidades de coquización, dependiendo de que gasolina es la que se produce durante el proceso de coquización o durante el subsecuente cracking de gasóleo.

El rendimiento de gasolina puede ser de 5 a 25% en volu--men de la carga alimentada a la unidad de coquización.





FACULTAD DE QUIMICA

UNAM

FIG.10 PROCESO DE COQUIZACION TERMICA

JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ

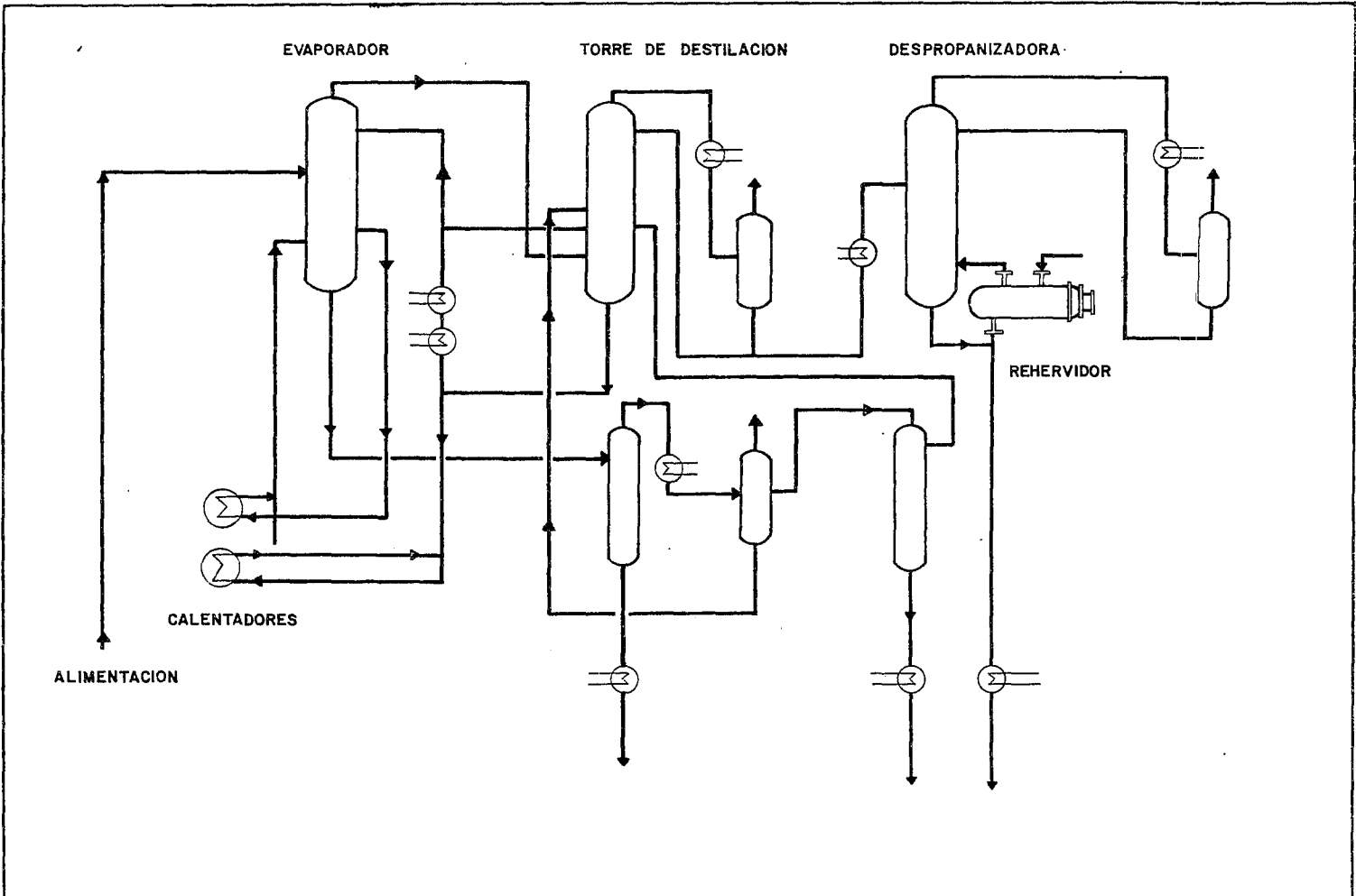
Proceso reductor de viscosidad (visbreaking).

El proceso reductor de viscosidad es una variación del -- cracking térmico en el cual la carga de alimentación es aceite combustible pesado o crudos reducidos. La alimentación es craqueada bajo condiciones medias (corto tiempo de descomposición y temperaturas medias) y la formación de coque es minimizada.

El proceso reductor de viscosidad ha sido desplazado por el proceso de coquización, ambos procesos manejan las mismas - cargas y dan los mismos productos, pero el proceso de coquización da mejores rendimientos de gasóleo limpio y es más económico.

El proceso reductor de viscosidad se usó en combinación - con unidades de cracking térmico para efectuar el procesado -- completo del crudo. El diagrama de flujo de una unidad combina da de cracking térmico y reductor de viscosidad se muestra en la figura 11. En esta operación una corriente combinada de ga sóleo y residuos, procedente de una unidad de destilación de - crudo, se introduce en un evaporador-torre de destilación de - donde salen dos corrientes, una de ligeros y otra de pesados, la primera se envía a un horno calentado a fuego directo y la segunda entra a una torre de destilación. Los fondos de la to rre de destilación se envían a otro horno. Las dos corrientes que salen de los hornos se unen y se introducen en la parte ba ja del evaporador-torre de destilación. Los fondos de la combi nación evaporador-torre de destilación son enviados a un separador del que se obtiene combustible residual de baja viscosi dad. La corriente que sale por el domo de la torre de destila ción se manda a una columna despropanizadora de la cual se ob tiene gasolina térmica despropanizada. La corriente intermedia que sale de la torre de destilación se envía a un separador -- del cual se obtienen destilados intermedios.

La cantidad de gasóleo de recirculación puede ser variada para dar grandes o pequeños rendimientos globales de gasolina obtenida por cracking térmico, lo que hace que este proceso -- sea flexible.



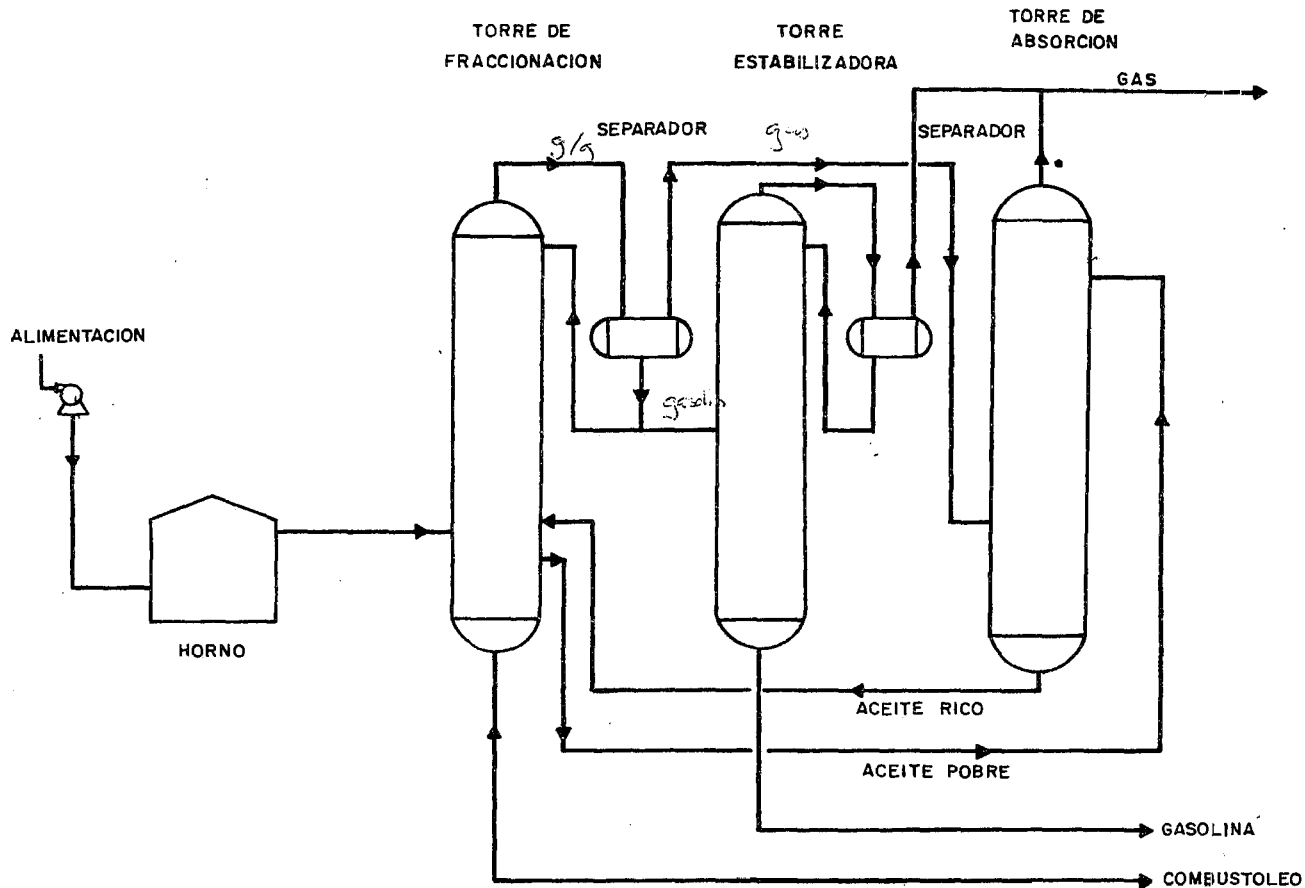
FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
FIG. II COMBINACION DE CRACKING TERMICO Y REDUCTOR DE VISCOSIDAD		
AMBROSIO MARTINEZ BALBUENA		

## 2).- REFORMADO TERMICO.

En el reformado térmico la carga de alimentación tiene -- aproximadamente el mismo intervalo de ebullición que el producto final y las temperaturas y presiones utilizadas son generalmente mayores a las empleadas en el cracking térmico. En este proceso se obtiene un rendimiento reducido del producto pero -- con mejores propiedades antidetonantes. El máximo número de octano obtenible sin adición de plomo a una temperatura de refor mado de  $560^{\circ}\text{C}$  es aproximadamente de 80. El rendimiento a esta temperatura es próximo al 70%.

El reformado térmico permite elevar el índice de octano -- en unas 20 unidades, por ejemplo, naftas específicas con 43, -- 53 y 57 octanos son reformadas resultando con índices de 62, -- 74 y 77 respectivamente.

La figura 12 muestra un diagrama de flujo simplificado de una unidad de reformado térmico. Nafta fría se alimenta a un -- horno por medio de una bomba reciprocante, sale del horno a --  $1050^{\circ}\text{F}$  y 900 psig, se mezcla con aceite frío y pasa a una combinación fraccionador-cámara de flasheo de aceite caliente que opera a 85 psig. El producto de domo es gasóleo y gasolina que se envían a un separador, del cual por la parte superior sale gas que se manda a un absorbedor y por la parte inferior sale gasolina que se bombea a un estabilizador, una parte de la gasolina se regresa al fraccionador-cámara de flasheo como reflujo. Del estabilizador, que opera a 185 psig, por la parte inferior sale gasolina reformada estabilizada y por la parte superior sale una mezcla propano-butano, una parte de esta mezcla se regresa al estabilizador como reflujo y la otra parte se -- une a la corriente que sale por el domo del absorbedor. El absorbedor opera a 60 psig, está alimentado por dos corrientes, vapores flasheados provenientes del separador de gasolina y aceites provenientes del fraccionador-cámara de flasheo, por el domo del absorbedor sale gas seco y por el fondo sale una co-- rriente rica en aceite que se manda al fraccionador-cámara de flasheo.

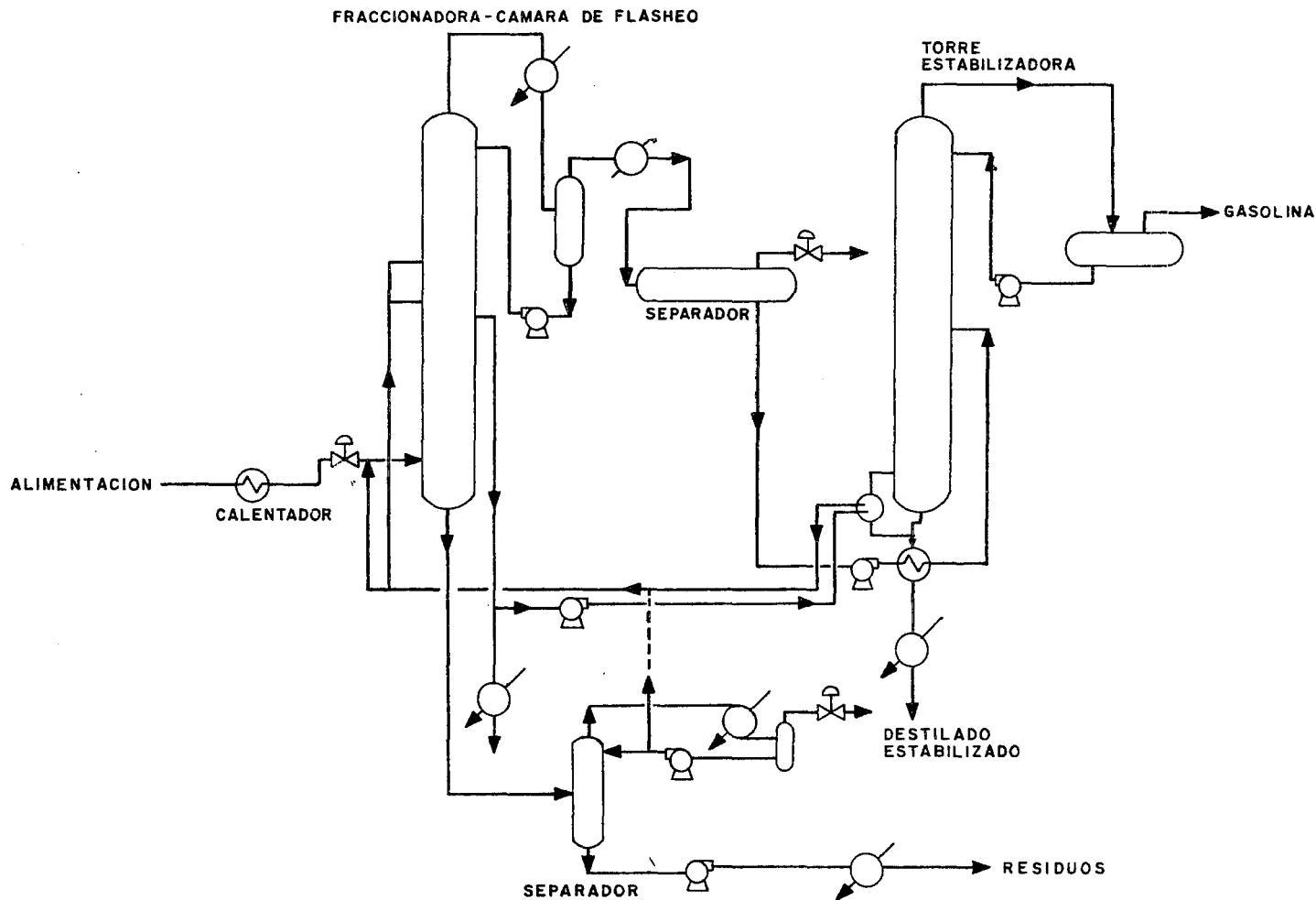


### Proceso UOP de reformado térmico.

Este proceso convierte gasolinas de bajo grado y naftas - en gasolinas de alto número de octano. También produce butano-  
-butilenos y propano-propilenoque se utilizan en procesos de -  
polimerización para producir gasolinas de alto octanaje. Los -  
residuos de este proceso son compuestos de alto valor calorífi-  
co que pueden ser utilizados como aceites combustibles.

La figura 13 muestra el diagrama de flujo del proceso. Ga-  
solinas de destilación primaria o una fracción de nafta se car-  
ga a un horno donde el tiempo de reacción, la presión y la tem-  
peratura de descarga se controlan para obtener el producto de-  
seado. El efluente del horno pasa a través de una válvula de -  
control para reducir la presión, después se combina con una co-  
rriente de reflujo y pasa a través de otra válvula de control  
donde se reduce la temperatura para minimizar la coquización.  
A la temperatura y presión conveniente entra a una combinación  
fraccionador-cámara de flasheo donde el gas y la gasolina son  
tomados como productos superiores y la pequeña cantidad de fon-  
dos producidos son eliminados por la parte inferior del tanque.  
Una corriente intermedia (nafta craqueada) sale de esta colum-  
na y se utiliza como corriente de recirculación que enfría al  
efluente del horno.

Los productos superiores del fraccionador son enfriados y  
condensados, la gasolina no estabilizada se envía a un estabi-  
lizador donde se obtiene la presión de vapor deseada. Si se de-  
sea una polimerización de los gases obtenidos es necesario em-  
plear un absorbedor para limpiar los gases y tener una máxima  
recuperación de las olefinas polimerizables. Los fondos del --  
fraccionador-cámara de flasheo son enviados a un separador de  
residuos, los materiales ligeros superiores eliminados del ré-  
siduo en este punto se condensan y se regresan a la columna de  
fraccionación, los residuos de este punto se mandan a almacena-  
miento para distribuciones posteriores como aceites combusti-  
bles. Las propiedades del residuo son reguladas por un control  
apropiado del reflujo en el separador.



### 3).- ALQUILACION TERMICA.

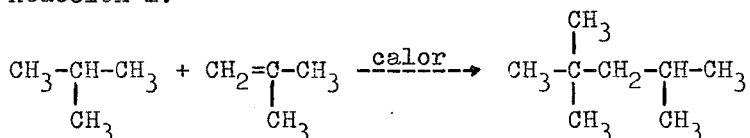
La alquilación es un proceso de considerable importancia tecnológica y puede representarse como la adición de un alcano al doble enlace de una olefina, si bien, generalmente, se describe al contrario como la alquilación de un alcano con una olefina.

La alquilación de isobutano con isobuteno (reacción 1) produce iso-octano, lo que permite obtener este importante hidrocarburo a partir de la fracción C<sub>4</sub> de gasolinas de cracking que contiene ambos componentes.

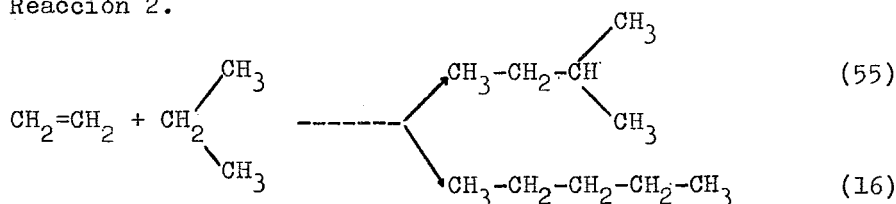
La reacción de alquilación no se halla limitada a isoparafinas u olefinas de alguna estructura especial, así, el propano se alquila con etileno (reacción 2) obteniéndose pentano e isopentano.

En la alquilación del isobutano con propileno (reacción 3) se forman tres productos, el 2,2-dimetil pentano, el 2-metil hexano y el 2,2,3-trimetil butano llamado triptano. Este último hidrocarburo tiene un índice de octano particularmente elevado, superior a 100.

Reacción 1.

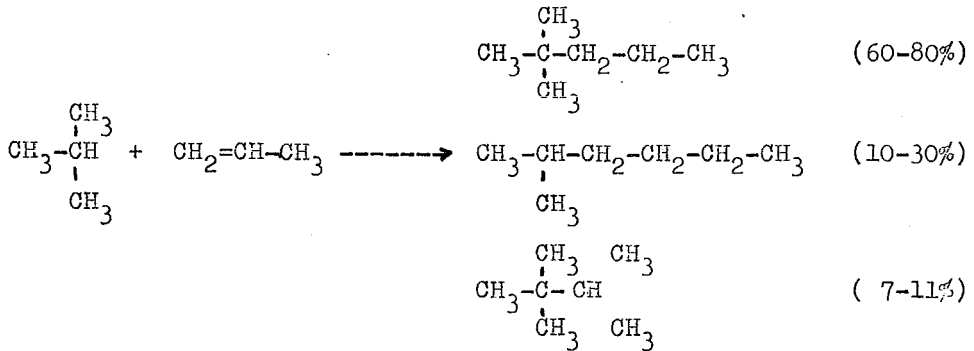


Reacción 2.





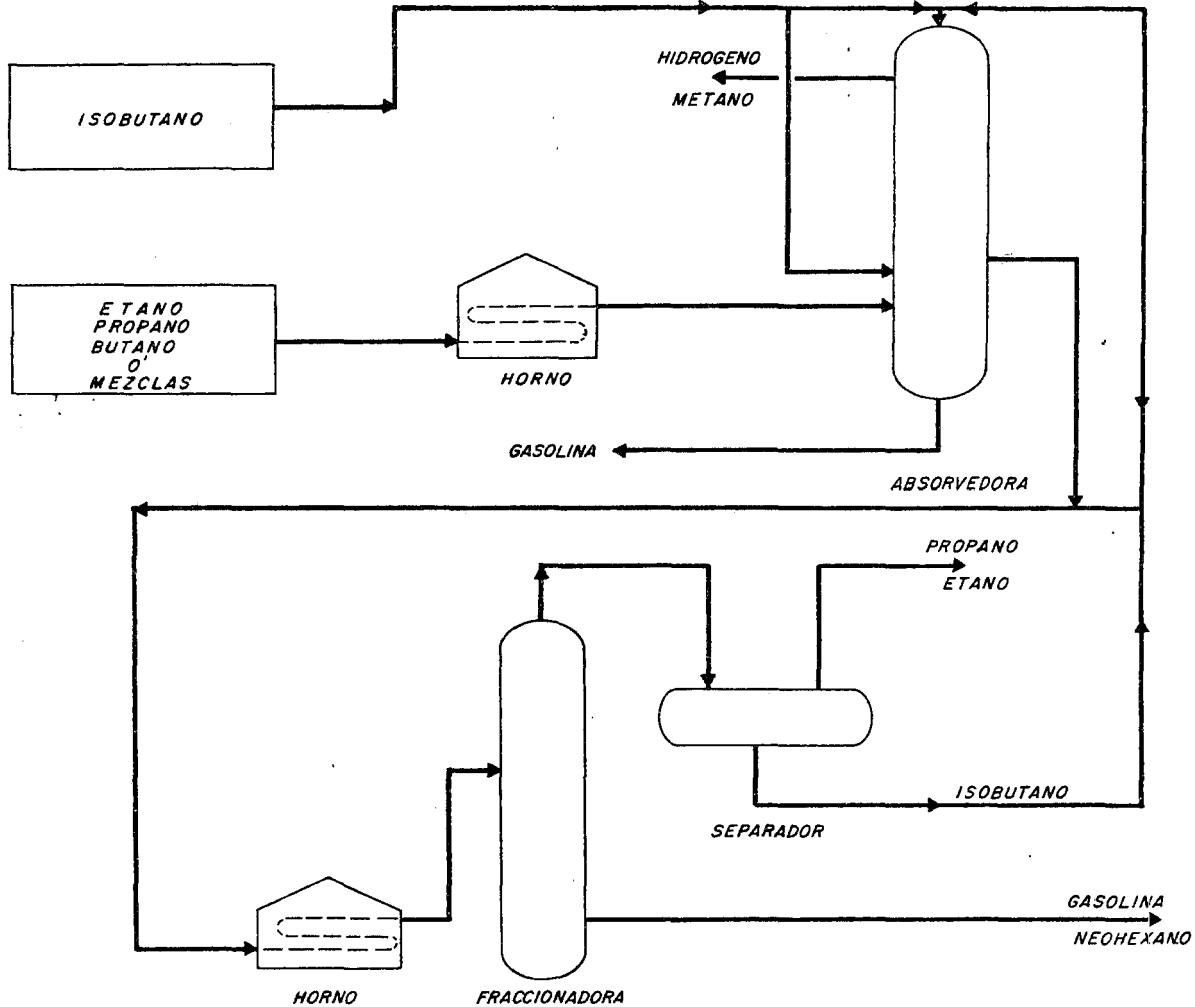
Reacción 3.



La figura 14 muestra el diagrama de flujo de un proceso de alquilación térmica. En este proceso la olefina es etileno y la parafina isobutano. A un horno de cracking térmico se alimenta una mezcla que contiene etano, propano y butanos, este horno opera a 1425°F y 25-50 psi, el efluente del horno contiene etileno, metano, hidrógeno y una pequeña cantidad de gasolina, se comprime y se envía a un absorbedor alimentado con isobutano, de donde por la parte superior se separan el hidrógeno y el metano, por la parte inferior se separa la gasolina y por la parte intermedia se obtiene una corriente de etileno-isobutano.

La corriente de etileno-isobutano se mezcla con una corriente de isobutano, para formar una sola corriente que se bombea a un horno de alquilación que opera en un rango de 920 a 960°F y 4500 psi. El efluente del horno de alquilación pasa a una torre de fraccionación de donde por la parte superior sale una corriente de ligeros que se envía a un separador, del cual por la parte inferior se obtiene isobutano que se recircula al horno de alquilación y por la parte superior se obtiene una mezcla propano-etano que se recircula al horno de cracking térmico. Por la parte inferior de la torre de fraccionación se obtiene neohexano crudo para gasolinas.

Este proceso ha sido completamente desplazado por el proceso de alquilación catalítica. En la sección de refinación catalítica se tratará más ampliamente el proceso de alquilación.

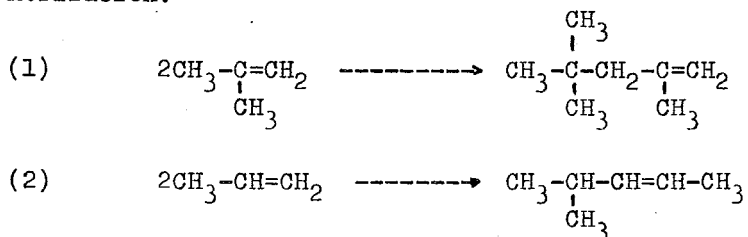


#### 4).- POLIMERIZACION TERMICA.

La polimerización térmica es el proceso mediante el cual se convierten hidrocarburos gaseosos, obtenidos en el cracking térmico, en hidrocarburos líquidos aprovechables para utilizarse como combustibles para motores de automóvil y de aviación -- con alto número de octano. Los gases e hidrocarburos líquidos -- altamente volátiles que se polimerizan para formar fracciones -- pesadas deben de ser insaturados.

El cracking térmico en fase vapor produce considerables -- cantidades de hidrocarburos gaseosos insaturados, por lo que, -- las unidades de polimerización frecuentemente se operan en conjunto con este tipo de cracking.

Las siguientes reacciones son típicas del proceso de polimerización:



En la reacción (1) el isobuteno produce su dímero, el iso-octeno, constituido fundamentalmente por el isómero 2,4,4-trimetil penteno-1, pero acompañado de un 20% del isómero 2,4,4-trimetil penteno-2, ambos isómeros al hidrogenarse producen iso octano que es uno de los principales constituyentes de las gasolinas.

En la reacción (2) el propeno produce su dímero, el 2-iso-hexeno que es un constituyente valioso de las gasolinas.

Debido a las altas temperaturas requeridas para polimerizar hidrocarburos gaseosos insaturados ocurren otras reacciones en gran extensión. Entonces, las gasolinas obtenidas por polimerización térmica, en adición a los polímeros olefínicos, contienen moléculas nafténicas, aromáticas y parafínicas. Algunos de los naftenos, los cuales son formados por ciclización de moléculas polímeras, son fácilmente deshidrogenados para formar los --

correspondientes aromáticos. Los aromáticos pueden ser producidos también por una combinación de ciclización y deshidrogenación de olefinas monómeras. El hidrógeno producido en las reacciones de aromatización se utiliza para hidrogenar olefinas polimerizadas obteniéndose las parafinas correspondientes.

Ajustando las condiciones del proceso, un cierto tipo de reacción puede ser favorecido. Altas presiones favorecen la reacción de polimerización, bajas presiones y altas temperaturas favorecen la reacción de hidrogenación. Entonces la reacción de deshidrogenación es químicamente el paso más difícil en la secuencia de aromatización, o sea que las condiciones que favorecen la deshidrogenación favorecen la aromatización.

Un proceso diseñado para producir gasolinas olefínicas opera en un rango de 950 a 1100 °F y presiones superiores a 1000 lb. En cambio un proceso para producir aromáticos a partir de la misma carga de alimentación emplea un rango de temperatura de 1200 a 1300 °F y presiones tan bajas como 100 lb.

Debido a las altas temperaturas empleadas en el proceso de polimerización, las parafinas siempre presentes en la carga de alimentación sufren reacciones de pirólisis formándose, por rompimiento y deshidrogenación, olefinas polimerizables. Por recirculación continua de gases parafínicos sin reaccionar pueden obtenerse buenos rendimientos de olefinas a partir del total de parafinas presentes en la alimentación. Dos de las parafinas, metano y etano, presentes en la alimentación no sufren reacciones pirolíticas a las condiciones de procesos comerciales por lo que deben ser eliminadas de la carga de recirculación.

Durante las reacciones de aromatización se favorece la formación de alquitran debido a las altas temperaturas empleadas para hacer efectivo el cracking de las parafinas, así como por el amplio tiempo requerido para la polimerización. Por esta razón la formación de alquitran es un problema principal en el diseño y operación de procesos en los cuales se llevan a cabo el cracking y la polimerización simultáneamente. Si la conversión por paso es muy baja (o sea que hay una alta relación de recirculación en operaciones comerciales) la formación de alquitran

puede ser parada antes de que se formen grandes moléculas.

Utilizando procesos de dos etapas se controlan las reacciones de polimerización térmica, especialmente aquellas que involucran la formación de alquitranes. Una carga parafínica se somete primero durante poco tiempo a una etapa de pirólisis, a altas temperaturas y, bajas presiones; después se somete a una etapa de polimerización a altas presiones y bajas temperaturas. Si la alimentación contiene olefinas, éstas deben ser separadas de la carga ya que si entran a la etapa de cracking forman alquitran, por lo que deben ser mandadas a la etapa de polimerización sin pasar por la etapa de cracking.

El equipo usado para la polimerización térmica es similar al empleado en instalaciones convencionales de cracking, cuando se emplean condiciones severas aumentan los costos iniciales de las plantas de polimerización.

La figura 15 muestra el diagrama de flujo de una unidad de polimerización térmica. La alimentación está formada por una mezcla líquida de propano-butano a la cual se junta una corriente de recirculación. La carga pasa consecutivamente a través de: horno, torre de flasheo (1), estabilizador, absorbedor, torre de flasheo (2), columna de separación y columna de separación de alquitran.

En el horno se forman las olefinas y los polímeros correspondientes, metano y etano, una cierta cantidad de alquitran y además queda propano-butano que no reaccionó. El efluente del horno se carga a la torre de flasheo (1) de donde por la parte inferior se separa la gasolina polimerizada no estabilizada junto con el alquitran formado durante la pirólisis. La gasolina y el alquitran se mandan a un estabilizador en donde la gasolina adquiere la presión de vapor deseada. Por la parte inferior del estabilizador sale una mezcla de gasolina polimerizada estable y alquitran que se envía a la columna separadora de alquitran, de donde por la parte superior se obtiene la gasolina y por la parte inferior el alquitran.



## CAPITULO V

### REFINACION CATALITICA

La refinación catalítica aumentó la importancia del petróleo como materia prima para fabricar productos químicos. El aumento de la producción de hidrocarburos individuales a partir del petróleo por reacciones químicas definidas, claras y específicas, agrandó el campo de utilidad del petróleo y al mismo tiempo cambió los métodos generales de procesamiento.

Los hidrocarburos más importantes para la conversión a productos químicos han sido los de bajo peso molecular, menor al de los octanos, principalmente porque tienen puntos de ebullición dentro del rango de ebullición de la gasolina, tienen relativamente pocos isómeros y tienen gran demanda de sus derivados.

El empleo de catalizadores para aumentar las velocidades de reacción hizo posible la aplicación comercial de la refinación catalítica.

Los procesos catalíticos usados en la industria de refinación del petróleo son:

- 1).- Cracking catalítico.
- 2).- Hidrogenación catalítica.
- 3).- Hidrodesulfuración catalítica.
- 4).- Reformado catalítico.
- 5).- Isomerización catalítica.
- 6).- Alquilación catalítica.
- 7).- Polimerización catalítica.
- 8).- Deshidrogenación catalítica.

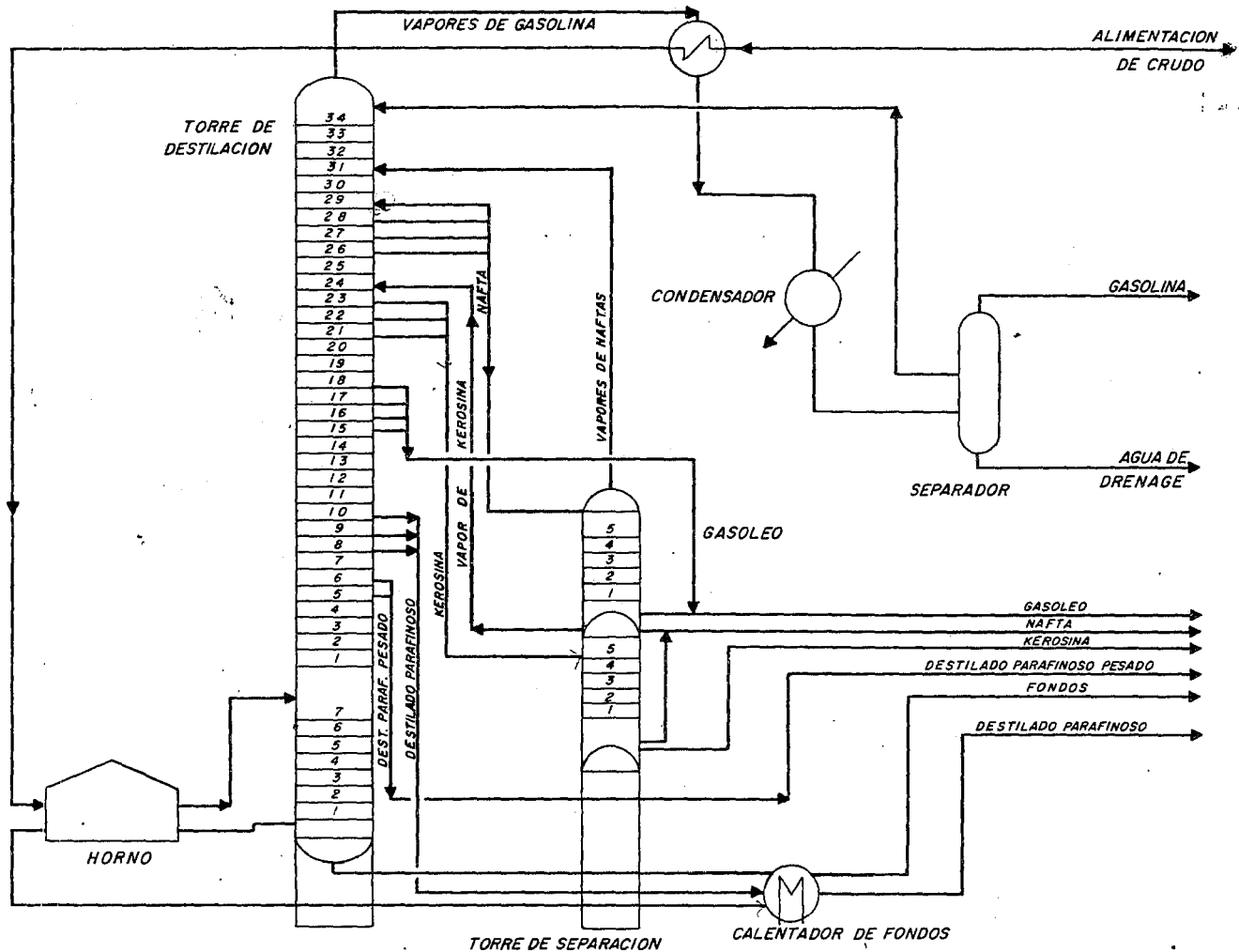
La tabla 4 muestra un resumen de los procesos catalíticos mencionados. Esta tabla muestra procesos generales, con condiciones de operación también generales, no menciona procesos específicos ni las diferentes condiciones de operación de los mismos.

Después de la tabla general aparece una descripción detallada de cada uno de estos procesos.

Proceso	Catalizador	Alimentación	Productos	Temperatura de reacción, °F	Presión de reacción, psig	Tipo de reacción
Cracking	Arcilla	Gas oil y fuel oil	Gasolina, gas y fuel oil	875 a 975	10	Disociación o división de moléculas
Reformado	Platino impregnado de alúmina; Molibdeno sobre Alúmina; Arcilla; Cromo-Alúmina; Cobalto-Molibdato	Gasolinas Naftas	Gasolinas de alto octano; Aromáticos	850 a 1000	200 a 700	Deshidrogenación; Deshidroisomerización; Isomerización; Hidrocracking; Deshidrociclización
Polimerización	Acido Fosfórico granular	Butileno (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	Octeno (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> )	300 a 350	600 a 900	Unión de moléculas idénticas
Alquilación	Acido Sulfúrico lfouido; Acido Fluorhídrico	Butileno e isobutano (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) y (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Alquilato (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	32 a 50	30 a 60	Unión de olefinas con parafinas
Isomerización	Aluminio granular; Acido Clorhídrico gaseoso y seco; Cloruros anhidros	Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Isobutano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	175 a 200	240 a 260	Rearreglo de la estructura molecular sin cambio en el número de átomos
Deshidrogenación	Cromo-Alúmina	Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	Butadieno e Hidrógeno; Butileno	1050 a 1150	Atmosférica o menor	Eliminación de moléculas de hidrógeno
Hidrogenación	Tipo metálico	Iso-octeno (C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> ) e Hidrógeno	Isooctano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	460 a 800	100 a 2000	Adición de moléculas de hidrógeno
Hidrotratamiento	Cobalto-Molibdeno sobre Alúmina	Gasolina de destilados pesados	Fracciones tratadas	400 a 850	70 a 800	Hidrogenación moderada; eliminación de S, N, O, y de compuestos metálicos
Desulfurización	Arcilla	Destilados ligeros	Destilados ligeros tratados	550 a 850	50	Eliminación de azufre

Tabla 4





FACULTAD DE QUIMICA | UNAM  
 FIG. 5 UNIDAD DE DESTILACION DE CRUDO PARAFINOSO

## 1).- CRACKING CATALITICO.

El cracking catalítico es en realidad un cracking térmico en presencia de un catalizador gracias al cual se disminuye la temperatura de operación y se aumenta la velocidad de reacción.

Al aumentar el grado de compresión en los motores de gasolina se hicieron necesarios combustibles con mejores características antidetonantes, mayor índice de octano y superior susceptibilidad al plomo. Se ha comprobado que partiendo de la misma materia prima, el cracking en presencia de catalizadores produce gasolinas con mayor índice de octano que el cracking térmico.

El cracking catalítico ha reemplazado casi completamente al cracking térmico como un medio para fabricar más combustible para motor a partir de fracciones de petróleo crudo.

El primer proceso de cracking catalítico fué el proceso -- Houdry, con lechos fijos, que estuvo de moda durante algunos años. Los dos tipos de unidades de cracking catalítico empleadas en la actualidad son las de lecho móvil y las de lecho fluido.

Las reacciones que tienen lugar durante el cracking catalítico son:

- . Roturas de enlace.
- . Isomerización.
- . Alquilación.
- . Deshidrogenación.
- . Aromatización.

En el cracking catalítico los catalizadores empleados pueden ser de dos tipos, naturales y sintéticos. El catalizador natural está formado por sílice y alúmina, con pequeñas cantidades de otras sustancias. Los catalizadores sintéticos se obtienen a partir de sustancias puras con especificaciones muy rígidas. La elección del catalizador entre naturales y sintéticos depende de tres factores; rendimiento, calidad y economía.

Los catalizadores naturales son baratos, pero contienen -- trazas de materiales pesados (cobre, níquel, vanadio) lo cual -- hace disminuir su actividad. Los catalizadores sintéticos son -- caros, pero están substancialmente libres de compuestos metáli-

cos indeseables y tienen alta actividad catalítica. Los catalizadores naturales producen más gasolina y menos gas que los catalizadores sintéticos, pero ésta es más olefínica y menos aromática que la producida por catalizadores sintéticos a las mismas condiciones. Los catalizadores sintéticos producen gasolinas de alto número de octano mientras que los catalizadores naturales producen gasolinas de número de octano medio. Los catalizadores tanto naturales como sintéticos, pueden estar en forma de pastillas de 3 a 4 mm para procesos de lecho fijo y móvil, o en forma de mallas de polvo muy fino de 2 a 400 micras para proceso de lecho fluido.

Las variables de proceso y sus efectos sobre la conversión son las siguientes:

. Temperatura.- Un aumento en la temperatura aumenta la conversión. Las temperaturas usuales están en el rango de 600 a 1100<sup>o</sup>F.

. Presión.- Un aumento en la presión del sistema aumenta la conversión. Las presiones usuales están en el rango de una atmósfera a 100 psig.

. Velocidad.- Al disminuir la velocidad se aumenta la conversión. Las velocidades usuales están en el rango de 0.1 a 10 peso de crudo por peso de catalizador por hora.

. Tiempo de residencia.- Una disminución en el tiempo de residencia aumenta la conversión. El tiempo de residencia puede ser tan corto como 1 minuto o tan largo como varias horas.

En el proceso fluido también se usa el concepto de relación catalizador-crudo el cual se define como la relación del peso de catalizador que entra al reactor por hora por el peso de crudo cargado por hora.

A continuación se describen los diferentes tipos de proceso de cracking catalítico ( cracking catalítico en lecho fijo, en lecho móvil y en lecho fluido).

Proceso de cracking catalítico en lecho fijo.

Como ya se mencionó anteriormente el primer proceso de cracking catalítico fué el proceso Houdry de lecho fijo y se utilizó con éxito durante varios años pero en la actualidad está en desuso. En este proceso el catalizador estaba constituido por una mezcla de sílice y alúmina en proporción de 4 : 1, a la que se le añadía un 1% de óxido de manganeso. El costo de catalizador original para una fábrica con capacidad de 15000 barriles diarios fué calculado en unos 35000 dólares. Con el uso la actividad del catalizador disminuye como resultado del carbón que se deposita; pero se regenera por oxidación.

En comparación con el cracking térmico, las condiciones son relativamente suaves ( $500^{\circ}$ , 2 atmósferas) y la formación de gas sólo representa de un 4 a un 7% en peso. El efecto principal del catalizador se ejerce sobre las olefinas formadas durante el cracking, pues la gasolina Houdry contenía una mínima proporción de compuestos etilénicos, los cuales son capaces de isomerizarse, de polimerizarse, y de condensarse. El índice de octano de la gasolina (alrededor de 80) se atribuye a las parafinas ramificadas y a los hidrocarburos aromáticos que se forman a partir de las olefinas. La gasolina Houdry era bastante estable con un contenido de azufre de 0.2%. El rendimiento de productos líquidos por paso de la carga era más alto que el obtenido por cracking térmico: 40-50% en volumen de gasolina, y 50-55% de gasóleo. Sin embargo el rendimiento total era menor, porque la fracción de gasóleo no se podía volver a tratar en condiciones económicas. Este gasóleo inservible como materia prima para otros procesos de cracking catalítico se utilizaba como combustible de calderas o, también, se sometía a un cracking térmico a temperaturas elevadas.

El inconveniente más grave que tuvo el proceso Houdry consistió en la discontinuidad impuesta por la necesidad de regenerar el catalizador. En los procesos de lecho móvil y lecho fluido este inconveniente no se presenta debido a que el cracking y la regeneración se llevan a cabo simultáneamente, pero en distintas partes del sistema.

### Proceso de cracking catalítico en lecho móvil.

El primer propósito de este proceso, así como el de los -- otros procesos de cracking, es romper los hidrocarburos de cadenas largas y altos pesos moleculares en moléculas más deseables con rango de ebullición de gasolina.

En la figura 16 está esquematizado un diagrama de flujo para una unidad catalítica de lecho móvil. Este tipo de unidades procesan aproximadamente un millón de barriles por día en el -- mundo. El gran desarrollo de este tipo de proceso puede ser atribuido a:

- . Su alta eficiencia catalítica, que provoca altas relaciones gasolina-gas y gasolina-coque además de una alta recuperación de líquido.

- . Sus bajos costos de instalación y de operación ya sea para pequeñas o grandes refinerías.

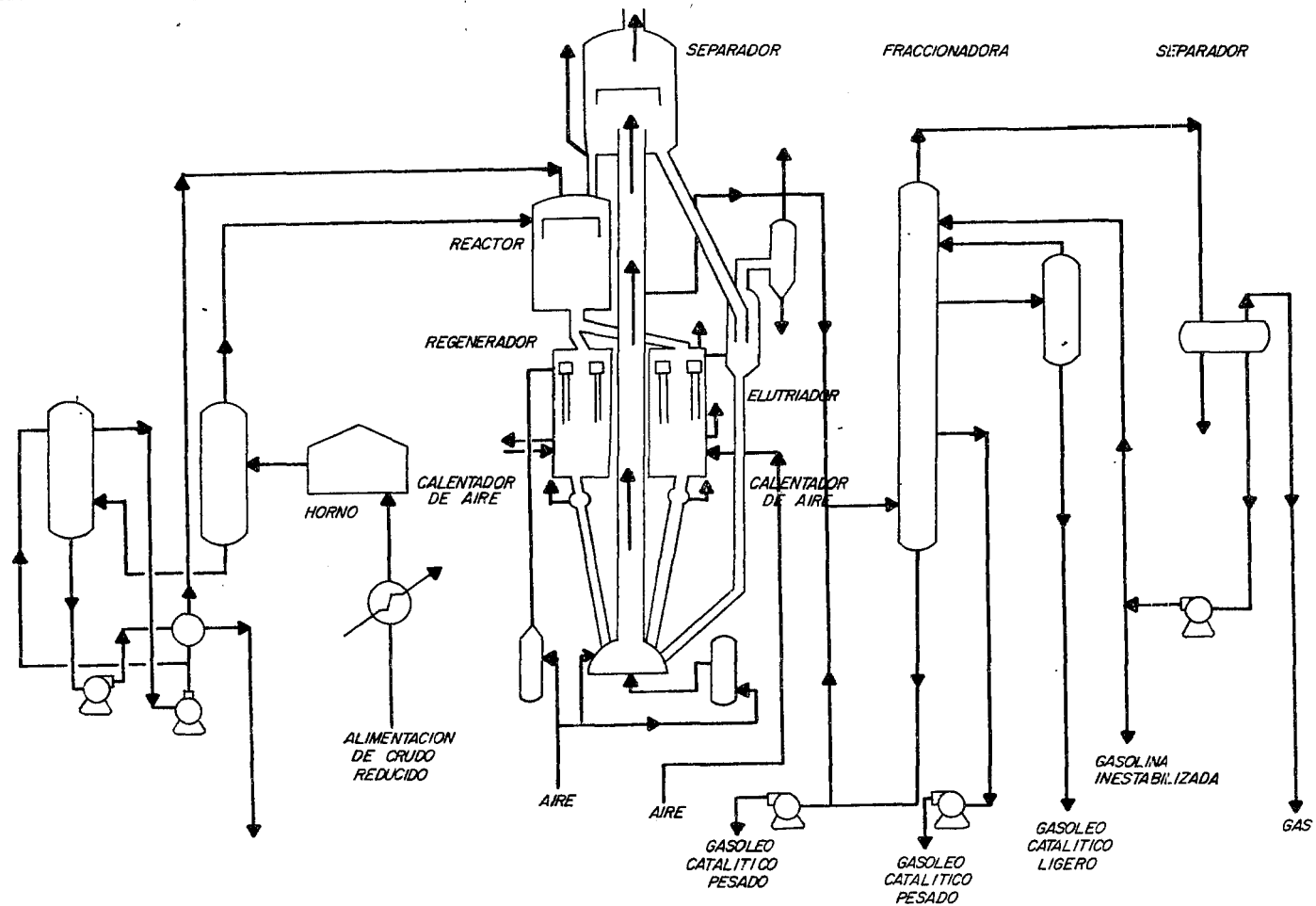
- . El desarrollo de unidades tipo paquete disponibles para pequeñas refinerías para que den costos por barril igual a las grandes refinerías.

Este tipo de unidades procesan gasóleos provenientes de -- una gran variedad de crudos, pueden ser gasóleos ligeros o pesados, pero los más comunes son las fracciones de gasóleo entre kerosina o aceite combustible ligero y asfalto. Las pequeñas -- unidades tienen reactores con rangos de capacidad entre 1600 y 11000 barriles por día y un horno de carbón con rango de capacidad entre 1100 y 5000 libras por hora. Las grandes unidades son capaces de procesar 50000 barriles por día.

La carga del reactor es calentada y flasheada a un separador de arcilla. Los vapores sobrecalentados salen del separador de arcilla y fluyen hacia el reactor, los fondos del separador son alimentados a una pequeña torre de vacío para recuperar el gasóleo pesado y alimentarlo al reactor. En el reactor circulan juntamente el catalizador y el petróleo. Los vapores producidos en el reactor pasan al fraccionador, y el catalizador fluye a --

través de una zona de purga, fuera del reactor y en el regenerador. Por la acción de una corriente de aire que circula a contracorriente con el catalizador, se quema el carbón depositado sobre éste, pasando a continuación a la zona de enfriamiento, a fin de ajustar la temperatura. De aquí el catalizador se envía al depósito elevador de donde es arrastrado por una corriente de aire a baja presión que lo eleva hasta el separador. Del separador el catalizador baja por gravedad al reactor en donde se pone en contacto con la alimentación y así se repite el ciclo.

Los vapores provenientes del reactor entran a la columna de fraccionación de donde se obtienen los siguientes cortes; como producto de domo se obtiene una mezcla de gas y gasolina en fase vapor la cual es enfriada y mandada a un separador de donde se obtiene gas saturado y gasolina catalítica. El siguiente corte es gasóleo ligero que pasa a un separador para eliminar las trazas de gasolina que se envían por recirculación a la torre de fraccionación. El siguiente corte es de gasóleo intermedio y como producto de fondo se obtiene gasóleo pesado.



FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
FIG. 16	UNIDAD CATALITICA DE LECHO MOVIL	

### Proceso de cracking catalítico en lecho fluido.

En este proceso, una corriente de vapores de petróleo previamente calentada recoge y arrastra consigo al catalizador finamente pulverizado y pasa al reactor en donde el catalizador y los vapores entran en contacto íntimo, produciéndose el cracking de las moléculas del petróleo.

Se dice que el catalizador está fluidizado, porque la mezcla de polvo y vapores en muchos aspectos se comporta como si fuera un fluido único. La densidad del fluido se puede variar modificando la relación polvo catalítico-vapor. Los vapores de los compuestos pasan a un ciclón interno en donde se separa la mayor parte del polvo, que vuelve al reactor, los vapores entran a un fraccionador, en donde se separa el gasóleo pesado, el gasóleo ligero y la gasolina o nafta; los gases pasan a través de un refrigerante y de un sistema de recuperación.

El catalizador después de un tiempo se desactiva por lo que debe de ser reactivado. Con este fin, se extrae continuamente del reactor una porción del catalizador fluidizado y se envía a un separador de catalizador agotado, en donde se separan los vapores que acompañan al catalizador (los cuales vuelven al reactor), el catalizador es entonces arrastrado por una corriente de aire hasta el interior del regenerador. En el regenerador el carbón depositado sobre el catalizador es quemado con una corriente de aire, los gases del regenerador atraviesan un ciclón interno separándose el polvo que contienen, a continuación pasan a un intercambiador donde se aprovecha su calor para producir vapor, finalmente se mandan a un precipitador electrostático para separar las últimas trazas de polvo. El catalizador recuperado, ya limpio, regresa al regenerador y junto con el catalizador recién preparado vuelve al reactor a una temperatura de 600°C. Trabajando así, al encontrarse el catalizador con la carga que alimenta al reactor se logra la vaporización instantánea de la carga. El catalizador y los vapores se ven forzados a recorrer la tubería de alimentación del reactor a causa de la velocidad de los vapores entrantes y por la presión del fluido en el regenerador, penetran al reactor por su punto más bajo levan



tando continuamente el lecho fluidizado. En el reactor se mantiene la temperatura entre 480 y 510°C, el calor que consume la reacción de cracking es aportado por el regenerador mediante el polvo catalítico. De esta forma, puede considerarse al catalizador como un agente transmisor de calor.

Las grandes unidades se construyen para tratar unos 15900 metros cúbicos diarios y las pequeñas unidades se construyen para tratar unos 525 metros cúbicos diarios. En las unidades grandes hay unos cuantos cientos de toneladas de catalizador en circulación. En la tabla 5 se comparan las condiciones de operación de los procesos en lecho móvil y en lecho fluido.

Condiciones de trabajo en el cracking catalítico		
	Fluido	Móvil
Temperatura del reactor, °C	465-537	445-520
Presión del reactor, kg/cm <sup>2</sup>	0.7-1.4	0.35-1.26
Velocidad de paso,	0.5-3	1-4
Relación en peso, cat/crudo	5-20	1.5-7
C en el cat. regenerado, % en peso	0.4-1.6	0.1-0.6
C en el cat. agotado, % en peso	0.5-2.6	1.2-3.1
Temperatura máxima regenerador, °C	621	732

Peso del producto alimentado por hr/peso cat. en el reactor

Tabla 5

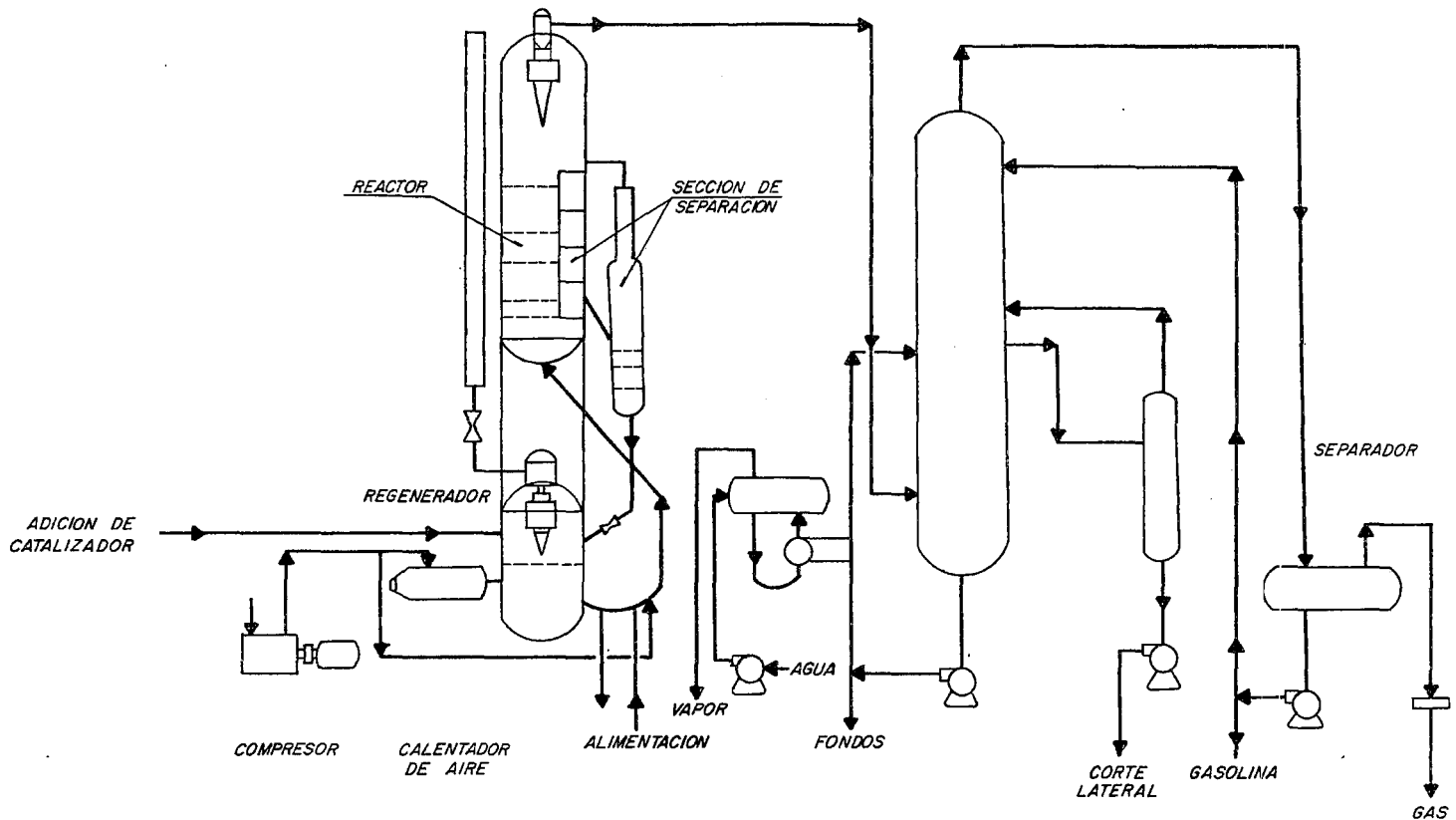
Proceso UOP de cracking catalítico en lecho fluido.

El proceso de cracking catalítico fluido es adaptable a las necesidades de grandes y pequeñas refinerías. Las unidades UOP tienen capacidades en el rango de 1400 a 35000 barriles por día. El proceso UOP es flexible para cargas y productos, puede craquear kerosinas, gasóleos ligeros o pesados y algunos tipos de crudo reducido. Puede ser operado para producir gasolina de aviación, gasolina de alto grado para motor o materia prima para la producción de químicos y hule sintético.

La figura 17 muestra el diagrama de flujo de una unidad de cracking catalítico en lecho fluido UOP. La alimentación líquida se carga en la base del reactor, el catalizador caliente proveniente del regenerador entra en el punto de inyección de la alimentación, suministrando al proceso el calor requerido y es transportado hacia arriba por los hidrocarburos vaporizados en el reactor. El catalizador agotado es continuamente retirado de la parte superior del reactor para mantener un nivel determinado en él. El catalizador retirado del reactor pasa entonces en forma descendente a través de la sección de separación dentro del regenerador. Tres zonas son disponibles para la separación, el catalizador separado en la zona media se inyecta a los fondos de los separadores internos y externos, el catalizador separado en la zona superior se pone en contacto con la masa de gas de chimenea de la combustión de coque y entonces el catalizador fluye hacia abajo a través del regenerador a contracorriente para suministrar aire a los fondos de regeneración, el catalizador separado en la zona inferior pasa al elevador del reactor a una velocidad controlada para mantener una temperatura constante en el regenerador. El gas de chimenea del regenerador es expulsado a la atmósfera a través de un separador de ciclón montado internamente en el cual se recupera el catalizador arrastrado por el gas de chimenea.

Los productos del reactor pasan a un fraccionador, también a través de un separador de ciclón montado internamente que recupera al catalizador y lo regresa al lecho catalítico.

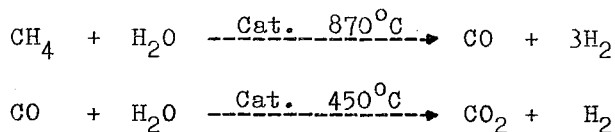
Como el regenerador está después del reactor es posible pasar aire a contracorriente para regenerar al catalizador. Con el flujo a contracorriente y la reja de platos de la plataforma del regenerador el contenido de oxígeno de los gases salientes puede ser reducido hasta un rango de 0.5-1.0%.



FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
FIG. 17	PROCESO UOP DE CRACKING CATALITICO	

## 2).- HIDROGENACION CATALITICA

Fracciones de petróleo de alto punto de ebullición son transformadas en gasolina por hidrogenación. Las grandes moléculas de hidrocarburos sufren primeramente una escisión pirolítica y, después, se saturan con hidrógeno los fragmentos resultantes. Como el petróleo contiene azufre, que intoxica los catalizadores usuales de hidrogenación, es necesario emplear catalizadores especialmente resistentes a los compuestos de azufre. Se obtienen semejantes catalizadores a base de metales del cuarto grupo del sistema periódico: estaño, plomo, titanio, molibdeno y germanio. Por lo general, el hidrógeno se genera a partir de metano mediante un proceso en dos fases:



Por este procedimiento de hidrogenación a temperaturas elevadas, los aceites de petróleo de alto punto de ebullición son transformados en gasolinas de elevado octanaje (índices de 75-90). Los mejores resultados se logran con catalizadores selectivos que no permiten la hidrogenación de los valiosos hidrocarburos aromáticos formados.

La hidrogenación a temperaturas elevadas es una hidrogenación destructora del carbono y ocasiona pérdidas de compuestos valiosos, si la selectividad de los catalizadores empleados no es suficientemente alta, por lo que, se han desarrollado otros procesos de hidrogenación no destructora a temperaturas bajas (hidrorrefinación, hidrocracking, hidrot ratamiento). Gracias a estos procesos las olefinas se transforman en parafinas más estables disminuyendo considerablemente el contenido en azufre y en nitrógeno, con lo cual aumenta la susceptibilidad a los antidetonantes.

La descripción de los procesos de hidrogenación a temperaturas bajas es dada a continuación:

## Hidrorrefinación.

Para refinar gasolinas de destilación directa o gasolinas de cracking se emplea una hidrogenación a temperaturas bajas, - este proceso es llamado hidrorrefinación.

Las gasolinas provenientes de cracking contienen aromáticos, olefinas y además una gran variedad de compuestos altamente insaturados. Por lo tanto, los cortes de cracking son impropios para cargas de alimentación de combustibles de motor, por lo que es necesario estabilizarlos por medio de la hidrorrefinación, para dar componentes mezclados de gasolina de alto octano y/o cortes de  $C_6$  a  $C_8$  para extacción de aromáticos de alta pureza.

La hidrorrefinación de estos cortes de cracking tiene las siguientes ventajas: elimina la mayor parte de los acetilenos, aromáticos alquílicos y compuestos difíciles similares; los convierte en olefinas deseadas y en aromáticos también deseados; - aumenta los rendimientos totales.

La hidrorrefinación tiene las siguientes características:

. Temperatura ambiente o moderada.- A bajas temperaturas se evita la polimerización de las resinas contenidas en la alimentación. Si la hidrogenación puede ser hecha a alta temperatura es recomendable que la alimentación entre al reactor a  $50^{\circ}C$  y aumente su temperatura conforme va pasando a través del reactor hasta que alcance la temperatura deseada a la salida.

. Reactor tubular.- Usar reactores tubulares es de gran ayuda para disipar el calor de reacción. En algunos casos es conveniente recircular parte del producto hidrogenado, enfriado previamente abajo de la temperatura de salida del reactor, para facilitar el control de temperatura.

. Fase líquida.- La fase líquida es conveniente porque se facilita el mezclado con el hidrógeno, se facilita el contacto de la mezcla con la pared fría del reactor, el tiempo de residencia es corto y se alcanza una buena distribución de la mezcla lo cual es importante para obtener una buena selectividad.

. Hidrógeno estático.- No es necesaria la recirculación de

hidrógeno. El hidrógeno se añade al reactor como es requerido - por la reacción química más un 10 ó 20% de exceso. La presión - del reactor es cuidadosamente regulada para obtener el grado de seado de eliminación de compuestos insaturados. Exceso en la -- presión del hidrógeno debe ser evitado.

. Agua libre en la alimentación.- La alimentación del reac- tor no debe contener gotas de agua libres. Si la alimentación - contiene gotas de agua libres debe ser enfriada abajo de la tem- peratura de entrada al reactor para que por aglutinamiento és-- tas sean eliminadas. Si el agua está disuelta no afecta.

. Polímeros y sales libres en la alimentación.- La aliment- tación no debe de contener polímeros ni materiales inorgánicos.

Por lo descrito es necesario que el catalizador sea de muy alta calidad y presente las siguientes características:

. Muy activo.- El catalizador debe ser muy activo para hidrogenar a bajas temperaturas y a altas velocidades.

. Alta selectividad.- El catalizador debe ser altamente se- lectivo para hidrogenar solamente los compuestos altamente insa- turados y no los poco insaturados.

. No polimerizar.- El catalizador y su soporte deberán ser materiales que no catalicen la polimerización de compuestos al- tamente insaturados.

. Mecánicamente fuerte.- El catalizador debe de ser rígido, no abrasivo, para resistir las fuerzas mecánicas del líquido.

. Larga vida.- El catalizador debe tener larga vida y ser fácilmente regenerable sin disminuir su actividad.

En base a lo anterior se han desarrollado tres catalizado- res para el proceso de hidrorrefinación de gasolinas provenien- tes de cracking. Cada uno de ellos tiene una buena selectividad promoviendo la hidrogenación de diolefinas y de alquenilaromáti- cos sin promoción de reacciones indeseables.

El LD-241 es del tipo-níquel y tiene una buena actividad y selectividad. Durante la hidrogenación las dobles ligaduras ---



tienden a posiciones internas disminuyendo la reactividad y el consumo de hidrógeno pero manteniendo el número de octano. Este catalizador tiene una buena estabilidad térmica, arriba de ---- 1020<sup>o</sup>F, puede resistir regeneraciones repetitivas y tiene una larga vida.

El LD-265 es del tipo-paladio y su característica principal es que sustituye sitios poco activos cuando se aumenta la capacidad de una unidad, bajando así el costo de la unidad de construcción.

El LD-155 es del tipo-níquel-tungsteno y es ventajosamente empleado cuando la alimentación contiene de 100 a 150 ppm de mercaptanos de azufre.

La figura 18 muestra el diagrama de flujo de la hidrorrefinación de gasolina. El proceso es llevado en fase líquida en la cámara de reactores bajo altas presiones parciales (170 psi).

Un reactor de doble lecho, más bien que uno de tipo tubular, es empleado. El compresor circula hidrógeno a alta velocidad. Las temperaturas son bajas por regulaciones del flujo de alimentación a través de un by pass sobre el efluente del intercambiador de calor en la entrada del primer lecho catalítico y por inyección de un líquido apagado entre los dos lechos.

Este sistema da excelente control de operación y minimiza el riesgo de escapes. Aunque un estabilizador está indicado en la lámina de flujo, puede ser eliminado si las especificaciones de goma del producto no son demasiado apretadas y así las gasolinas pueden ser llevadas directamente desde el cilindro del separador. El proceso puede operar bajo una variación de rango de temperatura (más o menos 55<sup>o</sup>F) en la entrada del reactor.

La tabla 6 muestra los resultados de la hidrorrefinación de gasolinas provenientes de diferentes condiciones de cracking, esta tabla muestra que:

. Por la hidrogenación el contenido de dienos se reduce a aproximadamente 1% en peso.

. El contenido de goma no cambia, lo cual muestra que durante la hidrogenación no ocurre la polimerización.

. En el producto hidrogenado el potencial de goma es igual al contenido de goma, lo cual muestra que las gasolinas hidrorrefinadas son perfectamente estables.

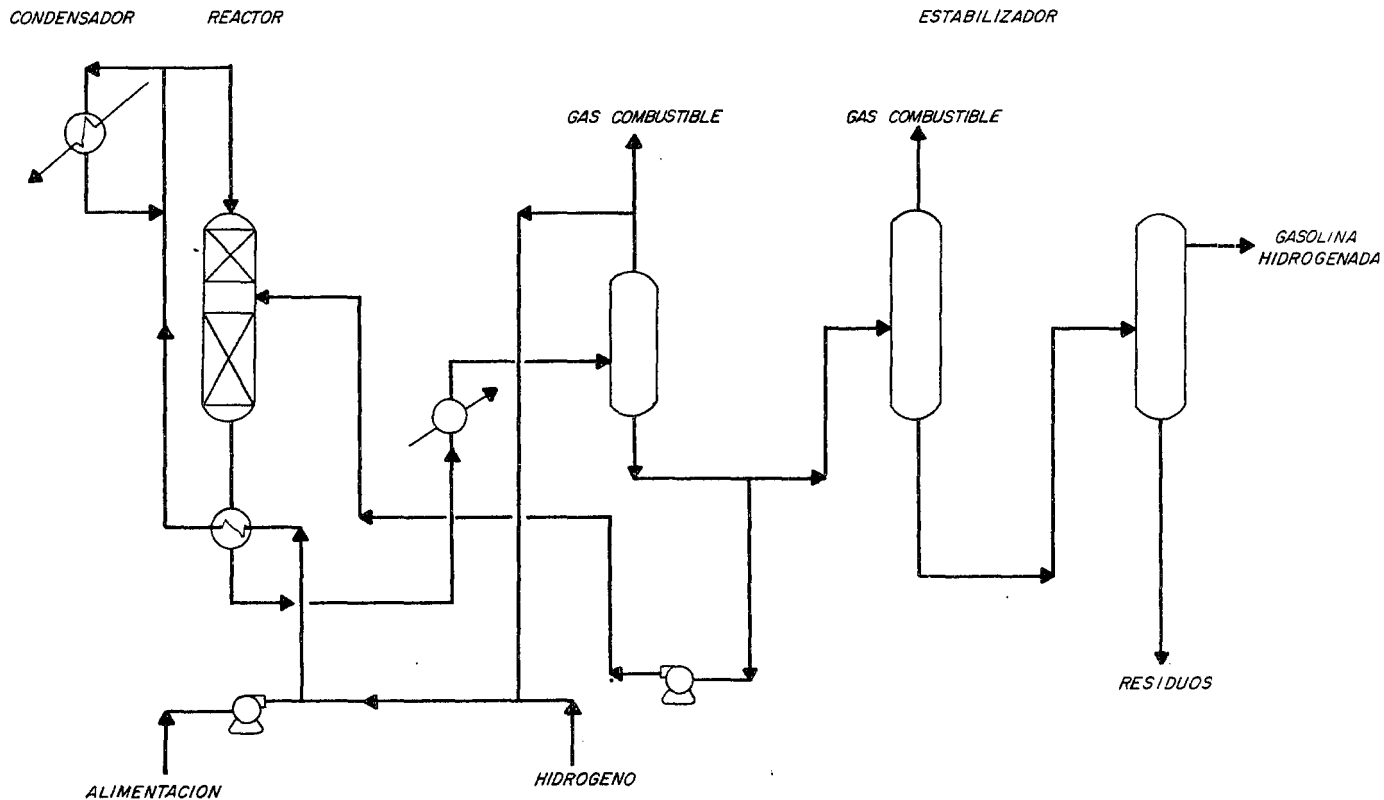
- . El número de octano es aumentado.
- . Los aromáticos no son hidrogenados.
- . El contenido de azufre no cambia.

Cuando la hidrorrefinación es llevada a cabo para recuperar aromáticos, dos catalizadores en serie son utilizados. El primero es uno de los ya descritos y el segundo es del tipo-cobalto-molibdeno. La figura 19 muestra el diagrama de flujo, está diseñado para un tratamiento en dos etapas sin gradiente de presiones entre ambas. Esto disminuye los caballos de potencia necesarios del compresor y los requerimientos de hidrógeno. En este arreglo se lleva a cabo el siguiente procedimiento: hidrogenación de diolefinas, destilación de las fracciones de aromáticos requeridos ( $C_6$ ,  $C_6-C_7$ ,  $C_6-C_8$ ) por hidrogenación en fase gas para eliminar mono olefinas y compuestos de azufre, y uso de los residuos de la refinación como componentes de gasolina para motor o como cargas de alimentación de unidades de pirólisis. El procedimiento anterior da las siguientes fracciones:

- . Cortes ligeros  $C_5$ , componente de gasolina para motor.
- . Cortes pesados  $C_8$ , componente de gasolina para motor.
- . Productos  $C_6-C_7$ , carga de alimentación para recuperación de aromáticos.
- . Refinados  $C_6-C_7$ , componentes de gasolina para motor.

Las fracciones de la hidrogenación de diolefinas son estables y son valiosos componentes de la gasolina para motor, estos refinados caen dentro del octanaje medio pero conducen a una buena susceptibilidad.

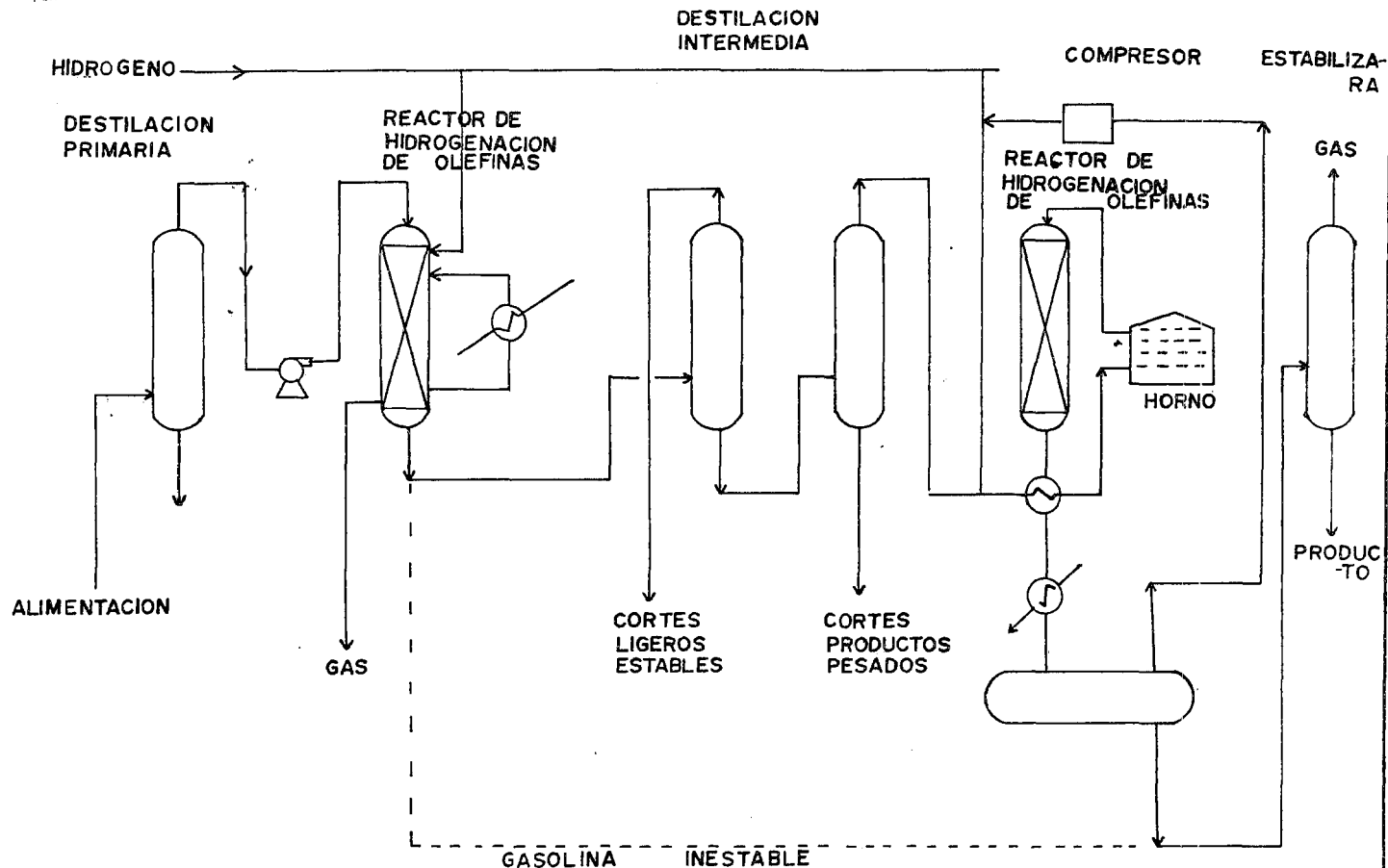




FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 18 HIDROREFINACION DE GASOLINA	
TOMAS BENITEZ CABALLERO	

Pirólisis de gasolinas de						
Propiedades	Cracking suave		Cracking severo		Pirólisis a alta temperatura (proceso HTP)	
	Alimentación	Producto hidrogenado	Alimentación	Producto hidrogenado	Alimentación	Producto hidrogenado
d <sub>20</sub>	0.765	0.761	0.820	0.816	0.865	0.863
Número de bromo (g/100g)	60.0	30.0	68.0	22.0	7.5	1.4
Contenido de dienos (% peso)	13.0	0.5	17.0	0.5	1.8	0.1
-acetilenos (% peso)	0.075	0.01	0.46	0.01	3.7	0.01
Rango de ebullición, °C						
Inicial	40.0	40.0	40.0	40.0	80.0	80.0
Final	190.0	190.0	175.0	175.0	135.0	135.0
Goma existente (mg/100cc)	2.0	2.0	1.0	1.0	3.0	3.0
Potencial de goma (mg/100cc)	2000.0	2.0	6000.0	2.0	1000.0	3.0
Período de inducción (min)	120.0	360.0	90.0	360.0	65.0	360.0
RON : claro	96.0	94.5	101.0	100.5	111.0	112.0
: + 0.04 % vol. TEL	100.0	101.0	102.0	104.0	.....	.....
MOP : claro	85.0	83.0	86.0	85.0	99.1	99.9
: + 0.04 % vol. TEL	85.0	86.2	87.0	89.0	100.9	101.7
No aromáticos (% peso)	35.0	35.4	28.0	27.5	3.8	3.9
Benceno (% peso)	21.0	21.0	40.0	40.0	48.6	48.5
Tolueno (% peso)	15.5	15.5	18.0	18.0	39.0	39.0
Estireno (% peso)	3.0	0.5	5.0	0.4	3.0	0.0
Azufre (ppm)	150.0	150.0	100.0	100.0	250.0	250.0

Tabla 6



FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
 FIG 19 - OBTENCION DE AROMATICOS POR HIDROGENACION  
 JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ

## Hydrocracking.

El hidrocracking es un eficiente proceso de hidrogenación a bajas temperaturas ( $240-425^{\circ}\text{C}$ ) y relativamente a altas presiones (100-2000 psig), es un proceso de gran flexibilidad dentro del cambio de las proporciones, caracteres y calidad de los productos. Es usado para convertir compuestos de bajo punto de ebullición o residuos en gasolinas de alto octano, turbosina y diesel, y también para producir cargas de alimentación para el reformado catalítico (tabla 7). Una comparación entre el hidrocracking y el cracking catalítico se muestra en la tabla 8.

El amplio rango de productos formados a partir del hidrocracking es el resultado de la combinación de las reacciones del cracking catalítico con las de hidrogenación. Estas reacciones son catalizadas por un par de funcionales catalizadores. El catalizador de cracking más activo que existe es el de zeolita y por su gran actividad permite una disminución de la temperatura requerida para la misma conversión. El catalizador de hidrogenación es usualmente platino, óxido de tungsteno o níquel.

Las condiciones catalíticas primarias son: desnitrogenación y saturación olefínica, más adelante, las reacciones predominantes son, desulfuración, saturación aromática e hidrocracking.

El hidrocracking es un método versátil de procesamiento y en vista del acortamiento anticipado de los crudos de petróleo, las refinerías pueden aumentar sus cargas de alimentación con aceites sintéticos (líquidos derivados del carbón) y procesarlos en el equipo existente. El hidrocracking de aceite de base carbón difiere del de aceite de petróleo, puesto que los primeros contienen grandes cantidades de compuestos oxigenados e hidrocarburos aromáticos.

Después de las tablas 7 y 8 aparecen las descripciones de dos procesos de hidrocracking.

Productos formados a partir del hidrocracking

Alimentación	Gasóleo pesado	Gasóleo medio	Residuos desasfaltados
Producto principal	Gasolina	Turbosina	Diesel
Carga, gravedad específica	0.929	0.909	0.929
ASTM. destilación, °F			
10%	810	750	960
50%	880	800	1085
70%	915	820	1150
punto final	1000	900	....
Azufre, % peso	2.93	2.58	2.58
Nitrógeno, ppm	920	615	875
Punto de congelación, °F	181	175	219
Productos. % vol.			
L.P.G.	21.6	10.2	6.0
Gasolina ligera	32.1	13.2	8.2
Nafta	75.5	27.1	16.8
Turbosina	....	68.6	....
Diesel	....	....	73.5
Combustóleo ligero	....	....	11.2
Producto total líquido	129.2	119.1	115.7
Calidad del producto (3 ml TEL)			
Gasolinas ligeras	98	92	92
Naftas	79	76	75
Turbosina			
Punto de congelación, °F	....	-76	....
Punto de humo, mm	....	25	....
ASTM. destilación, 95% °F	....	525	....
Diesel			
Punto de congelación, °F	....	....	-31
Indice diesel	....	....	66
ASTM. destilación, 95% °F	....	....	676

Tabla 7

---

Comparación entre el hidrocracking y el cracking catalítico

---

Hidrocarburo	Cracking Catalítico	Hidrocracking
Propano	2 % vol.	6 % vol.
Propileno	6	0
n-Butano	1.5	6
Isobutano	6	11
Butilenos	6	0
Total de C <sub>3</sub> y C <sub>4</sub>	21.5	23

Tabla 8

---

Unicracking (proceso de hidrocracking).

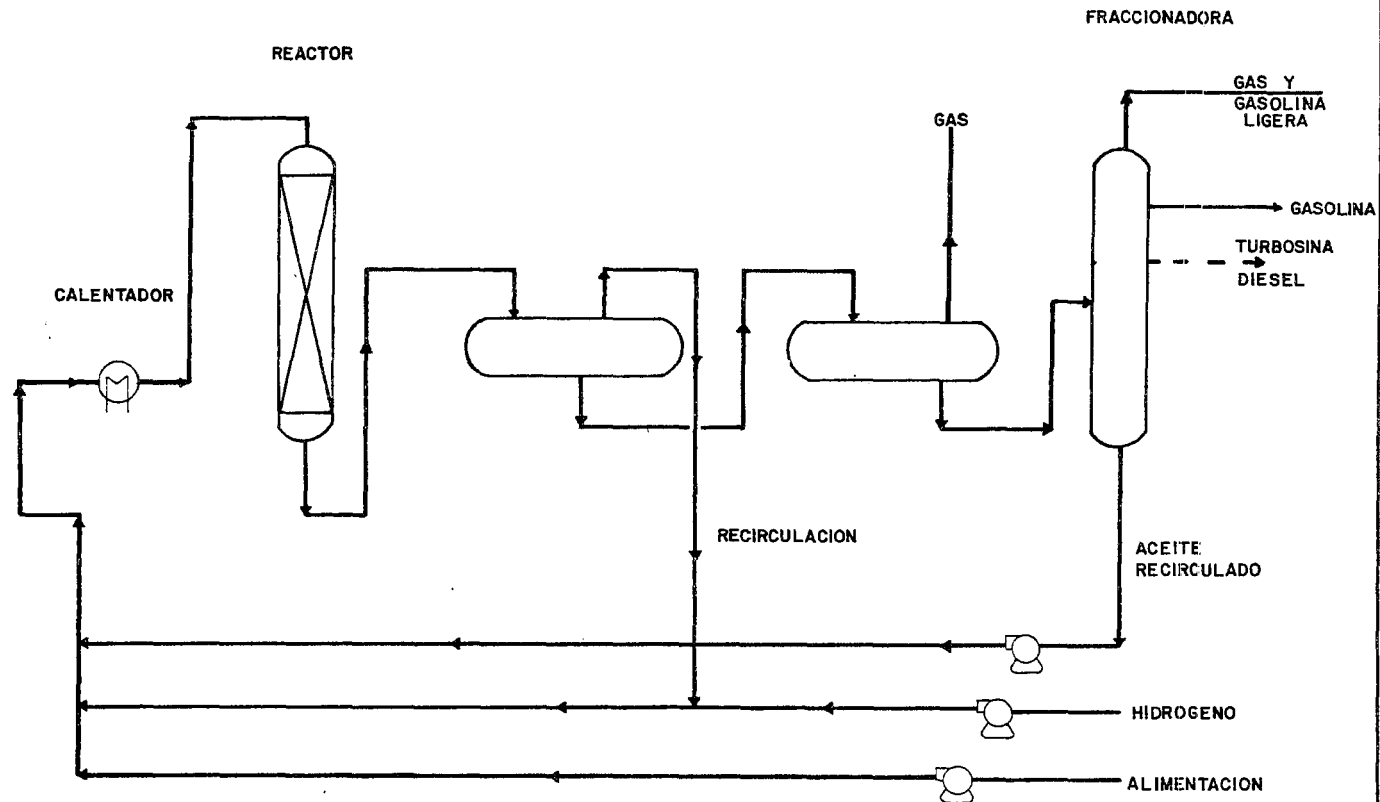
Este proceso permite la producción de un amplio rango de productos, como son, gasolinas, kerosinas, combustóleos, destilados intermedios, aceites lubricantes, gas licuado, cargas de alimentación para cracking catalítico y cargas de alimentación para petroquímica. Estos productos provenientes de unidades de unicracking tienen bajas concentraciones de hidrocarburos fotoquímicamente activos (olefinas), y muy bajas, o nada, concentraciones de azufre y de compuestos de nitrógeno. Pequeños cambios en las condiciones de operación optimizan la producción de algún producto deseado en particular.

El proceso de unicracking emplea normalmente unidades de dos etapas, pero en ciertas circunstancias, dependiendo de las cargas de alimentación y de los productos deseados, emplea una sola etapa, con recirculación hasta la extinción.

Las condiciones del proceso fluctúan en un rango de 500 a 1500 psi y 400 a 800°F. Los diagramas de flujo del proceso de unicracking en una y en dos etapas son mostrados en las figuras 20 y 21 respectivamente.

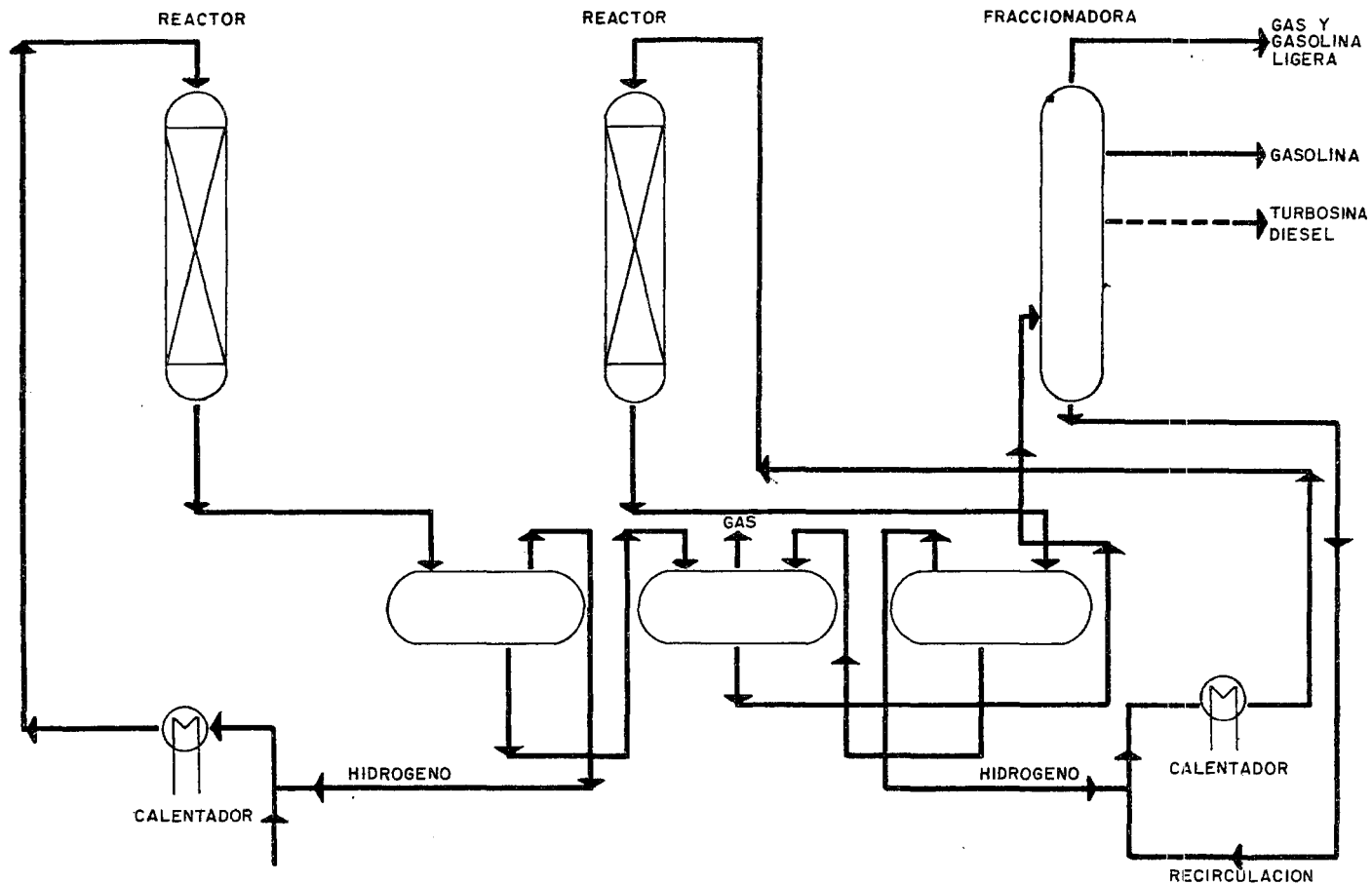
En el proceso de una etapa la carga del reactor está formada por la alimentación, por el hidrógeno y por la corriente de recirculación. Primeramente la carga es precalentada en un cambiador de calor, de ahí pasa a un calentador donde alcanza la temperatura deseada y después entra al reactor de lecho fijo en donde se lleva a cabo el hidrocracking. El efluente del reactor después de intercambiar calor con la alimentación fresca pasa a un separador a alta presión donde se separan los gases ricos en hidrógeno que se mandan a recirculación. El producto líquido -- que sale del separador se manda a una columna de fraccionación y la conversión por paso está sobre el 60% en volumen dependiendo de la composición de la alimentación. El producto de fondo -- de la columna de fraccionación se recircula.

En el proceso en dos etapas la carga de la primera etapa es la alimentación y el hidrógeno, mientras que la de la segunda -- etapa es la corriente de recirculación y el hidrógeno. Ambas -- cargas siguen el mismo recorrido, por separado, que la carga -- del proceso en una etapa. La conversión que se alcanza en el -- proceso de dos etapas es total.



FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
FIG. 20	PROCESO UNICRACKING EN UNA ETAPA.	
AMPARO MARTINEZ BAHENA		





FACULTAD DE QUIMICA		UNAM
FIG. 21 PROCESO UNICRACKING EN DOS ETAPAS		
TOMAS BENITEZ CABALLERO		

Proceso HG (proceso de hidrocracking).

El proceso de hidrocracking HG es flexible para procesar -- una gran variedad de cargas de alimentación. El proceso puede -- ser en una o en dos etapas y produce más gasolinas o más desti-- lados intermedios. Para la operación en una etapa se requiere u na gran rigurosidad para producir más gas y más gasolina y me-- nos naftas. Se obtienen mejores productos cuando se procesan -- cargas craqueadas debido al incremento en la densidad acompaña-- da por la hidrogenación de aromáticos, si los anillos aromáti-- cos son retenidos en el producto del hidrocraqueador los rendi-- mientos de naftas serán bajos.

Las características de la gasolina ligera, definida como -- fracción C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, son esencialmente independientes del origen de la alimentación, rango de ebullición o calidad. La gasolina ligera presenta alto contenido de isoparafinas.

Para producir destilados intermedios son requeridas unida-- des de una sola etapa pero si el contenido de nitrógeno es alto entonces será necesaria una operación en dos etapas.

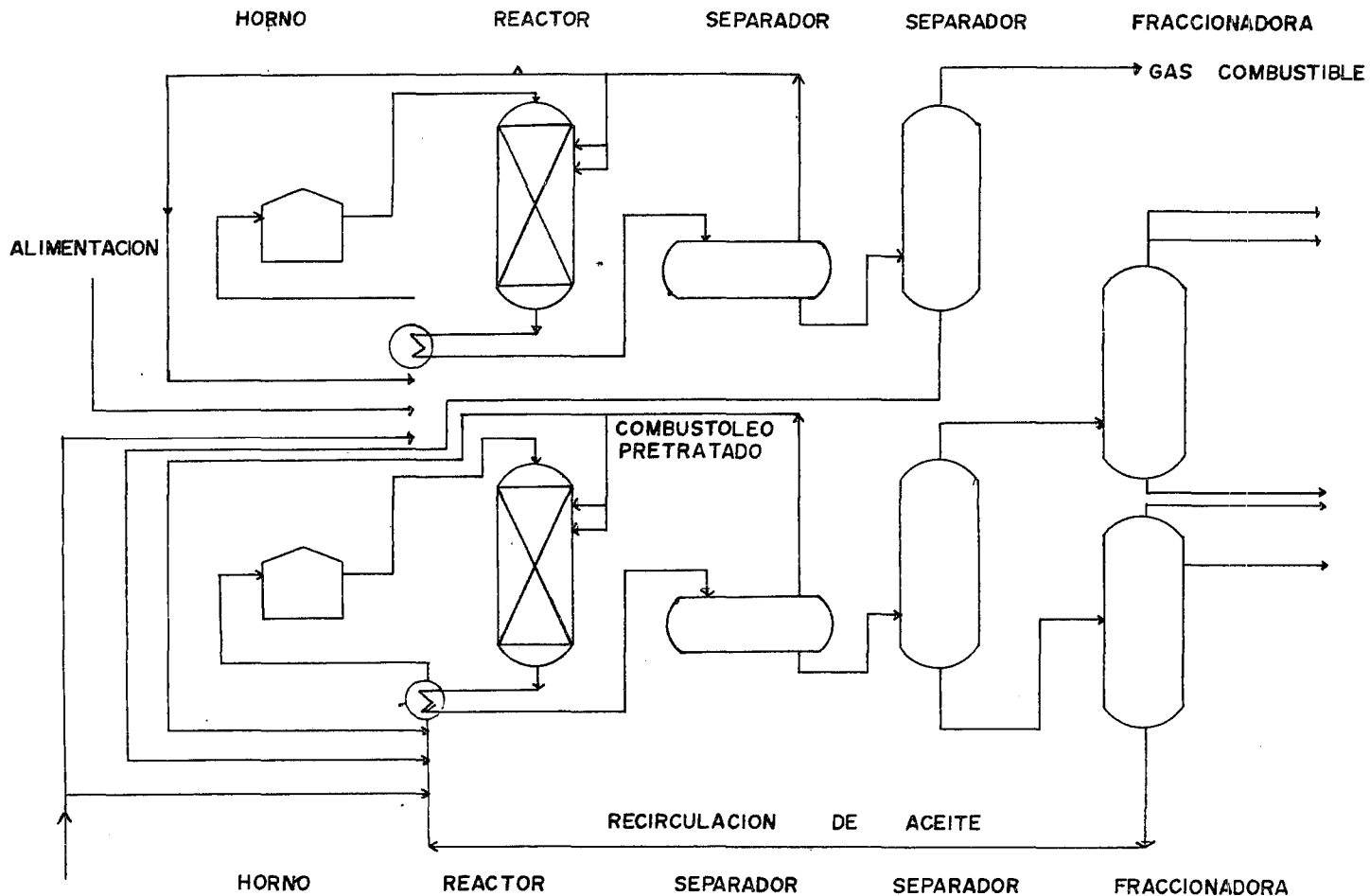
El diagrama de flujo del proceso HG se muestra en la figu-- ra 22. Se alimenta combustóleo junto con hidrógeno y ambos son precalentados en un cambiador de calor, de ahí pasan a un horno para adquirir la temperatura deseada de proceso y entonces en-- tran a un reactor para pretratamiento, el nivel de nitrógeno, -- de azufre y de compuestos que contienen oxígeno es altamente -- disminuído, algunos hidrocarburos pueden hidrocraquearse depen-- diendo de las condiciones de diseño, pero normalmente ningun -- hidrocracking está planeado en la primera etapa. El efluente -- del reactor de pretratamiento después de cambiar calor con la a limentación fresca entra a un separador de donde los gases ri-- cos en hidrógeno son enviados a recirculación y el producto lí-- quido se manda a una columna de fraccionación. Por el domo de -- la columna de fraccionación se obtiene gas combustible que se -- envía a almacenamiento, por el fondo de la columna de fracciona-- ción se obtiene combustóleo pretratado que sirve de alimenta-- ción para la segunda etapa.

La alimentación de la segunda etapa es combustóleo pretratado al que se le une una corriente de hidrógeno. La carga de la segunda etapa es primeramente precalentada en un cambiador de calor y después enviada a un horno para que adquiriera la temperatura deseada. La alimentación de la segunda etapa, ya a la temperatura deseada, entra al reactor de hidrocracking en donde se efectúa la conversión. El efluente del reactor después de intercambiar calor con la alimentación fresca es enviado a un separador. Por la parte superior del separador salen gases ricos en hidrógeno que se mandan a recirculación y por la parte inferior del separador sale el producto líquido. El producto líquido se manda a otro separador en donde los gases disueltos son flasheados y enviados a una columna de fraccionación y el producto líquido es enviado a otra columna de fraccionación. La columna de fraccionación que recibió los gases flasheados da cortes de gas combustible de propano y de butano. La columna de fraccionación que recibió el producto líquido da cortes de gasolina ligera y de nafta, por el fondo de ésta columna se obtiene aceite que es enviado a recirculación.

Si se usa una planta de una etapa el flujo del proceso es el mismo que el de la segunda etapa del proceso en dos etapas. En general, las plantas de dos etapas son preferibles para la conversión de combustóleos que tienen alto contenido de nitrógeno y de aromáticos.

Las presiones y las temperaturas de operación son normalmente más altas para un proceso de una etapa que para un proceso de dos etapas. Los rendimientos difieren algo entre los dos procesos cuando operan al mismo nivel de conversión, el tamaño de éstas diferencias depende del rango de ebullición y de la composición de la carga alimentada.

Los rendimientos del proceso HG sobre una base  $C_3+$  alcanzarán de 115 a 135% por volumen de alimentación fresca, dependiendo del grado de reducción de peso molecular o de distribución del producto deseado de una alimentación dada.



FACULTAD DE QUIMICA  
 FIG 22 PROCESO HG EN DOS ETAPAS

## Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es un proceso de hidrogenación que se utiliza para eliminar azufre, nitrógeno y metales de cargas de alimentación y de productos terminados. Su primer uso es eliminar los contaminantes del catalizador de las alimentaciones para el reformado catalítico. La eliminación de los compuestos de nitrógeno de las alimentaciones de reformado catalítico es deseable porque estos compuestos disminuyen la eficiencia del catalizador usado. Los compuestos de azufre disminuyen la funcionalidad del reformado.

El hidrotratamiento de combustóleos es necesario para disminuir la contaminación atmosférica.

Otro uso del hidrotratamiento es el de producción de aceites base de alta calidad.

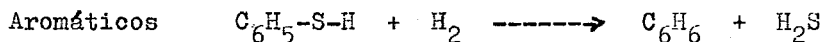
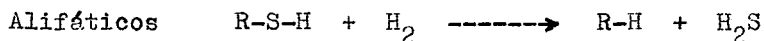
Los catalizadores usados generalmente en el hidrotratamiento son los del tipo-cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno y níquel-cobalto-molibdeno. Estos catalizadores van usualmente soportados sobre alúmina o zeolita y son bastante activos para las reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y para la hidrogenación de olefinas.

Los procesos de hidrotratamiento, debido a la importancia de la eliminación de azufre (hidrodesulfuración), serán tratados ampliamente en la siguiente sección.

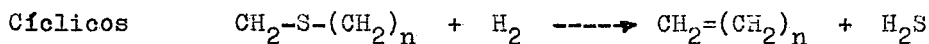
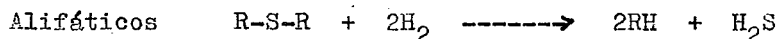
### 3).- HIDRODESULFURACION.

En la naturaleza la mayor parte de los crudos del mundo -- tienen una gran cantidad de azufre, el cual se encuentra en muy variados tipos de compuestos. Como el azufre orgánico representa uno de los compuestos indeseables en el petróleo, debido al incremento en dificultades que su presencia ocasiona, porque -- eleva el costo del proceso, aumenta la corrosión de equipos y -- baja la cantidad y calidad de los productos obtenidos, debe de ser eliminado del crudo (aunque nunca se logra en un 100%). Para este fin se utiliza el proceso conocido en la industria de -- refinación del petróleo como hidrodeshidrosulfuración catalítica, que permite la eliminación del azufre por medio de la reacción de -- los compuestos orgánicos que lo contienen con hidrógeno, para -- dar compuestos saturados y sulfuro de hidrógeno que se desprende, esta reacción se efectúa en presencia de un catalizador de hidrogenación-deshidrogenación adecuado. Las condiciones de operación utilizadas son temperaturas comprendidas entre 350-450°C y presiones entre 6-60 atmósferas, utilizando como catalizador molibdato de cobalto. Las reacciones que se tienen con los compuestos de azufre por hidrogenólisis son las siguientes:

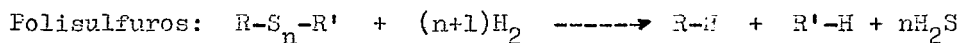
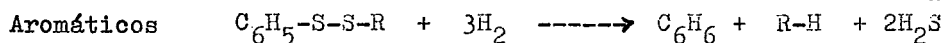
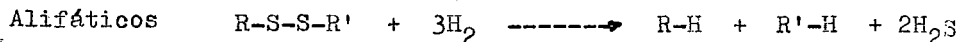
#### Mercaptanos:

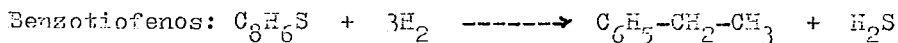
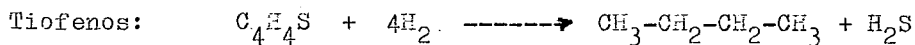


#### Sulfuros:



#### Disulfuros:





El factor más importante en el proceso de hidrodesulfuración es que se cuente con el hidrógeno necesario para efectuar las reacciones.

Del proceso de reformado catalítico se obtienen grandes cantidades de hidrógeno el cual se utiliza para la hidrodesulfuración, a su vez la hidrodesulfuración es un proceso clave para hacer posible la reformación, puesto que si el azufre no se elimina de las gasolinas para reformar, éste envenena al catalizador de platino empleado en el proceso, haciéndolo pasar a sulfuro de platino que no tiene ninguna actividad para las reacciones de interés en la reformación.

Los cortes del petróleo a los cuales se les puede someter a la hidrodesulfuración son variados y se mejora su estabilidad, color, olor, características de combustión y número de octanaje.

Los catalizadores usados en los procesos de hidrodesulfuración, son compuestos constituidos de una mezcla compleja de trióxido de molibdeno ( $MoO_3$ ) y óxido de cobalto ( $CoO$ ) depositados sobre trióxido de aluminio activo ( $Al_2O_3$ ). A estos catalizadores se les conoce con el nombre genérico de molibdato de cobalto y son catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación, que actúan sobre el enlace C-S, efectuando la hidrogenólisis.

En el proceso de hidrodesulfuración las variables que establecen las diferentes relaciones que existen entre las propiedades de los materiales procesados y las condiciones de operación son las siguientes:

. Alimentación (relación carga-hidrógeno en el reactor).-- La carga es considerada un factor muy importante en los procesos de hidrodesulfuración debido a los efectos que ocasiona en el equipo. El hidrógeno se suministra de acuerdo al azufre por eliminar variándose así el grado de desulfuración.

. Presión y temperatura en el reactor.- La presión parcial del hidrógeno más bien que la presión total del reactor controla la actividad del catalizador, los reactores deben ser diseñados para tan baja caída de presión como sea posible para mantener una presión parcial óptima de operación. Cuando se opera a altas temperaturas se presenta la carbonización y en algunos casos cambios cristalográficos del catalizador. Estas son las dos principales causas de la oclusión de los centros activos del catalizador, por consiguiente la desactivación parcial o total del mismo y también ocasiona el incremento de la caída de presión por la formación de una costra impermeable sobre el lecho del catalizador.

. Presión del tanque separador (líquido-vapor).- En los tanques de separación tenemos dos tipos diferentes; uno de alta presión y otro de baja presión. En el primero se requiere que la relación de líquido sea mayor que la del vapor para eliminar la mayor cantidad de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno, teniendo una baja temperatura que evita el desprendimiento de compuestos ligeros de la fase líquida. En el segundo se requiere un mayor contenido de vapor ya que la temperatura de ebullición se alcanza más fácilmente, obteniéndose una mejor separación de ligeros y pesados.

. Temperatura y presión en el agotador.- En el agotador el gas soluble se transforma de líquido a la fase gaseosa, en virtud de que la concentración en el líquido es mayor que la que está en equilibrio con el gas. Por lo que es necesario tener una alta temperatura, para que la presión parcial del gas sea menor y así tener un mayor agotamiento.

A continuación se describen dos procesos de hidrodesulfuración, el proceso I.F.F. y el proceso Hydrofining.



### Proceso de hidrodesulfuración I.F.P.

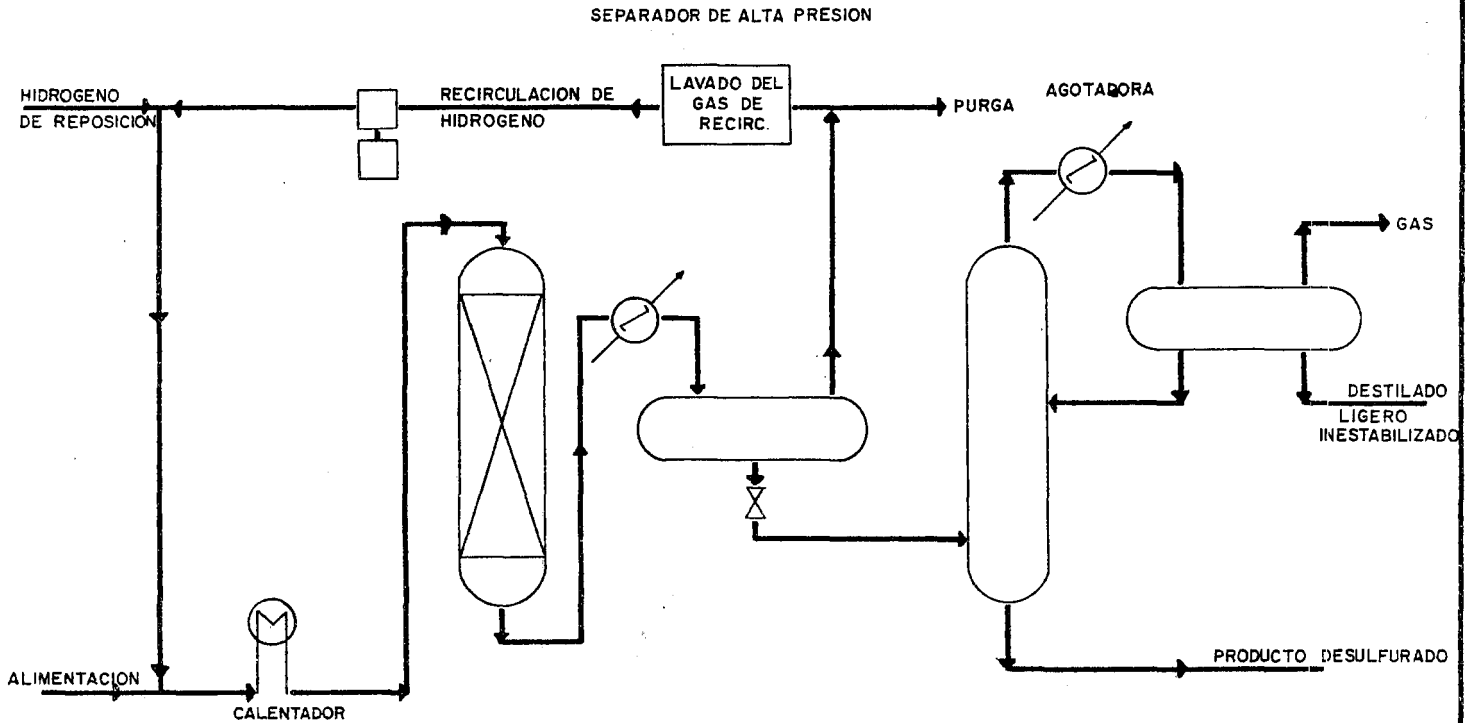
Este proceso es muy versátil y se usa para mejorar cualidades de destilados por eliminación de azufre, nitrógeno, contaminantes metálicos, etc. El proceso hidrogena hidrocarburos olefinicos y mejora el color, el olor y la estabilidad de los destilados del petróleo. El rango del catalizador también incluye la hidrogenación de aromáticos para mejorar el punto de humo y el índice de cetano.

La alimentación de éste proceso son destilados, desde gasolina ligera hasta gasóleo pesado de vacío, que pueden ser reducidos a fracciones como nafta, kerosina, gasóleo o amplias fracciones como el total atmosférico (C A 700°F).

Los productos típicos de éste proceso son gasolina ligera, cargas para reformado catalítico ya purificadas y saturadas, kerosinas desulfuradas, aceites diesel de alta calidad y aceites combustibles ligeros.

En la figura 23 se muestra el diagrama de flujo del proceso. La carga de alimentación se calienta en presencia de hidrógeno hasta un rango de temperatura de 650-750°F y la mezcla entonces pasa a través de un reactor de lecho fijo. El efluente del reactor después de enfriarlo en un intercambiador de calor se manda hasta un separador de alta presión donde el gas rico en hidrógeno es separado y recirculado al reactor o usado en otras operaciones. Después de esta separación la corriente del producto es estabilizada en una columna agotadora donde los ligeros finales y el sulfuro de hidrógeno residual son eliminados por el domo, mientras que por el fondo se obtiene el producto desulfurado. En este proceso, dependiendo del tipo de alimentación y de los productos deseados, el rango de presión va de 200 a 1000 psig.

En general la capacidad total de las unidades de hidrodesulfuración I.F.P. es de un millón de barriles por corrida diaria.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 23 HIDROSULFURACION DE DESTILADOS	

### Proceso de hidrodesulfuración Hydrofining.

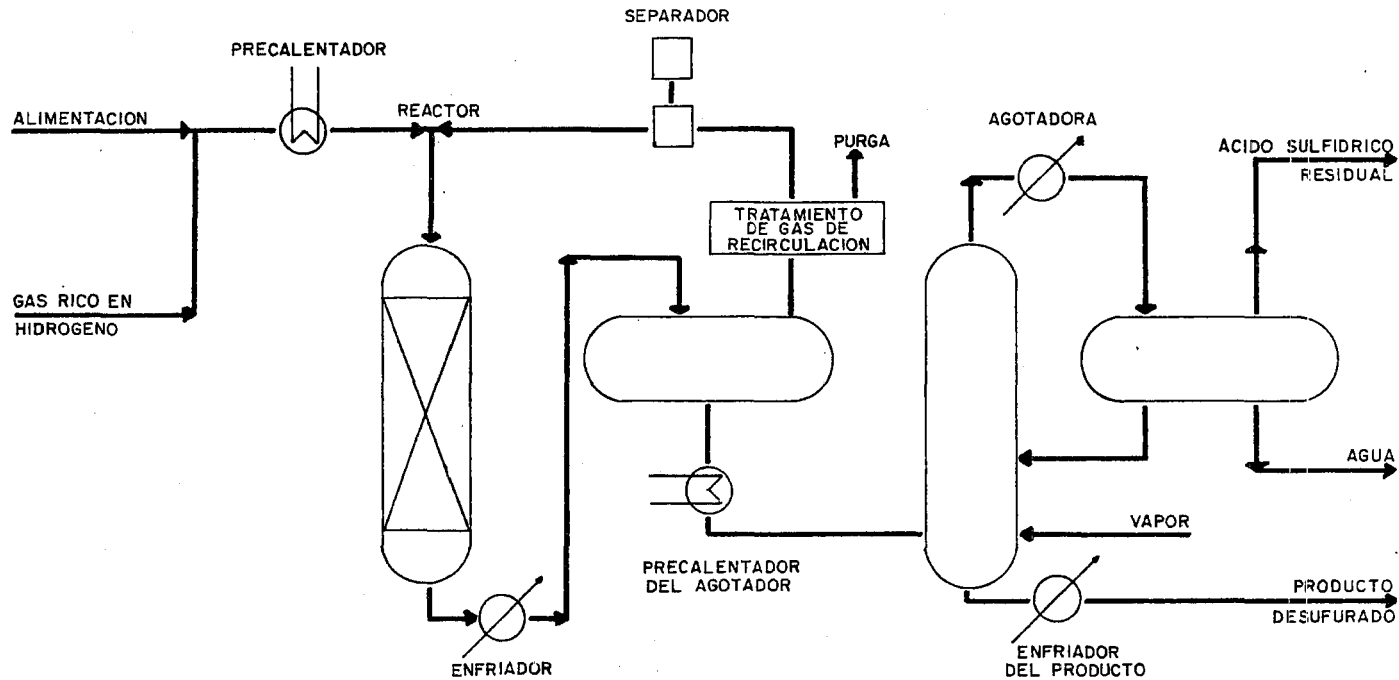
Este proceso mejora la cantidad de una amplia variedad de cargas de petróleo y productos por tratamiento catalítico con hidrógeno.

El proceso Hydrofining es extremadamente versátil y cuenta con la propiedad de seleccionar catalizador y condiciones de operación, ha sido usado con buen éxito para eliminar impurezas tales como azufre y nitrógeno, también mejora el olor, color, estabilidad y características de quemado de materiales vírgenes y desintegrados, variando desde ligeros finales hasta gasóleo destilado pesado y cargas lubricantes.

Debido a su versatilidad la alimentación de este proceso puede ser nafta virgen, nafta desintegrada, solventes, kerosinas, aceites lubricantes, ceras, combustibles diesel y aceites para horno.

Esencialmente el 100% del aceite alimentado es recobrado como producto terminado y las propiedades del producto varían con el grado de tratamiento usado.

En la figura 24 se muestra el diagrama de flujo de este proceso. La alimentación se mezcla con una corriente de hidrógeno y se calienta al hacerla pasar a través de un cambiador de calor hasta la temperatura de reacción, dependiendo del tipo de alimentación y del objetivo del proceso se empleará un cambiador de calor o un horno para obtener la temperatura de reacción, después la mezcla pasa a un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador regenerable de óxido de metal de alta actividad. El efluente del reactor después de ser enfriado en un cambiador de calor es enviado a un separador. El gas que sale del separador después de ser tratado con dietanolamina, para eliminar el sulfuro de hidrógeno, puede ser recirculado o ser usado en otra operación. El líquido que sale del separador se calienta y se envía a un agotador. Por el domo del agotador se elimina el sulfuro de hidrógeno residual y por el fondo se obtiene el producto desulfurado. En este proceso usualmente el rango de temperatura es de 400-700°F y el de presión es de 200-500 psig.



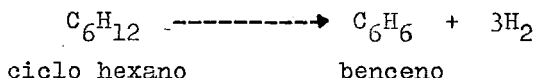
#### 4).- REFORMADO CATALITICO

Las unidades de cracking catalítico no pueden satisfacer - la enorme demanda de la gasolina con alto índice de octano en - forma económica, por lo que resulta necesario aumentar el índi- ce de octano de la gasolina natural, de las naftas y compuestos similares. Esto se puede efectuar por medio de un proceso cono- cido como reformado catalítico, el cual ha llegado a ser el --- principal medio de aumentar el grado de la gasolina.

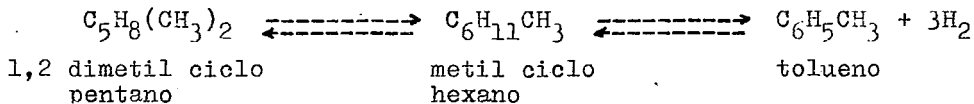
El reformado es un proceso catalítico a alta temperatura - que tiene lugar en presencia de hidrógeno; sin embargo, este -- proceso de reformado en presencia de hidrógeno (hidroforming) - no es una hidrogenación; por el contrario, se produce una deshi- drogenación, siendo recirculado parte del hidrógeno producido, con el sólo objeto de controlar la velocidad y la extensión de la deshidrogenación.

En el proceso de reformado catalítico ocurre un rearmallo de las estructuras moleculares sin que cambie el número de áto- mos de carbono. El proceso es continuo y las reacciones que tie- nen lugar son numerosas y complejas, a continuación se dan algu- nas de las reacciones probables:

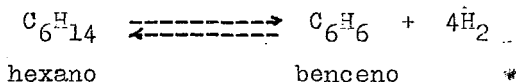
. Deshidrogenación de los naftenos. (reacción 1)



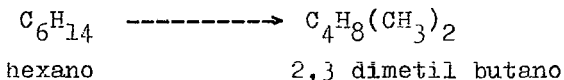
. Deshidroisomerización de los naftenos. (reacción 2)



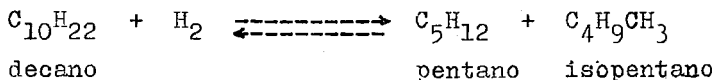
. Ciclización y deshidrogenación de las parafinas. ( 3 )



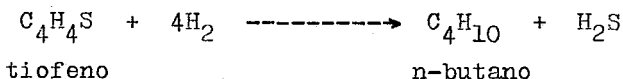
. Isomerización de las parafinas. (reacción 4)



. Descomposición con hidrogenación de las parafinas. ( 5 )



. Desulfurización por hidrogenación. (reacción 6)



Las reacciones 1, 2 y 4 predominan aún cuando las demás -- pueden llegar a ser importantes a temperaturas más elevadas. La descomposición con hidrogenación es particularmente importante, ya que puede conducir a un excesivo depósito de coque, reduciendo los rendimientos en productos líquidos.

Los catalizadores empleados en este proceso pueden ser:

- . Platino impregnado de alúmina.
- . Molibdeno sobre alúmina.
- . Arcilla.
- . Cromo-alúmina.
- . Cobalto-molibdeno.
- . Níquel sobre sílica-alúmina.

Los catalizadores tipo-platino son usados en procesos de - reformado catalítico de lecho fijo, tales como Platforming; --- Catforming; Houdriforming; Sinclair-Baker; Ultraforming; y ---- Sovaforming. Los catalizadores tipo-platino son versátiles para promover reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, isomerización e hidrocracking a las condiciones del proceso Platfor-+- ming. A las condiciones del proceso Sinclair-Baker se promueve una alta ciclización de parafinas, deshidrogenación de naftenos,

isomerización selectiva, baja actividad de hidrocracking y resistencia al envenenamiento con concentraciones normales de azufre, metales y agua en las naftas vírgenes.

Los catalizadores tipo molibdeno son usados en forma de pastillas o gránulos en el proceso de reformado catalítico de lecho fijo Hidroforming. En forma de microesferas en el proceso fluido Orthoforming. La mayoría de las refinerías utilizan el proceso de Hidroforming usando como catalizador molibdeno sobre gel de alúmina la cual contiene menos de un 10% de óxido de molibdeno.

Los catalizadores tipo-níquel son usados en los mismos procesos que los catalizadores tipo-platino. Este catalizador promueve la isomerización a temperaturas nominales pero es muy activo provocando un cracking a la temperatura de formación de aromáticos.

Los catalizadores tipo-cobalto-molibdeno son usados en el proceso catalítico de lecho móvil Hyperforming.

Los catalizadores tipo-cromo-alúmina son usados en el proceso de reformado catalítico de lecho móvil Thermoform.

Los procesos de hidroforming emplean el catalizador de molibdeno sobre alúmina porque éste provoca la formación de anillos, permitiendo la conservación de los anillos en las moléculas que hallan sufrido una deshidrogenación parcial (aromatización). De esta forma, el producto final contiene un alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos y una pequeña cantidad de alifáticos, en comparación con el material inicial. El producto obtenido es raramente estable, pudiendo mezclarse directamente con la gasolina, después de haber eliminado los gases en un separador, seguido de una destilación en la torre de estabilización.

Es aconsejable tener dos reactores catalíticos de modo que, mientras uno está en funcionamiento, en el otro se eliminan las pequeñas cantidades de coque depositadas en la superficie de los gránulos de catalizador. El coque se quema con precaución, con el objeto de no perjudicar al catalizador; esto se consigue añadiendo cantidades perfectamente controladas de aire a una co

rriente de gas inerte. Para un índice de octano dado, el coque depositado es función de la cantidad de gas recirculado y de su concentración de hidrógeno. La eliminación del coque devuelve al catalizador su actividad original.

De esta forma, las naftas de bajo índice de octano derivadas de la instalación de obtención de combustóleo o asfalto pueden llegar hasta un contenido del 40 al 50% en hidrocarburos -- aromáticos, de los que un 15 o 20% son tolueno. La separación del tolueno de los hidrocarburos que le acompañan con la misma zona de punto de ebullición (93 a 116°C), se realiza por destilación azeotrópica. Para ello se añade a la nafta metil etil cetona-agua, el mejor productor de azeótropos para este fin, sometiendo la mezcla a una destilación fraccionada. El formador de azeótropos asciende hacia la parte superior arrastrando consigo todos los hidrocarburos menos el tolueno, el residuo de la destilación es tolueno al 99%.

Las unidades de reformado catalítico pueden ser de tipo regenerable o no regenerable. A continuación se describen dos procesos de reformado catalítico.

#### Proceso Platforming.

El platforming es un proceso de lecho fijo que emplea un catalizador no regenerable de platino. Este proceso aumenta el número de octano de los componentes de la gasolina, produce aromáticos y aumenta la calidad de los componentes de la turbosina.

Este proceso es capaz de manejar virtualmente cualquier tipo de cargas de alimentación en el rango de ebullición de la gasolina. La alimentación puede ser gasolinas o naftas de destilación primaria con bajo o alto octano, gasolinas craqueadas térmicamente, gasolinas de coque, gasolinas provenientes del proceso reductor de viscosidad, gasolinas naturales, etc. Fracciones seleccionadas de nafta son procesadas para producir aromáticos y componentes de gasolina de aviación.

Un diagrama de flujo de una unidad platforming se muestra en la figura 25.



La alimentación se mezcla con el gas de recirculación y se precalienta con el efluente del reactor, pasa a un calentador -- en donde alcanza la temperatura de reacción y se carga al pri-- mer reactor. Como la reacción predominante de deshidrogenación es endotérmica el calor de reacción es suministrado por un reca-- lentamiento en los serpentines del calentador entre el arreglo de los reactores para mantener una temperatura óptima de refor-- mado en los tres reactores.

El producto del último reactor después de intercambiar calor con la alimentación, que previamente había ganado calor en un rehervidor situado en el estabilizador, es enfriado y enviado a un separador de productos. Por el domo del separador de -- productos sale gas, la parte requerida para recirculación se -- comprime y se envía a la corriente de alimentación, la otra par-- te va a gas combustible o a un sistema de absorción o a una uni-- dad de hidrogenación como materia prima. Por el fondo del separador sale líquido, el cual es despropanizado, desbutanizado o despentanizado en el estabilizador dependiendo de los requeri-- mientos de volatilidad de la planta. El gas que sale por la par-- te superior del estabilizador puede ser utilizado como combusti-- ble en la refinería o puede ser enviado a una unidad de recupera-- ción de gas. Los productos del estabilizador fluyen al almace-- namiento de gasolina terminada.

Normalmente se analiza la alimentación para determinar el contenido de arsénico, azufre u otros contaminantes, si el contenido es alto deben tomarse precauciones debido a que el plati-- no tiene gran afinidad por este tipo de contaminantes.

Las variables de operación son extremadamente complejas y están influenciadas en grado considerable por el tipo particu-- lar de carga y por los valores de otras variables empleadas. -- Las variables importantes en el platforming son:

. Temperatura.- Aumentando la temperatura aumenta la aroma-- tización y el hidrocracking con lo que se obtiene un alto núme-- ro de octano. El rango de temperatura es de 800-900°F.

. Presión.- A bajas presiones se producen más aromáticos y

menos hidrocracking. A altas presiones se obtiene un producto - volátil, produciéndose menos aromáticos y menos hidrógeno. Las presiones pueden variar de 200 a 700 psig.

. Velocidad.- Disminuyendo la velocidad se favorece la reacción de hidrocracking, esto da un producto mejor en el número de octano. El contenido de aromáticos del producto o la producción de hidrógeno se ven poco afectados por una variación en la velocidad. Un cambio en la velocidad de 5 a 2 barriles de carga por hora por barril de catalizador aumenta tres veces la magnitud del hidrocracking.

. Velocidad de recirculación del hidrógeno.- Hay un equilibrio establecido entre la recirculación de hidrógeno y el carbón depositado sobre el catalizador en el reactor. El carbón es continuamente quitado del catalizador y eliminado por la recirculación de hidrógeno. Largas vidas de catalizador son obtenidas sin excesiva carbonización en operaciones comerciales.

Un balance global basado en la carga (gasolinas de destilación primaria) muestra que:

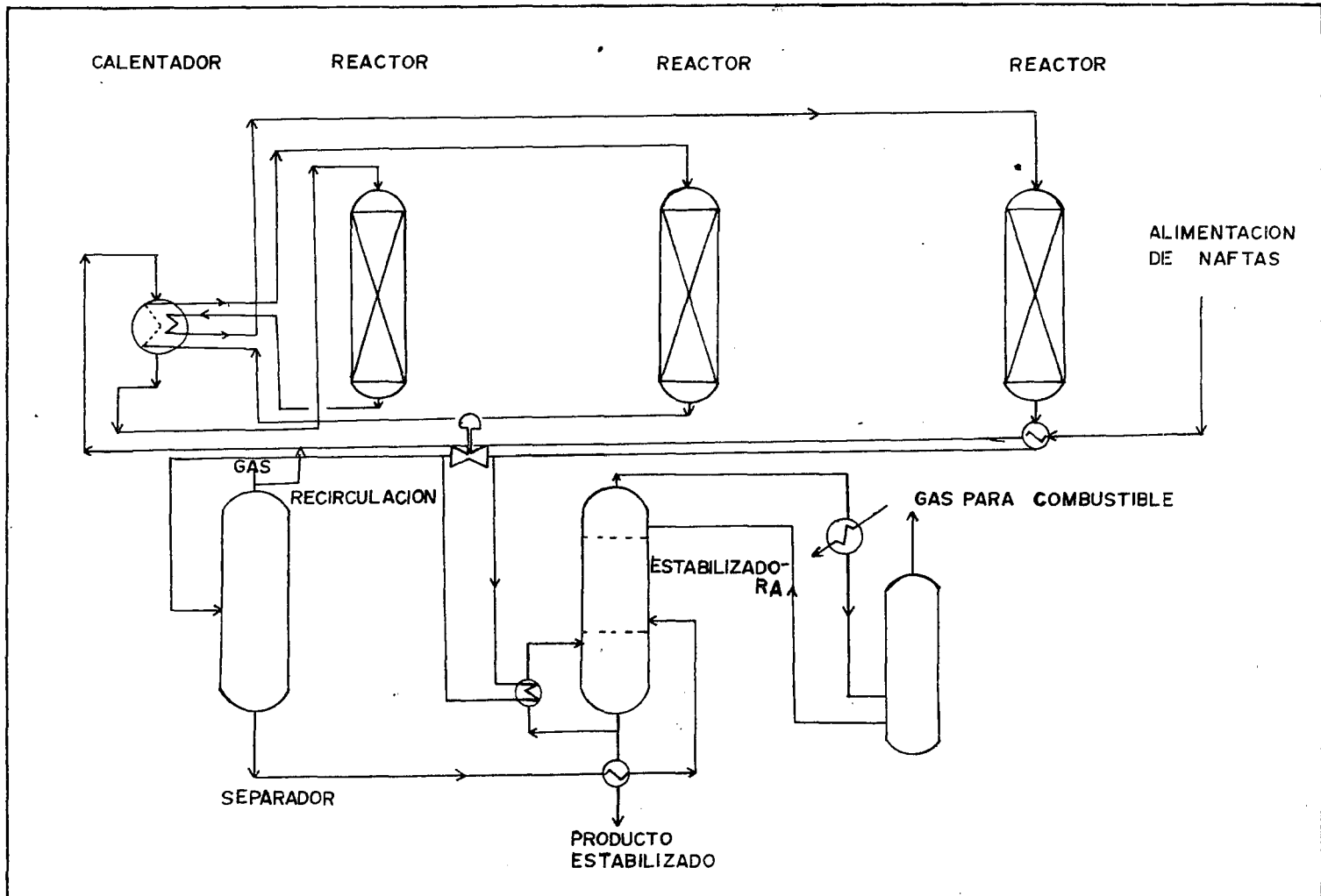
. Cerca del 85% de las parafinas presentes son retenidas - en el producto desbutanizado.

. El 79% de los naftenos presentes son convertidos en aromáticos.

. El 18.5% de los naftenos presentes no son convertidos.

. El 2.5% de los naftenos presentes son hidrocraqueados.

A presiones y temperaturas altas los productos aromáticos están en exceso con respecto a los naftenos y aromáticos presentes en la carga, esto indica la participación de la reacción de deshidrociclización de parafinas para formar aromáticos.



FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
 FIG 25 PROCESO PLATFORMING DE REFORMADO CATALITICO  
 TOMAS BENITEZ CADANERO

### Proceso Hidroforming.

La función principal del proceso hidroforming es convertir naftas de bajo octano en gasolinas de alto octano aprovechables para combustibles de máquinas automotrices de alta compresión. Esta conversión o reformado, es grandemente acompañada por reacciones de deshidrogenación y ciclización. Estas reacciones son promovidas por el catalizador a temperaturas de 900-1000<sup>o</sup>F y -- presiones de 150-300 psig, con una alta presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción. La presión parcial de hidrógeno es mantenida por recirculación de gas rico en hidrógeno a lo -- largo de la zona de reacción junto con la alimentación vaporizada. El proceso usualmente produce una gran cantidad de hidrógeno, lo cual hace posible la recirculación rica en hidrógeno.

La figura 26 muestra el diagrama de flujo del proceso. Los dos reactores son idénticos y son empacados con catalizador de molibdeno soportado sobre alúmina en forma de pastillas o gránulos de un tamaño aproximado de 2-4 mallas, colocado en una pa--rrilla en los fondos de cada tanque.

La nafta y el gas de recirculación son calentados en ser--pentes separados de un horno a fuego directo y entonces se -- juntan en la entrada del primer reactor combinándose a una temperatura aproximada de 975<sup>o</sup>F y a una presión de 240 psig. Como la reacción es endotérmica durante su paso a través del reactor la temperatura de los reactivos se disminuye aproximadamente en 100<sup>o</sup>F. El nivel de temperatura se ajusta pasando el material -- parcialmente reaccionado a través de un serpentín recalentador en el horno, después entra al reactor de segundo paso donde la temperatura promedio del catalizador es aproximadamente la misma del reactor de primer paso. En el reactor de segundo paso la temperatura de los reactivos disminuye aproximadamente 60<sup>o</sup>F. La razón por la que la temperatura disminuye menos en el segundo -- reactor es que la mayor parte de la deshidrogenación, la cual -- es altamente endotérmica, tuvo lugar en el primer reactor.

El producto del reactor de segundo paso sale a 915<sup>o</sup>F y 225 psig y pasa a través de una serie de intercambiadores de calor

donde intercambia calor con el gas de recirculación, con la nafta de alimentación y con varias corrientes de fraccionación del sistema. Después pasa a otro cambiador donde intercambia calor con agua fría y se condensan los hidrocarburos a una temperatura aproximada de 100<sup>o</sup>F. En seguida del enfriador está un separador de gas en el cual el líquido hidroformado y el gas son separados a aproximadamente 185 psig, el líquido se bombea al sistema de fraccionación y la mayor porción de gas se comprime a 350 psig para recircularlo.

Los productos de reacción son recuperados y fraccionados - en una torre del sistema de fraccionación, la cual da los si---guientes productos:

- . Hidrógeno que contiene gas substancialmente libre de hidrocarburos más pesados que el propano.

- . Polímeros aromáticos de puntos de ebullición cercanos a los 400<sup>o</sup>F.

- . Gasolina despropanizada a 400<sup>o</sup>F lista para almacenamiento.

En este proceso no es necesaria la adición de hidrógeno para enriquecer el gas de recirculación, pero si es necesario eliminar los hidrocarburos pesados para aumentar la concentración de hidrógeno del gas remanente. El aumento de la concentración de hidrógeno aumenta el período de actividad del catalizador. - La concentración de hidrógeno en el gas recirculado da un efecto apreciable sobre la relación gasolina producida-octano.

En la figura 26 también se muestra la sección de regeneración. La eliminación de material carbonoso de la superficie del catalizador devuelve la actividad del molibdeno, así como eliminando el azufre y los óxidos del metal. La regeneración comprende las siguientes etapas:

. Purga del gas de recirculación.- En esta etapa se recuperan los reactivos retenidos en el gas durante el período final de reacción.

. Purga de gases de combustión.- En esta etapa se separan los gases ligeros y el hidrógeno remanentes y se descargan como gases de combustión.

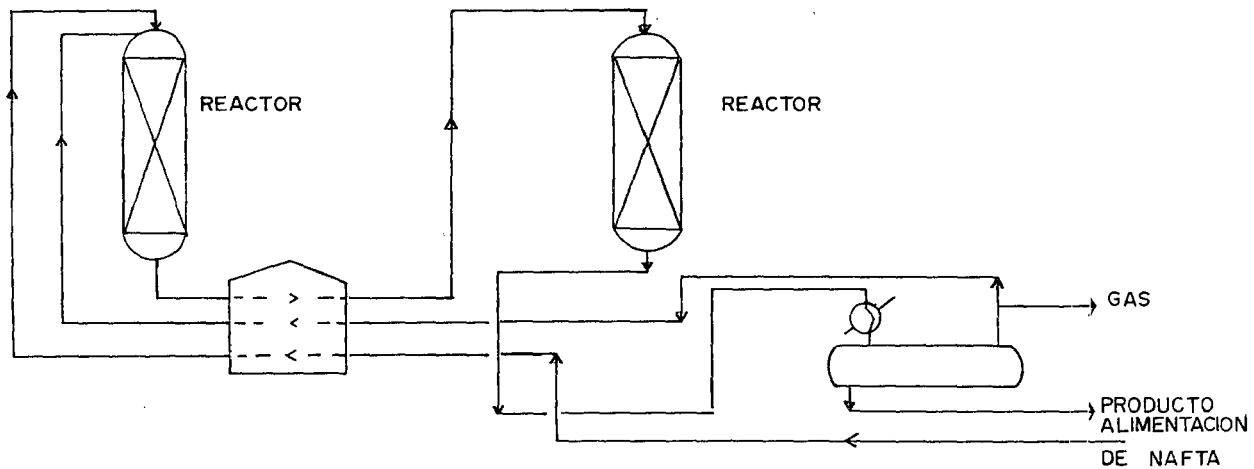
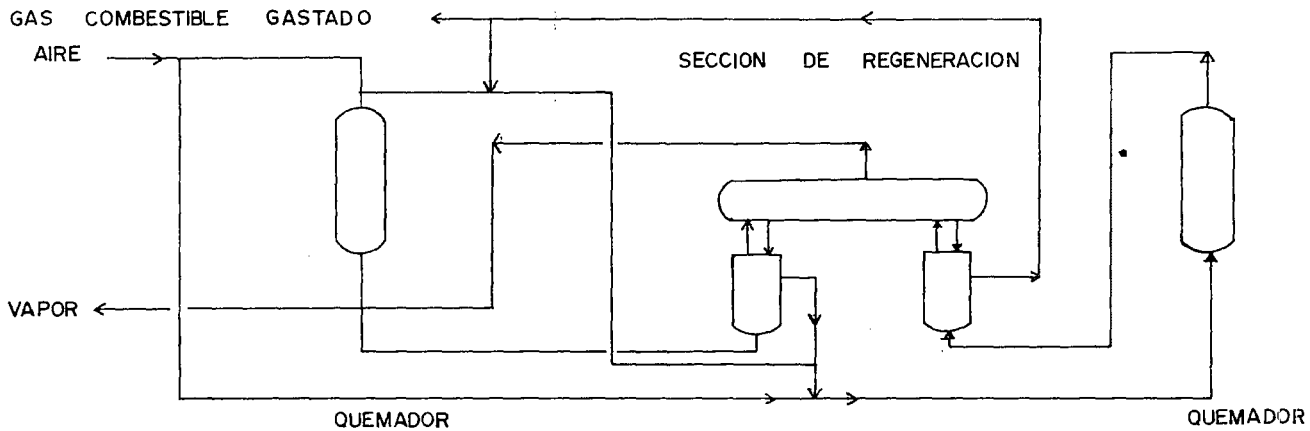
. Quemado en flujo descendente.- Para quemar la mayor parte del coque que tiene el catalizador se pasa una corriente de aire diluido con gas combustible para controlar la temperatura.

. Quemado en flujo ascendente.- Para completar la combustión del coque en el catalizador y para recalentar el lecho catalítico a la temperatura de reacción.

. Depresión.- Para descargar los gases de combustión del reactor, donde hay una gran eliminación de los gases de combustión contenidos en los poros del catalizador.

. Purgado y represión.- Para quitar el gas de combustión que quedó de sobra en el gas de recirculación después de la etapa de depresión y para devolver la presión del reactor con gas de recirculación, y tener listo al reactor en la posición original.

Durante la reacción el trióxido de molibdeno en el catalizador es parcialmente reducido, aparentemente pierde cerca de la mitad de su oxígeno, tal que la composición promedio del óxido del metal es representado por la fórmula  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . Esta reducción, junto con el depósito de coque formado en las pastillas del catalizador dentro de los poros provoca una disminución de la actividad catalítica. Cuando el azufre está presente en la alimentación, este elemento forma sulfuros con el molibdeno, y también disminuye la actividad catalítica. Arriba del 90% del azufre en la alimentación permanece en el catalizador durante el período de reacción. El coque, azufre y molibdeno son oxidados para regresar al catalizador su máxima actividad.

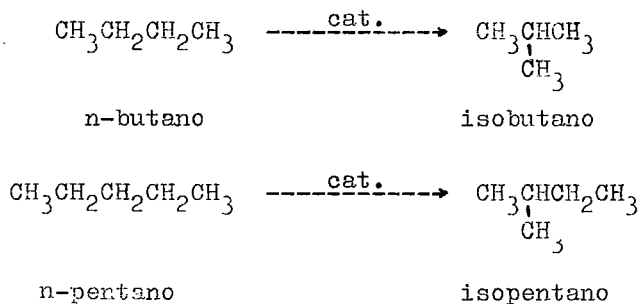


FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
**FIG 26 PROCESO HIDROFORMING DE REFORMADO CATALITICO**

## 5).- ISOMERIZACION CATALITICA

La isomerización es el arreglo de la estructura molecular de un hidrocarburo sin que el número de átomos de carbono y de hidrógeno cambie. Es un proceso de gran importancia industrial debido a que el índice de octano aumenta cuando se ramifica una cadena carbonada.

La conversión de parafinas normales a isoparafinas es mostrada por las siguientes reacciones típicas:



cuando el isobutano se convirtió en sustancia clave para la --preparación de combustibles de alto octanaje se empleó el proce--so de isomerización para su fabricación industrial.

En los gases naturales como en los procedentes de reaccio--nes pirolíticas el n-butano es más abundante que el isobutano, una mezcla en equilibrio de butanos a 527°F solamente contiene un 13% de isobutano, sin embargo, el punto de equilibrio se mo--difica muy fácilmente por cambio en la temperatura y por el uso de catalizadores. Así, en presencia de bromuro de aluminio re--sulta una mezcla en equilibrio a 27°F con 75 a 80% de isobutano.

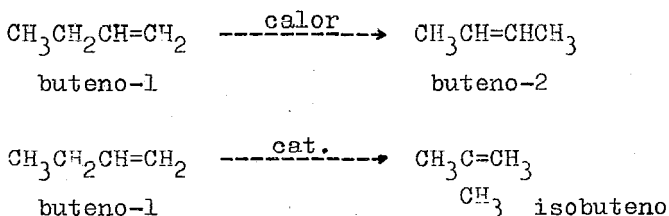
La isomerización de C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> o de una mezcla C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> es tan im--portante como la del butano y para llevarse a cabo se necesita un catalizador altamente activo a bajas temperaturas.

Los catalizadores a bajas temperaturas son ácidos y tien--den por lo tanto a ser corrosivos y a formar lodos en la torre. Uno de los procesos comerciales más utilizados para la isomeri--zación de butano, pentano, hexano o una mezcla de C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> emplea como catalizador una mezcla de cloruro de aluminio anhidro y á--



cido clorhídrico gaseoso y seco, este catalizador no es corrosivo ni lodoso, temperaturas de 175 a 225<sup>o</sup>F y presión de 14 atmósferas son necesarias para lograr una isomerización de 40 a 50% por paso con un rendimiento total del 90%, teniendo en cuenta que el producto inalterado se vuelve a introducir al ciclo.

También las olefinas sufren isomerizaciones, pero en algunos casos sólo se logra un desplazamiento del doble enlace, por ejemplo:



Los catalizadores empleados para producir isobuteno son, - alúmina, sulfato de aluminio o ácido fosfórico. A temperaturas superiores a los 250<sup>o</sup>F se logran rendimientos del 33%, a temperaturas inferiores no se forma isobutano pero aumenta la proporción de buteno-2 en la mezcla.

La figura 27 muestra el diagrama de flujo de una unidad típica de isomerización utilizada para producir isobutano a partir de n-butano. Este proceso tiene las siguientes características:

- . La alta selectividad del catalizador minimiza la presencia de butano y la producción de biproductos indeseables C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> con lo que se obtiene un máximo rendimiento.

- . En este proceso se presenta el conflicto cinética contra termodinámica; porque son necesarias bajas temperaturas para obtener altas proporciones de isobutano en la mezcla en equilibrio pero la velocidad de reacción disminuye con la temperatura. Gracias a la alta actividad del catalizador se obtienen altas velocidades de reacción aún a bajas temperaturas y con esto máximas conversiones.

- . El proceso opera bajo atmósfera de hidrógeno, pero el --

consumo de hidrógeno es despreciable.

. La tendencia de formación de carbón sobre el catalizador es extremadamente baja y una baja proporción de hidrógeno puede ser usada.

. Por la gran estabilidad del catalizador éste puede ser - regenerado hasta después de dos años de operación lo que provoca una larga vida del catalizador.

. La baja presión de operación, la baja temperatura del reactor y la baja recirculación de gas provocan bajo costo.

En este proceso de producción de isobutano la alimentación está formada por butenos mezclados, butanos isomerizados, pentanos e hidrocarburos pesados, y se carga a una columna desisobutanizadora en donde el isobutano de la pureza requerida es separado por vaporización. Los fondos del desisobutanizador pasan a una columna desbutanizadora donde los pentanos y los hidrocarburos pesados son rechazados como fondos. Los productos que salen por la parte superior del desbutanizador, principalmente n-butano, pasan al reactor de isomerización donde se produce el isobutano, la reacción de isomerización se lleva a cabo a baja temperatura, 300 a 400<sup>o</sup>F, y baja presión, 200 a 400 psig, en fase vapor sobre el lecho fijo de catalizador. Una atmósfera de hidrógeno y bajas velocidades de recirculación son mantenidas. Una pequeña cantidad de cloruro orgánico, en el rango de partes por millón, es añadida a la carga del reactor para ayudar a mantener la actividad del catalizador. El producto del reactor es enfriado y enviado a un separador. En el separador el hidrógeno y los gases ligeros son separados y enviados a recirculación, el producto líquido se manda a un estabilizador. Los fondos del estabilizador son enviados a la columna desisobutanizadora y por el domo del estabilizador se obtienen gases combustibles.

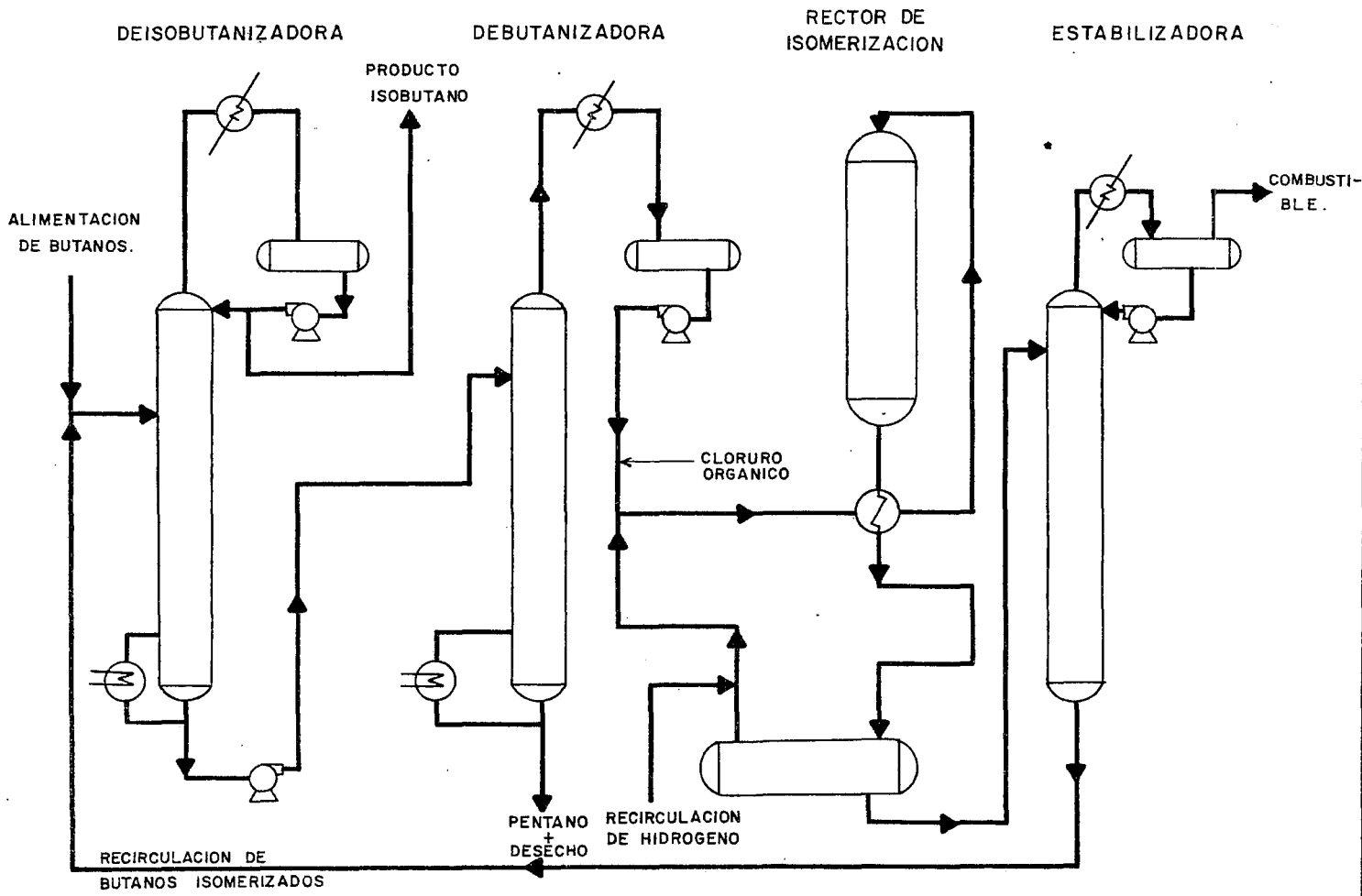
La figura 28 muestra el diagrama de flujo de una unidad de isomerización utilizada para producir un aumento en el número - de octano a partir del procesamiento de una carga de pentanos, hexanos, o de una mezcla de ellos. Sus elementos esenciales son:

tratamiento de la alimentación, reactor de isomerización, fuente de hidrógeno de complemento y un estabilizador para quitar el hidrógeno disuelto y los hidrocarburos ligeros desde el separador de productos líquidos. Algunos de los hidrocarburos ligeros son formados en el reactor de isomerización, pero muchos de ellos se originan normalmente en la corriente de hidrógeno de complemento.

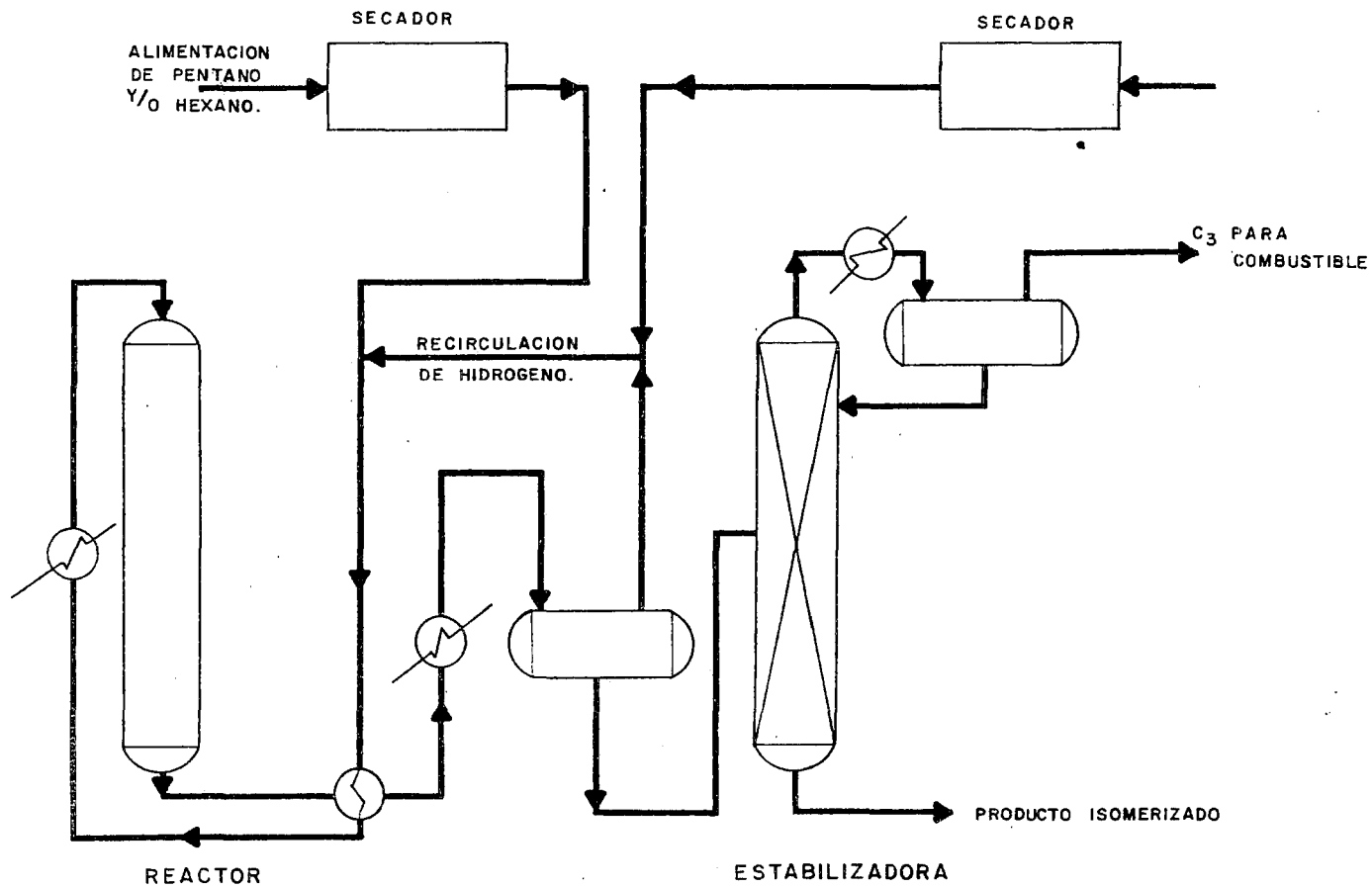
Este proceso si da un aumento en el número de octano, pero como el equilibrio químico impide la conversión completa de parafinas normales a isoparafinas en un sólo paso, para alcanzar un nivel más alto en el número de octano es necesario separar las parafinas normales que no reaccionaron y recircularlas al reactor para nuevas conversiones. Esta separación puede ser efectuada por cualquiera de los respectivos modelos de fraccionación o adsorción.

La figura 29 muestra el diagrama de flujo con recirculación de n-pentano. No se recircula n-hexano porque se aumenta el nivel de octano más fácilmente recirculando nada más n-pentano. En este modo de operación la mezcla pentano/hexano se carga a una columna desisopentanzadora para quitar el producto isopentano. Los fondos del desisopentanzador se cargan al reactor de isomerización, los productos del reactor se pasan a un estabilizador es donde se separan los hidrocarburos ligeros. El producto líquido sale del estabilizador y pasa a una columna de fraccionación donde se separan por el domo los pentanos que se envían a la columna desisopentanzadora. Por el fondo de la columna de fraccionación salen los hexanos y se unen a la corriente del isopentano proveniente del desisopentanzador.

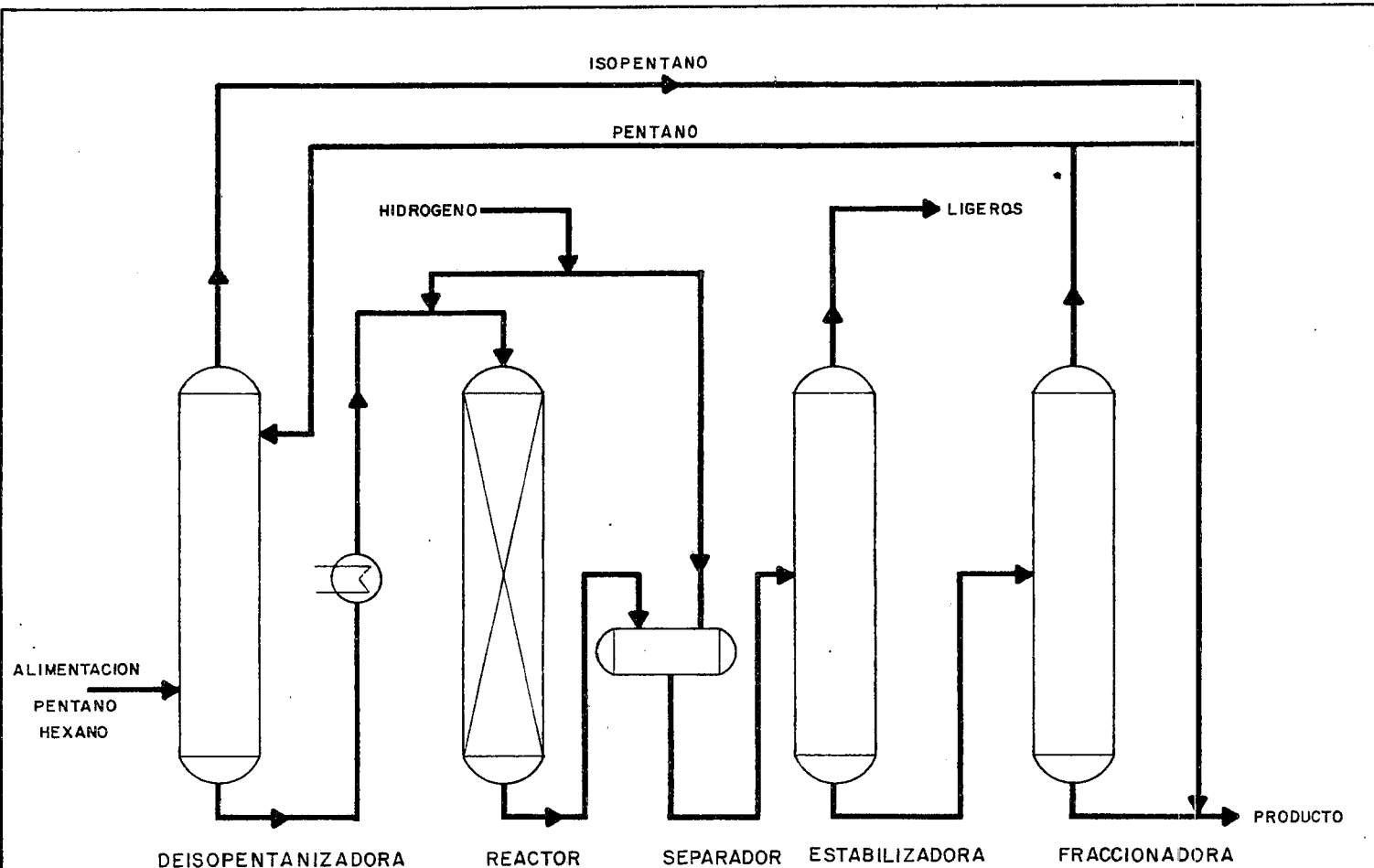
Los resultados típicos de las plantas de isomerización están dados en la tabla 9.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 27 UNIDAD DE ISOMERIZACION A PARTIR DE n-BUTANO	



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG.28 ISOMERIZACION A PARTIR DE PENTANOS Y/O HEXANOS.	



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 29 ISOMERIZACION CON RECIRCULACION DE n - PENTANO	

---

Resultados típicos de las plantas de isomerización

---

Condiciones de operación:	Tipo de alimentación		
	n-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>
Temperatura del reactor, °F	190	180	180
Presión del reactor, psig	250	250	250
HCl en el reactor, % mol	7-10	7-10	7-10
 Análisis de los productos:			
Isobutano, %	50		
n-butano, %	48		
Isopentano, %		60	
n-pentano, %	2	38	
Hexano y pesados, %		2	
 Rango de octanaje:			
Alimentación, Clear			58-60
Producto, Clear			75-80
Producto, + 3 cc TEL			88-93
 Consumo del catalizador:			
1b AlCl <sub>3</sub> /bbl de i-C <sub>4</sub>	0.3-0.5	0.5-0.7	
1b AlCl <sub>3</sub> /bbl de i-C <sub>5</sub>	0.05	0.05	

Tabla 9

---

## 6).- ALQUILACION CATALITICA

La alquilación es el proceso mediante el cual se adiciona una olefina a un hidrocarburo parafínico o aromático. El principio de la alquilación se aplica a la producción de combustibles para motor que involucra la combinación de una isoparafina, usualmente isobutano, con olefinas tales como propileno, butileno y amileno. El producto resultante es un componente de la gasolina con propiedades muy deseables de estabilidad y de alto octanaje. La alquilación de isobutano con isobuteno produce iso-octano, lo que permite obtener ese importante hidrocarburo a partir de la fracción  $C_4$  de la gasolina craqueada que contiene ambos componentes.

En la alquilación catalítica está presente un catalizador que altera las condiciones de reacción, produciendo alquilatos a temperaturas y presiones bajas.

En el campo de la alquilación catalítica existen dos procesos principales de gran importancia comercial que son:

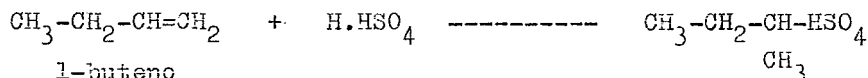
- . El proceso con ácido sulfúrico.
- . El proceso con ácido fluorhídrico.

Estos dos procesos son muy similares y sólo difieren en el nivel de refrigeración y en la técnica de regeneración del catalizador.

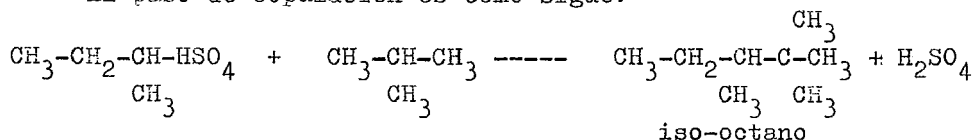
La alimentación de estos procesos consiste de una mezcla de hidrocarburos que contiene isoparafinas, tales como isobutano, isopentano, etc., y olefinas, tales como propeno, butenos, isobuteno, etc., los cuales son mezclados íntimamente con ácido sulfúrico concentrado o con ácido fluorhídrico, dependiendo del tipo de proceso. Los productos de la reacción de alquilación son isoparafinas saturadas de peso molecular y punto de ebullición mayor al de las isoparafinas de la mezcla original. La reacción se lleva a cabo en dos pasos, que son, el paso de absorción y el paso de coagulación.



El paso de absorción es como sigue:



El paso de copulación es como sigue:



El iso-octano formado no es necesariamente como el mostrado en la fórmula, y otras isoparafinas, no el iso-octano, pueden -- ser también obtenidas. El producto es una mezcla de hidrocarburos en la cual predomina el iso-octano. La reacción es exotérmica, estimada entre 300-400 Btu por libra de alquilato.

Proceso de alquilación con ácido sulfúrico.

Este proceso es también llamado proceso de alquilación ácida. La figura 30 muestra el diagrama de flujo de este proceso. -- En la práctica comercial la alimentación proviene de unidades de cracking y de destilación. La mezcla de hidrocarburos con ácido sulfúrico se lleva a cabo a temperatura ambiente o más baja. La relación de isobutano a buteno es aproximadamente 5 a 1. Con esta relación la cantidad de polimerización de buteno puede ser -- despreciable, con relaciones más bajas se produce algún polímero, resultando una disminución del número de octano para el producto y alto número de bromuro (que indica el grado de insaturación). La relación 5 a 1 de isobutano a buteno no está presente en los gases provenientes del cracking, y es necesaria la adición de -- isobutano de otros orígenes.

La carga junto con el ácido sulfúrico concentrado pasa a una cámara de reacción o a una serie de cámaras, donde los hidrocarburos y el ácido son mezclados completamente y la reacción se lleva a cabo. El mezclado puede ser hecho por agitación mecánica

violenta, por circulación a través de boquillas a alta velocidad o pasando la mezcla a través de una serie de platos de orificio.

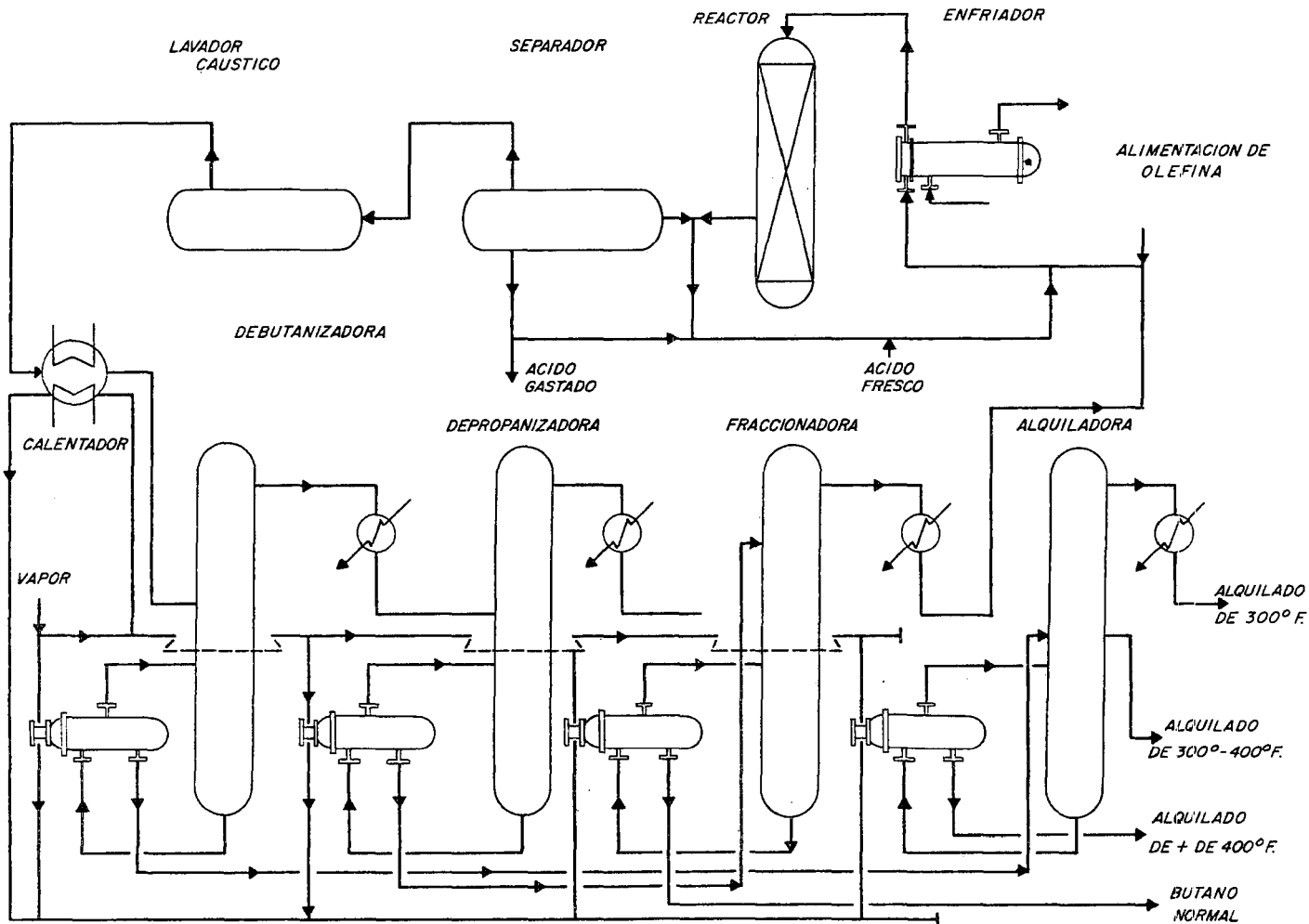
La mezcla mantenida en la zona de reacción consiste de 50% de hidrocarburos y 50% de ácido. Disminuyendo el porcentaje de ácido, tiende a formarse una emulsión estable que es difícil de romper.

Como la reacción cede calor, para mantener baja la temperatura en el reactor se saca del reactor una parte de la mezcla y se manda a un enfriador, ya fría la mezcla se regresa al reactor. Una temperatura de 70<sup>o</sup>F o menos es mantenida generalmente en el reactor. La disminución de la temperatura algunas veces aumenta la calidad del producto y disminuye el consumo de ácido. La presión en el reactor es la necesaria para mantener los hidrocarburos en estado líquido y depende de la temperatura del reactor.

La concentración de ácido en el reactor disminuye por el uso, debido a la formación de compuestos hidrocarburo-ácido sulfúrico y es necesario añadir continuamente ácido concentrado, y -- eliminar el ácido gastado en la zona de reacción. Un ácido al -- 91% es mantenido en la zona de reacción, pero con un ácido abajo del 87% la reacción procede muy lentamente y se obtienen bajos - rendimientos.

La mezcla ácida de hidrocarburos pasa de la cámara de reacción a un separador de ácido, en donde el ácido es separado y re gresado al reactor o es enviado a reconcentración.

La mezcla de hidrocarburos pasa del separador de ácido a un lavador cáustico y después se precalienta y se manda a una columna desbutanizadora para eliminar el exceso de butanos y quitar - los terminados pesados. La corriente desbutanizada se manda a -- una columna de fraccionación de alquilatos y la corriente de butanos se manda a una columna despropanizadora. Por la parte superior de la columna despropanizadora se obtiene propano y por su parte inferior sale la corriente de butanos que se manda a una - columna de fraccionación de isobutano de la cual se obtiene el - isobutano de recirculación. De la columna de fraccionación de al quilatos se obtienen alquilatos de punto de ebullición de 300<sup>o</sup>F y alquilatos de puntos de ebullición entre 300 y 400<sup>o</sup>F, por su - fondo se obtienen alquilatos de más de 400<sup>o</sup>F.



FACULTAD DE QUIMICA  
 FIG.30 ALQUILACION CON ACIDO SULFURICO.

UNAM

Proceso de alquilación con ácido fluorhídrico.

Este proceso es también llamado proceso de alquilación anhidra. La figura 31 muestra el diagrama de flujo. Entre las parafinas el isobutano es usado casi exclusivamente por su reactividad, disponibilidad y por la alta calidad de productos alquilados que proporciona. Entre las olefinas los butenos son usados casi exclusivamente. El corte butano-buteno (B/B) de las operaciones de refinería es isomerizado para obtener los reactivos de la alquilación anhidra.

Propeno, penteno y olefinas de alto punto de ebullición pueden ser usadas en la alimentación de acuerdo a su disponibilidad, aún cuando las olefinas difieren en la velocidad porque contaminan al catalizador por la formación de un polímero, entonces es necesaria la regeneración del ácido fluorhídrico por un simple y económico proceso de redestilación. La alimentación que contiene olefinas e isobutano se pasa a través de un secador de bauxita para eliminar las pequeñas cantidades de agua disuelta que contiene y entonces se combina con la corriente de recirculación de isobutano para proporcionar al reactor la relación deseada de isobutano-olefina.

La corriente de hidrocarburos es íntimamente mezclada con volúmenes iguales de ácido dentro del reactor. El calor liberado por la reacción es eliminado por circulación de agua que proviene de una torre de enfriamiento y que se pone en contacto con la pared del reactor. Usualmente la temperatura se mantiene entre 75 y 115<sup>o</sup>F.

El efluente emulsificado del reactor, contiene ácido fluorhídrico, isobutano que no reaccionó, alquilato y algún hidrocarburo inerte que contenga la alimentación. El efluente del reactor se alimenta a un separador en donde el ácido y los hidrocarburos se separan fácilmente en dos capas, el ácido es entonces recirculado al reactor.

El ácido contaminado con material orgánico de alto peso molecular pasa a un sistema de destilación, de donde el ácido sale por la parte superior y el material de alto peso molecular es eliminado como producto de caldera.

Las trazas de agua que contiene la alimentación son absorbidas por el ácido y a veces la mezcla ácido-agua es destilada en pequeñas columnas de donde el ácido sale por la parte superior y la mezcla residual es tomada como producto de caldera.

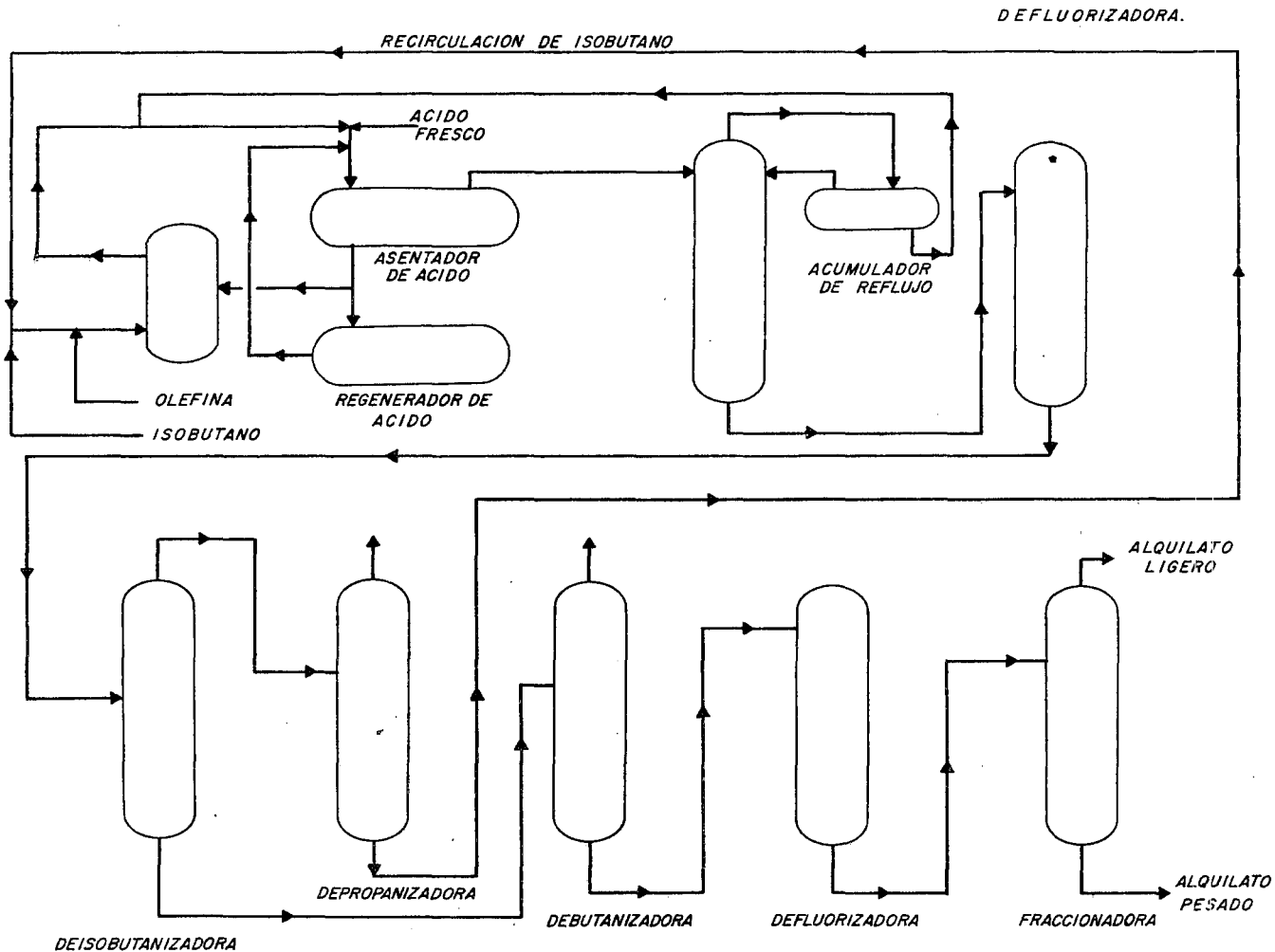
La fase de hidrocarburos del separador contienen una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico disuelto y se alimenta a una columna azeotrópica de la cual el ácido y las pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros son eliminados como productos superiores y regresados al separador de ácido. Los hidrocarburos libres de ácido son eliminados como productos de caldera.

Aunque los productos de caldera de la columna azeotrópica no contienen ácido libre, contienen pequeñas cantidades de residuos orgánicos fluorados que aparecen en las fracciones de  $C_3$ - $C_4$  y de alquilatos. Como las fracciones efluentes de propano y butano normal son usadas en otras operaciones de refinería la presencia de fluor es indeseable, por lo que el producto de caldera de la columna azeotrópica se carga, sin enfriamiento previo, a un desfluorizador de bauxita en donde se elimina el 95% o más de los compuestos fluorados.

El efluente del desfluorizador de bauxita pasa a un sistema de fraccionación en donde las diferentes fracciones de hidrocarburos son separadas.

Aunque el tratamiento con bauxita elimina la mayoría de los fluoruros orgánicos, una pequeña cantidad, cerca de 0.0002 a 0.001%, permanece todavía en el alquilato total y se eliminan por un segundo tratamiento con bauxita a alta temperatura. La recirculación de isobutano, butano normal y propano contiene pequeñas cantidades de fluoruro orgánico.

El ácido gastado se neutraliza con hidróxido de calcio, por la baja solubilidad del fluoruro de calcio en agua, el agua desechada de la operación de neutralización tiene bajo contenido de iones fluoruro.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
---------------------	------

**FIG. 31 ALQUILACION CON ACIDO FLUORHIDRICO.**

JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ

Los productos de la alquilación de los procesos con ácido sulfúrico y con ácido fluorhídrico difieren ya que las plantas se operan a condiciones diferentes, pero si se operan a las mismas condiciones los productos pueden ser muy similares. Las mismas variables afectan a ambos procesos y las más importantes -- que afectan la calidad del producto son:

. Concentración de isobutano.- La concentración de isobutano no se correlaciona en forma diferente para cada proceso. En el proceso con ácido sulfúrico la relación es interna, o sea, porcentaje de isobutano a olefina en la zona de reacción. En el -- proceso con ácido fluorhídrico la relación es externa, o sea, - porcentaje de isobutano a olefina en la alimentación incluyendo el isobutano recirculado.

. Velocidad de la olefina.- La velocidad de la olefina da una medida del uso del catalizador y es definida como el volumen de alimentación de olefina por hora por volumen de catalizador activo. Esta variable es considerada indirectamente por medidas del tiempo de contacto del hidrocarburo en la zona de reacción. Para el proceso con ácido sulfúrico los tiempos de contacto son de 20 a 30 minutos y para el proceso con ácido fluorhídrico los tiempos de contacto son de 8 a 20 minutos.

. Temperatura de reacción.- La temperatura de reacción causa grandes efectos en la calidad del producto. En ambos procesos incrementando la temperatura se aumenta el rendimiento, pero se reduce la calidad del alquilato. En el proceso con ácido sulfúrico, el efecto de la variación de la temperatura del reactor desde 35 hasta 55<sup>o</sup>F disminuye en 5 el número de octano. En el proceso con ácido fluorhídrico variar la temperatura de 125 a 60<sup>o</sup>F provoca una disminución de la calidad del producto en -- cerca de 3 números de octano.

. Potencia del catalizador.- La variación de la potencia - del catalizador afecta sobre la calidad del alquilato dependiendo del contenido de agua y del mezclado en el reactor, un ácido al 83% con 5% de agua da una alquilación más pobre que el mismo ácido con solamente 2% de agua. En el proceso con fluorhídrico

la acidez no es tan importante como en el proceso con sulfúrico ya que el mayor número de octano se obtiene en el rango de 87 a 89% en peso de ácido fluorhídrico, pero un aumento en la acidez disminuye la formación de fluoruros orgánicos.

. Inyección de la olefina.- La inyección de la olefina es más crítica en el proceso con ácido sulfúrico que en el proceso con fluorhídrico, puesto que, la reacción con ácido fluorhídrico es normalmente más rápida.

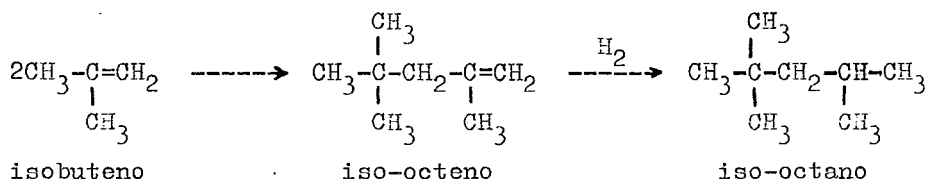
. Mezclado.- El mezclado es mucho más importante en el proceso con ácido sulfúrico porque el catalizador es más viscoso, porque la solubilidad del isobutano en ácido sulfúrico es más baja y porque la velocidad de reacción es más baja. La intensidad del mezclado en el proceso con ácido fluorhídrico puede ser lenta y necesita solamente lo necesario para mantener la emulsión y la transferencia de calor.

El consumo de ácido en ambas alquilaciones es bajo, cerca de 0.2 a 0.5 libras por barril de alquilato total. En los dos procesos el ácido de reacción es diluido por un polímero ácido aceitoso que se forma por reacciones laterales. El ácido sulfúrico generalmente no es regenerado en el local de la planta y su uso es de 0.3 a 1.0 libras por galón de alquilato total debido al polímero aceitoso en dilución. El ácido fluorhídrico es regenerado en la planta de alquilación y su consumo es aproximadamente de 0.4 libras por barril de alquilato total, este consumo puede ser minimizado por termodescomposición de fluoruros orgánicos. La formación de polímero aceitoso ácido varía con las condiciones de operación y con el tipo de olefina en la alimentación. En los dos procesos la formación del polímero aceitoso se reduce usando condiciones favorables de alquilación.



## 7).- POLIMERIZACION CATALITICA

Los hidrocarburos gaseosos no saturados que se producen en el cracking son materia prima muy valiosa para la producción de combustibles para motores con alto octanaje, además de servir - para la fabricación de alcoholes sintéticos y de productos derivados. El primer método empleado en gran escala se lleva a cabo polimerizando una fracción del cracking rica en olefinas gaseosas, para dar un producto líquido conocido como gasolina polimerizada o gasolina por polimerización, con un índice de octano - de 78 a 83. El proceso de polimerización es, en realidad, una - dimerización y se suele inducir con ácido fosfórico o con ácido sulfúrico.



Así, el isobuteno produce su dímero, el iso-octeno, constituido fundamentalmente por el isómero 2,4,4-trimetilpenteno-1, pero acompañado de un 20% del isómero 2,4,4-trimetilpenteno-2. Ambos isómeros, al hidrogenarlos, producen iso-octano que en estado puro, tiene un índice de octano, de 100.

En la práctica, el isobuteno se encuentra en mezclas, por ejemplo, como componente de la fracción C<sub>4</sub> de la gasolina de -- cracking, fracción que contiene además los dos butenos (-1 y -2) y los dos butanos (n- e iso). No obstante, el isobuteno tiene - una mayor afinidad para el ácido que los butenos y, cuando la - fracción se hace pasar a través de ácidos a 20-35<sup>o</sup>C, se absorbe selectivamente el isobuteno. Entonces, la solución se calienta a 100<sup>o</sup>C y la polimerización es completa. El iso-octeno obtenido tiene una pureza de un 85% y al hidrogenarlo produce iso-octano con un índice de 91 a 97. El producto tiene un punto de ebullición demasiado elevado para ser usado como combustible en aviación, por lo que se mezcla con hidrocarburos más volátiles. Una

gasolina de aviación típica de 100 octanos contiene alrededor de 40% de iso-octano, 25% de isopentano, 35% de gasolina básica desparafinada y 4 cc por galón de TEL.

El propano y el buteno son gases a temperatura ambiente. La cantidad de estos hidrocarburos que puede ser incluida en combustibles líquidos para motor está limitada por sus altas presiones de vapor, a menos que sean convertidos en líquidos como se efectúa en la alquilación, su valor solamente es como combustibles gaseosos. Por lo tanto, los procesos de polimerización son de gran utilidad debido a que convierten productos gaseosos de valor combustible en hidrocarburos líquidos de alto octano que se emplean como mezclas en la gasolina para motor, o como carga base para ayudar a la hidrogenación del dímero.

El catalizador está empacado en tubos verticales y el gas que contiene las olefinas es pasado a través del catalizador bajo condiciones predeterminadas de temperatura y presión. La polimerización toma lugar, uniéndose las olefinas para producir olefinas de alto punto de ebullición; el producto sale del sistema de reacción y es subsecuentemente fraccionado para la recuperación del polímero líquido o del dímero. El catalizador permanece activo durante grandes períodos de tiempo y si la regeneración es necesaria puede ser fácilmente llevada a cabo por un procedimiento simple con aire.

La polimerización catalítica aumenta su aplicación conforme la gasolina de 100 octanos para aviación disminuye, porque ésta permite una conversión económica de olefinas gaseosas para una fracción mezclada de alto octano.

Las unidades de polimerización catalítica son construídas con capacidades entre 125000 y 27000000 de  $\text{ft}^3$  por día, con bajos costos, facilidad de operación y mejoramiento en calidad y cantidad de la producción de gasolina. Las unidades de polimerización catalítica consisten esencialmente de un compresor, calentador, tanques catalíticos, enfriador y estabilizador, el cual es más bien una columna empacada de un tipo de doble cubierta. Presiones elevadas alrededor de 500 psig reducen el tamaño del equipo necesario y ayudan a obtener una vida larga del

catalizador.

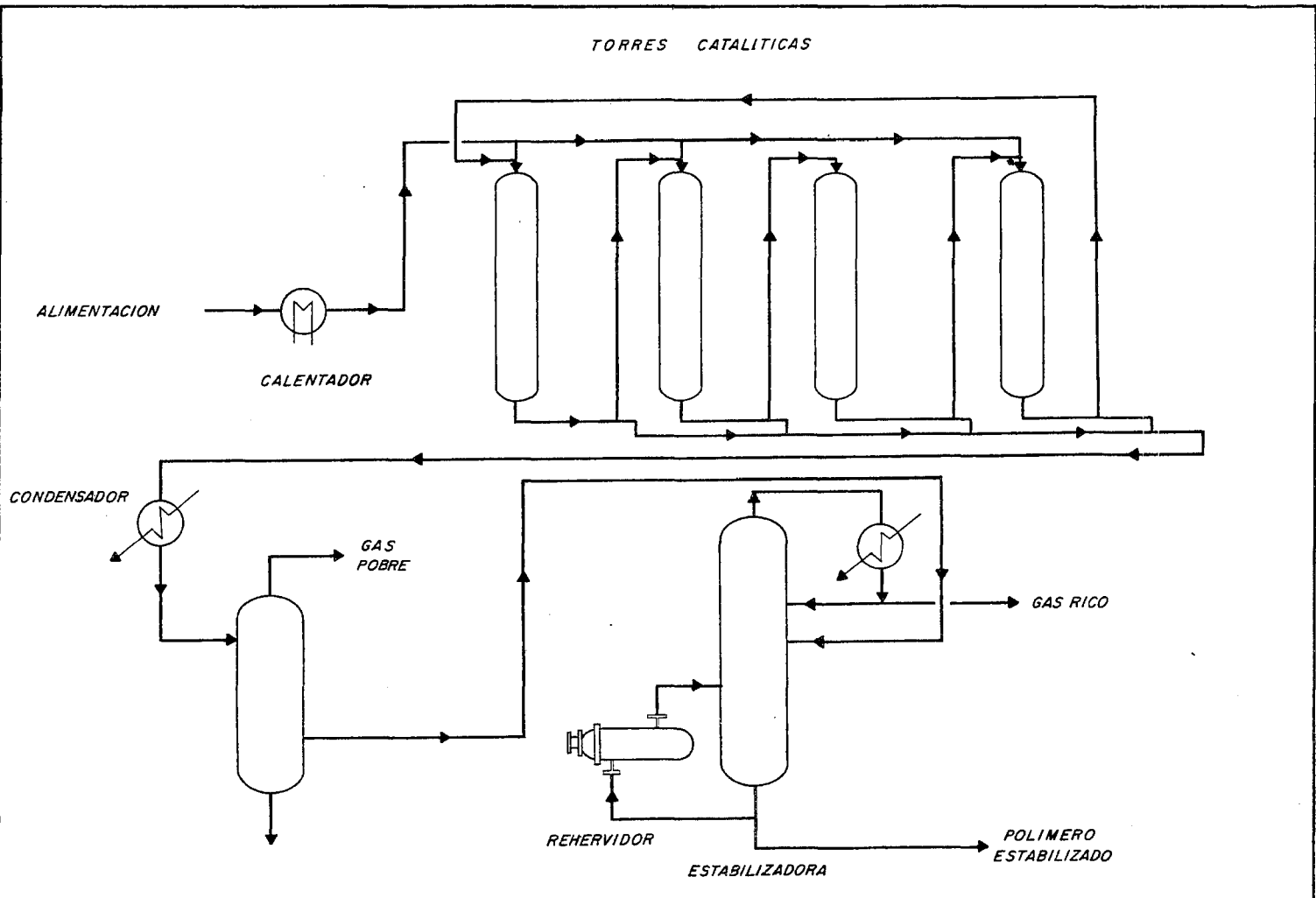
La figura 32 muestra un diagrama de flujo de una unidad típica de polimerización catalítica.

La carga de alimentación es una fracción proveniente de -- las unidades de cracking rica en olefinas gaseosas. Estas olefinas gaseosas son primeramente calentadas en un horno hasta que alcanzan una temperatura de 350 a 400<sup>o</sup>F para posteriormente pasar a través de una serie de torres catalíticas llenas de catalizador de ácido fosfórico sólido. La alimentación pasa en flujo descendente a través de los tubos catalíticos, usualmente de 24 pulgadas de diámetro.

El polímero que sale de la serie de torres catalíticas se envía a un condensador de donde sale a aproximadamente 165<sup>o</sup>F y se descarga a un separador. En el separador se retiran los gases disueltos no polimerizados. Los polímeros que salen del separador se mandan a un estabilizador. Del estabilizador se obtiene por el fondo una corriente de polímeros estabilizados (en mayor proporción iso-octano), y por el domo se obtiene una corriente de gas gastado.

En las refinerías donde el contenido de olefinas del gas - craqueado es alto, parte del gas gastado se recircula del estabilizador a las torres catalíticas para controlar la temperatura de los tubos catalíticos. Es necesario el control de temperatura porque la actividad del catalizador va disminuyendo y tendrá que aumentarse el calor involucrado para obtener una alta - conversión olefínica.

Si en la carga de alimentación existe sulfuro de hidrógeno éste debe de ser eliminado antes de la reacción de polimerización. En algunos casos el sulfuro de hidrógeno puede ser eliminado por desmercaptanización con sosa cáustica sin ser necesaria la desulfuración de la carga.



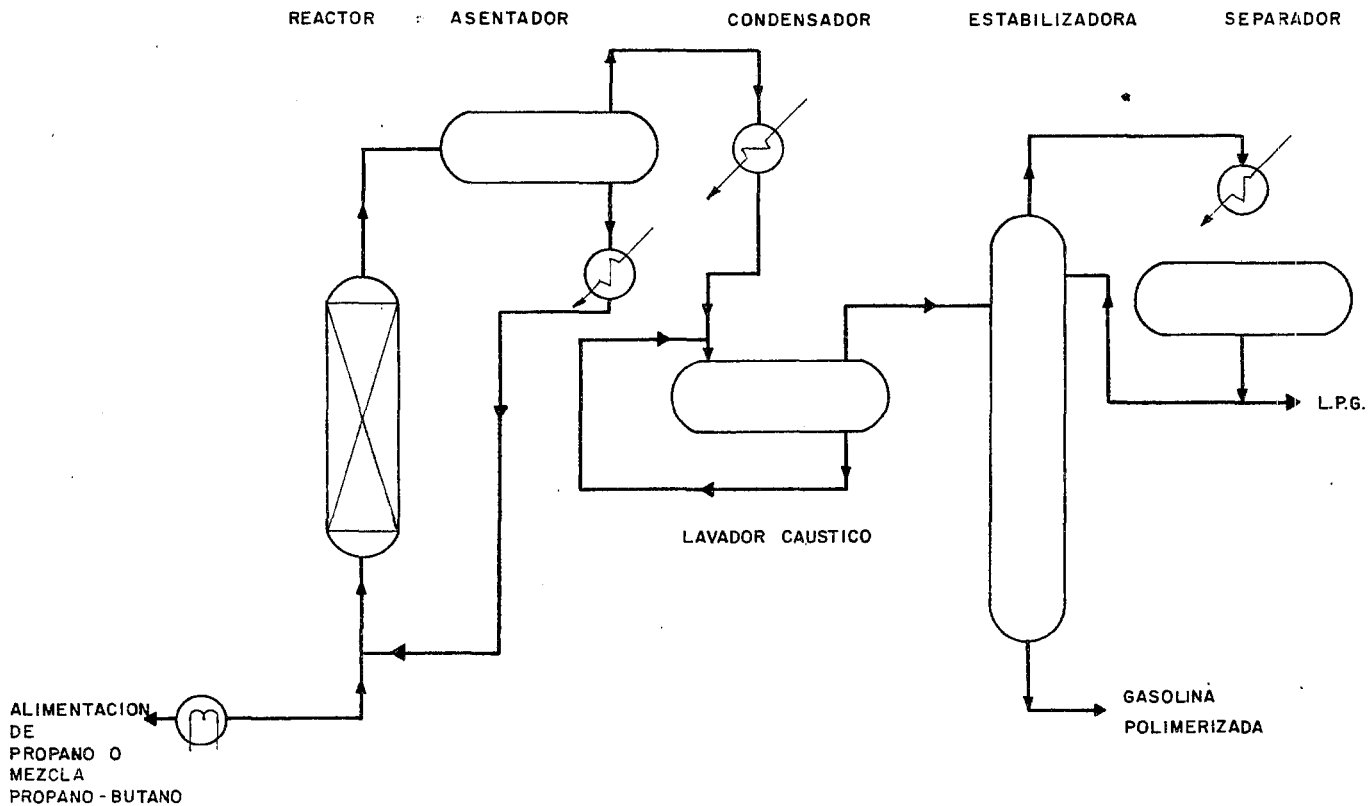
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 32 UNIDAD DE POLIMERIZACION CATALITICA	
AMPARO MARTINEZ BAHENA	

Proceso Unifining de polimerización catalítica.

Este proceso se utiliza para polimerizar propileno o una mezcla propileno-buteno para obtener gasolina polímera empleando como catalizador ácido fosfórico líquido.

La alimentación de hidrocarburos y el catalizador ácido -- son puestos en contacto en un reactor de alta eficiencia. Las -- principales ventajas de este proceso son excelente control de -- la temperatura, alta conversión de olefinas, simplicidad de recuperación del producto y facilidad de sustitución del cataliza -- dor gastado sin necesidad de que la planta pare.

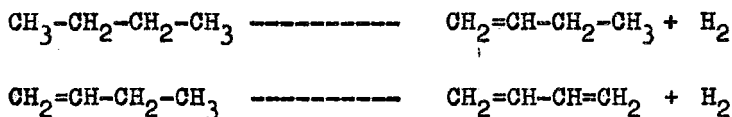
El diagrama de flujo del proceso unifining se muestra en -- la figura 33. La alimentación de hidrocarburos es primeramente calentada y despues introducida en el reactor de alta eficien -- cia en donde se pone en contacto con el ácido fosfórico líquido. Los hidrocarburos polimerizados salen del reactor y pasan a un tanque sedimentador en el que se separa el ácido arrastrado y -- se retorna al reactor, pasándolo previamente por un enfriador. Los polímeros salen del tanque sedimentador y despues de ser -- condensados pasan a un lavado cáustico donde se eliminan las -- trazas de ácido presentes. Del lavador los polímeros pasan a -- una columna estabilizadora en donde se separa por el fondo la -- gasolina polímera y por el domo salen los gases ligeros, sien -- do así recuperados, una parte de los gases ligeros se recircula al estabilizador y la otra parte puede ser enviada nuevamente -- al reactor de polimerización.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 33 PROCESO UNIFINING DE POLIMERIZACION CATALITICA	
TOMAS BENITEZ CABALLERO	

### 8).- DESHIDROGENACION CATALITICA

Este proceso es básico en la producción de butadieno que es el principal componente del hule sintético. Teniendo en cuenta que la ruptura de los enlaces carbono-carbono se produce con mayor facilidad que la de los enlaces carbono-hidrógeno por lo menos en lo que se refiere a las parafinas superiores, los procesos comerciales de deshidrogenación dependen de catalizadores adecuados, como óxidos de cromo-molibdeno, vanadio o zinc, depositados sobre soportes de alúmina, de gel de sílice o de carbón activado. De esta manera se consiguen los rendimientos totales de 80 a 95% en la deshidrogenación de etano, propano y butanos. Las condiciones de operación son alta temperatura, 1000°F, baja presión, 2.5 psia. Por influjo de los catalizadores las olefinas sufren deshidrogenación formándose diolefinas y no compuestos acetilénicos. En todos los casos, los dos dobles enlaces -- que aparecen en las moléculas de olefinas se hallan en posiciones conjugadas. Por ello se recomiendan presiones bajas y temperaturas altas además de un tiempo muy breve de contacto con el catalizador para obtener rendimientos totales de 70 a 80%.



Originalmente el butadieno y las diolefinas similares eran compuestos altamente indeseables por su tendencia de formar goma en la gasolina, actualmente, son hidrocarburos altamente deseados y son separados para la producción de hule sintético.

La deshidrogenación de las parafinas contenidas en el gas natural y en la gasolina abren un campo muy extenso de posibilidades para la producción de químicos. El proceso de deshidrogenación produce olefinas y diolefinas que son materiales básicos excelentes para síntesis orgánicas de valiosos productos químicos.

## CAPITULO VI

### COMBUSTIBLES LIQUIDOS

Los combustibles líquidos son de gran importancia debido a su extensa aplicación, se usan en plantas de proceso para calentadores, reactores, evaporadores calentados a fuego directo, -- hornos, generadores de vapor, turbinas de gas y máquinas de combustión interna; en transportes como automóviles, aviones, locomotoras, barcos, tractores, etc.; en uso doméstico para calefacción, hornos domésticos y de oficina, etc.; en plantas de energía eléctrica; etc.

Los combustibles líquidos pueden ser ligeros o pesados; -- los pesados debido a su alta viscosidad se distribuyen en cañeros-tanque calentados con vapor, en las plantas de proceso se almacenan en tanques calentados y en las grandes instalaciones se circulan continuamente entre el almacenamiento calentado y el horno, mediante este procedimiento el combustible se conserva a la temperatura correcta para ser quemado y se mantiene a una presión constante en los quemadores, de modo que el control de encendido es bastante sencillo. Los combustibles ligeros se usan para máquinas de combustión interna, los motores de combustión interna rara vez se emplean en las plantas de proceso excepto para ciertos servicios auxiliares. El almacenamiento de combustible para motores de combustión interna es sencillo, dado que los combustibles utilizados no requieren más calentamiento que el que tienen en el propio motor.

Los combustibles líquidos pueden clasificarse como sigue:

1).- Gasolinas.

Gasolina natural.

Gasolina de automóvil.

Gasolina de aviación.

2).- Combustibles diesel.

Gasóleos.

Combustóleos.

Kerosinas.



## 1).- GASOLINAS.

Naturaleza de la detonación en motores de encendido por -- chispa.- El rendimiento de un motor que funciona conforme a un ciclo de volumen constante viene dado por:

$$E = 1 - (1/r)^{\gamma-1}$$

donde r = relación de compresión, y

$\gamma$  = relación (calor específico a P cte./calor específico a V cte.) 1.296

para una mezcla pobre de gasolina/aire.

En consecuencia, cuanto mayor es la relación de compresión, mayor es el rendimiento.

Con el aumento de presión, se eleva la temperatura alcanzada antes de la chispa, con relaciones de compresión altas, la temperatura puede alcanzar el punto de ignición espontáneo de ciertos hidrocarburos.

La temperatura de ignición espontánea es baja para los hidrocarburos de cadena recta y alta para los aromáticos, por ejemplo:

n-pentano	= 218°C
combustible diesel (tipo parafínico)	= 247°C
tolueno	= 550°C
benceno	= 580°C

La ignición espontánea antes de formarse la chispa produce una detonación repentina, por lo tanto, ésta puede ocurrir con más facilidad en el caso de las parafinas de cadena recta, que en el caso de los aromáticos.

La detonación es el factor límite principal para el desarrollo de potencia en un motor de encendido por chispa. El fenómeno aparece como un martilleo metálico agudo procedente del cilindro del motor. El efecto es causado por la detonación, produ

ciendo una onda de presión vibratoria que precede a la presión normal de trabajo. El resultado es recalentamiento y pérdida de potencia. El factor más importante de diseño es la relación de compresión en la culata del cilindro.

Para un combustible y un motor cualquiera, existe un límite máximo en la relación de compresión que puede emplearse sin causar detonación. Por otra parte, el combustible que puede emplearse en un motor con una relación de compresión dada se define por su valor antidetonante.

Anteriormente, utilizando un valor de compresión variable se comprobó que el tolueno era un combustible adecuado para emplearlo con altas relaciones y se propuso una escala de valores de detonación en la que se asignaba al tolueno un valor máximo de 100. También se introdujo el concepto de relación de compresión máxima útil (HUCR) para las gasolinas, que indicaba la relación máxima a la que podían ser empleadas con seguridad, por ejemplo:

Composición aproximada de la gasolina			HUCR
Parafinas %	Alicíclicos %	Aromáticos %	
10	85	5	5.9
38	47	15	5.35
68	20	12	4.7

Posteriormente se comprobó que los hidrocarburos de cadena ramificada, tales como el iso-octano, son superiores a los aromáticos en valor antidetonante, y se propuso una nueva escala de valores de detonación en la que se asignó el valor de 100 al iso-octano y el de cero para el n-heptano.

El número de octano para un combustible es el porcentaje en volumen de iso-octano en una mezcla de iso-octano/n-heptano, con la misma tendencia a la detonación que el combustible.

La adición de pequeñas cantidades de TEL (tetraetilo de plomo) a las gasolinas eleva notablemente sus valores antideto-

nantes, siendo la cantidad máxima utilizada aproximadamente ---  
1.32 cm<sup>3</sup>/litro.

Algunas gasolinas responden mejor que otras y, con una esencia adecuadamente preparada, se puede elevar fácilmente el número o valor antidetonante hasta un límite superior al del iso-octano.

Los valores del número de octano (N.O.) superiores a 100 - se conocen como números de comportamiento (NC) y las mejores gasolinas de aviación empleadas hoy tienen NC próximos a 160.

Los patrones empleados son mezclas de iso-octano y tetraetilo de plomo, cuya relación entre composición y número de comportamiento se representa en la figura 34.

Este método no se emplea directamente con los motores de - automóvil, para los que es conveniente que las unidades por encima de 100 número de octano sean aproximadamente iguales en valor a las unidades inferiores a 100. La siguiente relación es - para gasolinas de automóvil con números de octano superiores a 100:

$$\text{N.O.} = 100 + (\text{NC} - 100/3)$$

Las gasolinas responden de diverso modo a la adición de tetraetilo de plomo. El orden de efecto decreciente (llamado respuesta al plomo) es parafinas ---- alicíclicos ---- olefinas -- -- aromáticos. Los alcoholes responden negativamente, como ocurre con los compuestos de azufre y los aceites lubricantes.

#### Relaciones entre valor antidetonante y composición:

. Los N.O. más altos se obtienen con aromáticos, por ejemplo, benceno o tolueno, e isoparafinas altamente ramificadas, - por ejemplo, iso-octano.

. Para las parafinas y las olefinas los N.O. decrecen al - aumentar la longitud de la cadena.

. Para las olefinas isómeras el N.O. aumenta a medida que el doble enlace se aproxima al centro de la molécula.

. Para los aromáticos, la adición de cadenas laterales hasta de tres átomos de carbono de longitud, mejora el N.O. De ahí

en adelante, el N.O. decrece en proporción a la longitud de la cadena más larga.

. Los alicíclicos tienen generalmente N.O. más bajo que -- los aromáticos correspondientes.

. Para los alicíclicos cuanto mayor es el tamaño del anillo y la longitud de las cadenas naturales, menor es el N.O.

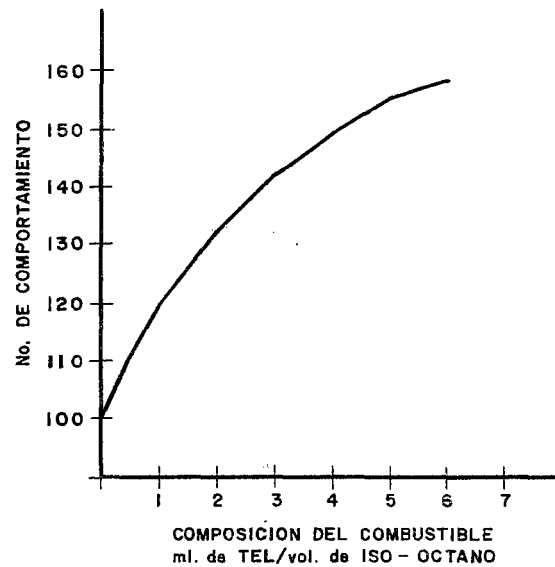
. Las olefinas poseen N.O. superior al de las parafinas correspondientes.

#### Números de octano de mezclas:

. Las mezclas de dos parafinas tienen N.O. directamente -- proporcional al porcentaje de cada una.

. Las mezclas de aromáticos y parafinas el N.O. es más de la mezcla es más bajo de lo que se espera de una relación lineal.

. Para mezclas de olefinas y parafinas, el N.O. de la mezcla es más alto de lo esperado.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 34 RELACION ENTRE NUMERO DE COMPORTAMIENTO Y COMPOSICION	
AMPARO MARTINEZ BAHENA	

### Gasolina natural.

La gasolina natural es el líquido que acompaña al gas natural húmedo; se separa por compresión o por absorción con fracciones del petróleo con bajo contenido en volátiles, o bien por combinación de ambos sistemas. El intervalo reducido de ebullición de la gasolina natural, o su tendencia a vaporizarse fácilmente, hacen de la misma un excelente combustible de motor para climas fríos cuando la gasolina común puede fallar al no producir una adecuada ignición. La gasolina natural generalmente tiene un número de octano más elevado que la gasolina normal de destilación directa, debido en gran parte al elevado contenido de butano. Los destilados (o condensados) tienen, generalmente, números de octano ligeramente inferiores debido a que en ellos se encuentran porcentajes mayores de hidrocarburos de elevado punto de ebullición.

La composición de la gasolina natural influye considerablemente en su presión de vapor como consecuencia de la gran diferencia que existe entre las presiones de vapor de los componentes de bajo punto de ebullición. La presión de vapor del propano es muy elevada y por ello una pequeña cantidad del mismo aumentará mucho la presión de vapor total. Si mediante un buen fraccionamiento, el butano sustituye al propano, la gasolina resultante tiene una presión de vapor mucho más baja. Por cada litro de propano que se halla presente en la gasolina (a 14 lb) - se requieren aproximadamente 5.53 litros de butano o 3.5 litros de isobutano para sustituir al propano sin cambiar la presión de vapor. Establecido en forma inversa significa que el rendimiento total de una gasolina, puede ser aumentado en forma aproximada en un 4.35 y en un 2.5% respectivamente reemplazando el propano por butano o isobutano, sin embargo, éstos deben hallarse en suficiente cantidad en la gasolina cruda. Por eso, resulta conveniente la eliminación cuidadosa del componente más ligero de una gasolina cruda mediante un buen fraccionamiento en un estabilizador.

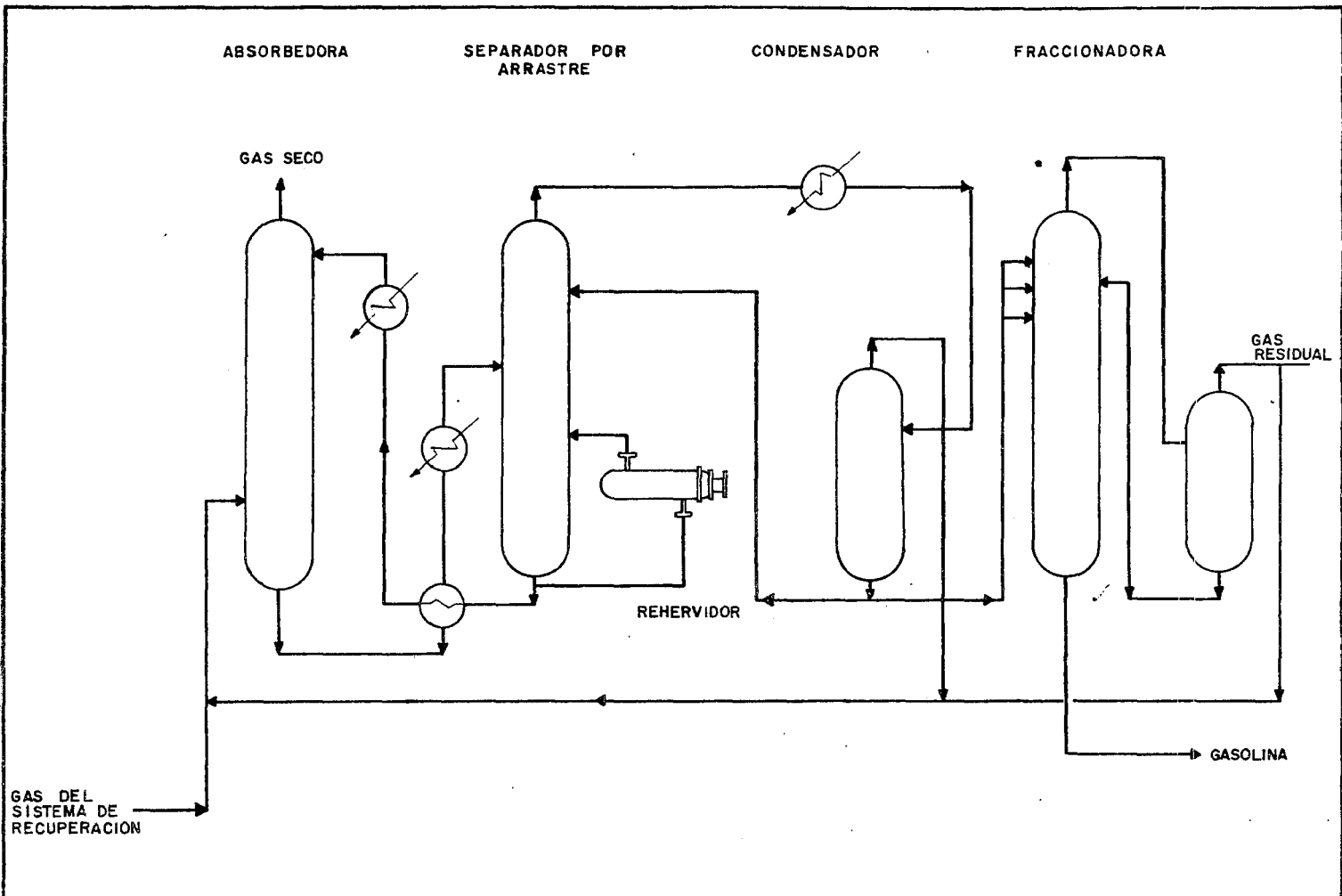
La gasolina natural se obtiene del gas procedente del petróleo a su salida de los pozos, o bien de pozos de gas, o de -

ambas fuentes.

La figura 35 muestra un diagrama simplificado de la operación completa de absorción, separación por arrastre y estabilización, para la obtención de gasolina natural.

El gas húmedo se comprime y se introduce en la columna de absorción donde circula a contra corriente con el aceite de absorción y deja la parte superior como gas seco natural o de refinera. El aceite de absorción rico deja la columna por la parte inferior, intercambia calor con el aceite de absorción pobre y caliente, pasa a un calentador y después entra a la columna de separación por arrastre de vapor. En el separador puede producirse algún fraccionamiento como una separación por arrastre de vapor y por lo tanto el calor se suministra por el fondo mediante un rehervidor de vapor de agua y se emplea a reflujó en la parte superior. La gasolina natural no estabilizada o cruda y el vapor de agua destilan y dejan al absorbedor por la parte superior y son enviados a un condensador. Los constituyentes ligeros no pueden ser condensados y son separados de la gasolina para ser devueltos al absorbedor. La gasolina no estabilizada - sale del separador y se envía por medio de bombas a unos intercambiadores de calor para de ahí pasar al estabilizador donde - se produce gasolina natural estable y gas seco. El estabiliza--dor es una columna de fraccionación común que posee un rehervidor de vapor de agua. A veces es más económico permitir qe parte de los hidrocarburos de la gasolina escapen con el gas residual del estabilizador y enviar a éste al absorbedor, que puede realizar una tarea exacta de fraccionamiento.

Cuando se manipulan grandes cantidades de gas se justifica el empleo de plantas sumamente complicadas en las que el aceite de absorción rico es separado por arrastre en etapas. El arrastre por etapas o separación por etapas se realiza reduciendo la presión en lugar de aumentar la temperatura, lo que ayuda a retener los compuestos de bajo punto de ebullición en el líquido, y por lo tanto, es útil también en la separación del gas del petróleo crudo.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 35 PROCESO DE OBTENCION DE GASOLINA NATURAL	
AMBARD MARTINEZ BAILENA	



### Gasolina de automóvil.

. Potencia máxima.- El rendimiento y la economía son más importantes en los motores de automóvil que la necesidad de potencia máxima. El aire teórico requerido para la combustión completa de un combustible dado puede calcularse cuando se conoce la composición química o el análisis. Un kilogramo de heptano, que puede considerarse como un hidrocarburo típico de las gasolinas de automóviles requiere 15 kilogramos de aire para su combustión completa. Los límites de inflamabilidad, referidos a peso, son 7 kilogramos de aire (mezcla de máxima riqueza) a 20 kilogramos de aire (mezcla de mínima riqueza) por kilogramo de heptano. La potencia máxima se obtiene con una relación aire combustible de 12.5 a 1.0. La mezcla más económica para velocidad normal es 17 a 1. Para obtener una marcha económica con elevado rendimiento en velocidad, se emplean inyectores principales y de compensación en los carburadores. El desarrollo de potencia máxima depende de la relación de compresión y de la puesta a punto del encendido, esto sólo puede lograrse en condiciones no detonantes, cuando se produce el encendido antes del punto muerto superior, de forma que se produzca aproximadamente la mitad del aumento de presión antes del punto muerto superior. - El número de octano debe elevarse cada vez que se aumenta la relación de compresión para impedir la detonación, el tipo de motor afecta a esta relación, para un mismo motor, el número de octano debe elevarse desde aproximadamente 80 hasta 105 cuando se aumenta la relación de compresión de 7 a 1 hasta 11 a 1.

. Volatilidad y campo de temperaturas de ebullición.- La volatilidad se determina por el campo de destilación y por la presión de vapor. Estos afectan al comportamiento del motor del automóvil. La temperatura a la que se destila el primer 10% es una medida de la facilidad de arranque.

. Presión de vapor.- La presión de vapor de los componentes de la gasolina de automóvil varía desde aproximadamente 0.6 lb/in<sup>2</sup> a 100°F para el octano hasta más de 14.5 lb/in<sup>2</sup> para los componentes más volátiles. Las especificaciones de presión

de vapor deben ajustarse conforme a temperatura y altitud para evitar la "bolsa de vapor".

. Poder calorífico y densidad relativa.- Estos afectan al diseño del carburador y frecuentemente no se incluyen en las especificaciones. Las mezclas de bencol poseen densidades más elevadas que las esencias del petróleo, de modo que resultan más baratas referidas a volumen.

. Punto de congelación.- El benceno es un componente común de las gasolinas de automóvil, principalmente de las mezclas alcohol-bencol-esencia. El benceno se congela a  $5.5^{\circ}\text{C}$  y el metaxileno a  $-25^{\circ}\text{C}$ . Los componentes restantes de la gasolina de automóvil o de las mezclas de bencol se congelan todos a temperaturas inferiores a  $-50^{\circ}\text{C}$ . Generalmente no se especifica el punto de congelación de la gasolina de automóvil, excepto, posiblemente, para empleo en climas árticos.

. Estabilidad al almacenamiento.- Las gasolinas de cracking que contienen olefinas son propensas a las reacciones de oxidación-peróxido-polimerización, y requieren la adición de un antioxidante (ver aditivos) para impedir la oxidación o espesamiento durante el almacenamiento.

#### Gasolina de aviación.

. Potencia máxima.- La potencia máxima se consigue aumentando la relación de compresión y el caudal de aire y combustible a través del motor, por medio de la sobrealimentación (o sobrealimentación). El aumento máximo permisible de la relación de compresión viene determinado por el número de octano del combustible, con o sin la adición de TEL. El aumento permisible de sobrealimentación se determina por la relación aire/combustible. El combustible suplementario de una mezcla rica actúa como un refrigerante interno, suprimiendo la detonación y permitiendo así la obtención de mayores potencias del motor. Por esto las especificaciones para gasolinas de aviación exigen dos valores antidetonantes conocidos como el método de aviación con mezcla pobre y el de aviación con mezcla rica.

. Respuesta de la mezcla.- Si se representan las relaciones aire/combustible en función de la potencia efectiva para una serie de incrementos de sobrealimentación se obtiene una curva, puede establecerse para cada curva una posición de detonación insipiente. Si se relacionan tales posiciones mediante una nueva curva, se establece el límite entre las condiciones no detonantes y las detonantes, tal curva demuestra que puede obtenerse una potencia mucho mayor mediante sobrecarga (por ejemplo en el despegue) con mezclas ricas (relación aproximada de 11 a 1) que son mezclas pobres (relación aproximada de 14 a 1 hasta 16 a 1).

. Volatilidad y zona de ebullición.- La volatilidad debe controlarse estrechamente, ya que, el combustible debe quemarse en el motor en la fase vapor, pero se introduce en estado líquido. Si la volatilidad es demasiado baja, se producen dificultades en el arranque y se diluye el aceite lubricante. Las dificultades debidas a la baja volatilidad se acentúan por el empleo de dibromuro de etileno en el TEL. Si la volatilidad es demasiado alta, se producen vapores en depósitos y tuberías, ocasionando dificultades de bombeo y de dosificación y peligro de explosión. Es satisfactorio un intervalo de ebullición de 30°C a 150°C. Algunas gasolinas requieren combustible de arranque especial de alta volatilidad, por ejemplo, de campo de ebullición de 30 a 75°C.

. Presión de vapor.- Esta no viene determinada con exactitud por el campo de destilación, principalmente en relación con los componentes extremadamente volátiles, o con hidrocarburos gaseosos y el aire disueltos en el combustible. Con la disminución de presión atmosférica en los vuelos de gran altura, estos gases o vapores se desprenden de la solución ocasionando bolsas de vapor y un funcionamiento defectuoso. Las bombas de sobrecarga, provistas de conos desasereadores devuelven el vapor a los tanques. La cantidad de constituyentes muy volátiles presentes se determina por el ensayo de presión de vapor. Los límites de la especificación de la presión de vapor están generalmente comprendidos entre 5.5 y 7.0 lb/in<sup>2</sup> a 100°F.

.Poder calorífico y densidad relativa.- Estas propiedades - deben considerarse en conjunto para determinar: la potencia máxima por unidad de peso y la potencia máxima por unidad de volumen. Los hidrocarburos de baja densidad relativa (parafinas) poseen la máxima energía térmica por kilogramo. Sin embargo, el elevado poder calorífico de las parafinas normales no puede aprovecharse completamente debido a sus bajos valores antidetonantes.

Los aromáticos producen más depósitos de carbón que las parafinas. Estas consideraciones conjuntas favorecen el empleo de isoparafinas para gasolinas de aviación. El poder calorífico de las gasolinas se determina en la bomba calorimétrica. El producto anilina-densidad se indica algunas veces como variante del poder calorífico. Este es el producto del punto de anilina, en grados Farenheit, por la densidad relativa, en grados API a  $-15.6^{\circ}\text{C}$ . El producto puede convertirse en kilocalorías por kilogramos netos mediante el uso de tablas tipo.

. Punto de congelación.- Este no debe ser superior a  $-60^{\circ}\text{C}$ , a fin de evitar los inconvenientes debidos a la formación de cristales en las tuberías de alimentación y filtros. El benceno queda excluido por estos motivos, pero la mayoría de los componentes restantes posibles de la gasolina de aviación tienen puntos de congelación inferiores a  $-60^{\circ}\text{C}$ .

. Punto de inflamación y límites de inflamabilidad.- El punto de inflamación no se incluye en las especificaciones para gasolinas de aviación, debido a que los componentes volátiles proporcionan siempre suficientes vapores para formar una mezcla inflamable a la temperatura ambiente. El peligro debido a explosiones de vapores de hidrocarburos en el aire se determina por sus límites de inflamabilidad. Existe una estrecha relación entre presión de vapor, presión atmosférica y concentración de vapores en el aire para una gasolina dada. Estos factores se expresan como bandas de explosividad, las cuales definen los límites de altitud-temperatura-inflamabilidad para los combustibles de aviación.

. Solubilidad en agua.- Las gasolinas de aviación son esen-

cialmente insolubles en el agua, pero la mayoría de las especificaciones incluyen un límite de 2 por 80 mililitros. Un requisito más importante es una superficie clara de separación entre el agua y la esencia, la espuma produce averías en el filtro.

. Fluidos de sobrecarga.- Estos se emplean para aumentar la potencia del motor en el despegue. Se ha comprobado que el producto de potencia sin detonación y al mismo tiempo el refrigerante más eficaz, es una mezcla de metanol (alcohol metílico) y agua 50/50 ó 60/40.

. Estabilidad al almacenamiento.- ( ver aditivos).

## 2).- COMBUSTIBLES DIESEL

Ignición por compresión (ciclo de 4 tiempos).- El aire se comprime a una presión comprendida entre 31 y 47  $\text{kg/cm}^2$ ; la temperatura es de 500 a 600°C. Para los motores diesel se inyecta el combustible cerca del extremo superior de la embolada de compresión, 15° antes del punto muerto superior, el combustible atomizado se inflama espontáneamente y la presión aumenta como consecuencia de la combustión hasta 70-72  $\text{kg/cm}^2$ . la inyección de combustible termina a 5° después del punto muerto superior, la combustión termina 8° antes de punto muerto superior (PMS). El combustible utilizado debe inflamarse espontáneamente por lo menos a 30°C por debajo de la temperatura del aire comprimido. La ignición tiene lugar a través de minúsculas gotas del combustible en una corriente de aire a alta velocidad, hay un periodo de retardo durante el cual las gotitas se vaporizan y calientan a la temperatura de ignición espontánea, este periodo viene seguido por una rápida combustión en el cilindro con aumento constante de la presión. La mayor parte del combustible inyectado residual se quema uniformemente en el inyector de combustible. La presión comienza a descender poco después del final del periodo de inyección, por ejemplo, a 10° después del PMS. Después -- puede producirse una combustión retardada del combustible pulverizado sobre las paredes de los cilindros y pistones.

En los motores diesel de alta velocidad el periodo entre el comienzo de la ignición y la combustión inicial ( tiempo de -

retardo) puede ser de 0.6 ms, y el período de inyección 1.7 ms. Con un buen combustible diesel el tiempo de retardo es breve. - Cuando se emplean combustibles de tiempo de retardo prolongado (altas temperaturas de ignición espontánea), una gran parte de la carga se inyecta al cilindro antes de que se inicie la ignición, produciendo una combustión violenta, un repentino aumento de la presión y una marcha brusca e irregular, este conjunto de fenómenos se conoce como detonación diesel.

Los hidrocarburos parafínicos de cadena recta entran en ig nición más fácilmente que los aromáticos y son por lo tanto com bustibles diesel más adecuados. De hecho, todos los tipos de -- combustóleos ligeros con números de octano bajo son combusti--- bles diesel de alta calidad, los combustóleos de alto número de octano no son combustibles diesel satisfactorios. En otras palabras, los buenos combustibles para encendido por chispa son ma- los combustibles para ignición por compresión, y viceversa.

El número de cetano de un combustible diesel es el porcenta- je en volumen de cetano de una mezcla de cetano/ -metil naftal eno que se comporta igual en un motor normal de ignición por - compresión que el combustible. El número de cetano se utiliza - para indicar la calidad de un combustible líquido para motores de ignición por compresión. El hidrocarburo de cadena recta ce- tano  $C_{16}H_{34}$  es quizá el mejor combustible diesel para alta velo- cidad que se conoce y tiene asignado un valor de 100. Los hidro- carburos aromáticos son combustibles diesel de baja calidad y - se asigna un valor de cero al hidrocarburo aromático -metilnaf tal eno.

Números de cetano de combustibles diesel adecuados:

Motores diesel de alta velocidad	no menor de 50
Motores diesel de velocidad media	no menor de 35
Motores diesel de velocidad baja	no es importante, pero preferible- mente mayor de 15

Otro procedimiento para expresar la calidad de los combustibles diesel es por medio del empleo del índice diesel.

Índice diesel = punto de anilina en  $^{\circ}\text{F}$  . (densidad API/100)

Este sólo puede emplearse como una orientación aproximada de los números de cetano y no es aplicable a combustibles que -- contengan aditivos mejoradores de la calidad de ignición. El -- punto de anilina es la temperatura más baja a la cual el combustible es completamente miscible con un volumen igual de anilina. Para un combustible diesel de alta calidad el punto de anilina es mayor de  $21^{\circ}\text{C}$ .

Los motores diesel de alta velocidad pueden utilizar combustibles con punto de ebullición tan bajo como  $140^{\circ}\text{C}$ , que pueden denominarse correctamente kerosinas pesadas, en tanto que -- los motores diesel marinos modernos de velocidad baja funcionan con combustóleos residuales pesados. Estos últimos requieren un precalentamiento antes de su empleo para reducir la viscosidad a un nivel aceptable. Para los motores diesel de alta velocidad, el punto de destilación del 50% no debe ser superior a  $300^{\circ}\text{C}$ . -- Como los combustibles de automóviles se venden por volumen, un aumento de densidad hace mayor la cantidad de calor adquirida -- por litro. La medida en que es permisible este aumento de densidad depende del número de cetano del combustible, ya que un aumento de densidad significa una disminución del contenido parafínico. La viscosidad determina el caudal del fluido a través -- del mecanismo del inyector de combustible. Un aumento de viscosidad reduce las pérdidas alrededor del émbolo de la bomba de -- combustible, aumentando la potencia máxima obtenible con un motor dado. Los residuos de carbón, pueden considerarse juntamente con el contenido de azufre y, en el caso de motores marinos que utilizan combustóleos residuales, con el contenido de cenizas, son responsables en conjunto del enlodado de partes del motor y del desgaste excesivo, principalmente en el caso de motores diesel de velocidad baja. Los combustibles diesel de alta --

velocidad contienen menores proporciones de azufre y no contienen cenizas. Los efectos adversos debidos al azufre pueden reducirse por el uso de aceites lubricantes para servicios severos.

#### Gasóleos.

Los gasóleos son destilados del petróleo que hierven en el rango de temperatura de 400 a 700<sup>o</sup>F y sus aplicaciones directas como combustibles incluyen hornos domésticos, de oficinas, y pequeños hornos industriales. Las aplicaciones indirectas incluyen la fabricación de gas de agua carburado, y de otros gases - obtenidos del aceite por reacción con vapor de agua en presencia de catalizadores o refractarios. Las especificaciones para estas aplicaciones son menos exigentes en cuanto a tipo químico y los requisitos principales para la calefacción doméstica e industrial en pequeña escala son: viscosidad a 16<sup>o</sup>C menos de 24 centipuasas a fin de permitir la atomización del combustible -- sin precalentamiento y contenido de azufre bajo, preferiblemente menor que 0.5%, para reducir la corrosión y la contaminación atmosférica producida por los gases ácidos.

#### Combustóleos.

Los combustóleos basados en el petróleo comprenden cierto número de productos obtenidos por los procedimientos de destilación y reformado. Pueden ser productos de destilación directa - obtenidos por la destilación atmosférica y por vacío, o mezclas de éstos con fracciones de aceites residuales obtenidas por procedimiento de reformado.

La viscosidad es el factor principal que determina el equipo de atomización empleado para la combustión de combustóleos. La viscosidad baja es una propiedad inherente de las fracciones ligeras, kerosinas y gasóleos, y la viscosidad elevada de los aceites residuales puede reducirse por mezcla con productos menos viscosos, o por el proceso reductor de viscosidad.

Los combustóleos se especifican, a grandes rasgos, como ligeros, medios y pesados con viscosidades máximas de 49, 234 y - 860 centipuasas a 100<sup>o</sup>F respectivamente.



## Kerosinas.

Las kerosinas son productos de destilación del petróleo -- con rango de temperatura de ebullición 150-300°C, están comprendidas entre las fracciones de gasolina y gasóleo y su uso como combustibles comprende los cuatro grupos principales siguientes:

. Combustibles para la iluminación y la calefacción.- La kerosina para este fin se compone principalmente de hidrocarburos de tipo parafínico y debe arder con una llama limpia y blanca. Puede obtenerse por destilación directa de crudos de tipo parafínico o por extracción de destilados procedentes de crudos de base mixta por medio de disolventes.

. Kerosinas industriales para energía, aceites vaporizados para tractores.- Son combustibles de baja volatilidad, de alto punto de inflamación, aproximadamente 32°C, con un destilado mínimo de 40% a 200°C y son destinados para combustibles de tractores, el punto final de ebullición está próximo a 275°C y su valor antidetonante es bajo. Para la iluminación y la calefacción se prefieren productos alicíclicos para mejorar el número de octano.

. Combustible de turbina de gas, kerosina de turbina de aviación (motores de propulsión a chorro).- La turbina de gases puede quemar una variedad de combustibles, desde gasolina hasta combustibles residuales pesados, pero la forma de su unidad de combustión debe modificarse para adaptarla a las distintas calidades de combustible. Para el empleo en aviación se considera la altitud, la volatilidad del combustible y la seguridad. Las kerosinas son los combustibles más adecuados para turbinas.

. Combustibles para estatorreactores.- En los estatorreactores la compresión del aire para la combustión se efectúa por medio de la presión dinámica producida por el movimiento hacia adelante a velocidades elevadas. Las kerosinas son combustibles adecuados debido a la baja presión de vapor a grandes altitudes y a la elevada capacidad térmica por unidad de volumen.

## CAPITULO VII

### ADITIVOS

Los aditivos son compuestos químicos que se añaden en pequeñas cantidades a los productos del petróleo para impartir -- nuevas y útiles propiedades no obtenidas por procesamiento, o -- para obtener un nivel de calidad a más bajo costo que el que -- puede ser obtenido por procesamiento.

Los aditivos compiten entonces con el procesamiento de refinería como una ruta para mejorar la calidad del producto. Los aditivos pueden añadirse a los siguientes productos del petróleo:

- . Gasolina
- . Otros combustibles
- . Aceites para motor
- . Otros lubricantes
- . Otros productos

En esta sección solamente trataremos de los aditivos de la gasolina y de los combustibles. En la sección de refinación de aceites lubricantes se tratará lo relacionado a los aditivos de aceites y lubricantes.

Los aditivos usados en combustibles para motor (algunos -- son usados en gasolina de aviación) son de los siguientes tipos:

- 1) x.- Agentes antidetonantes y limpiadores
- 2).- Modificadores de depósito en la cámara de combustión
- 3).- Agentes anticorrosivos
- 4).- Agentes antioxidantes
- 5).- Desactivadores metálicos
- 6).- Agentes limpiadores en el sistema de inducción de combustible
- 7).- Agentes anticongelantes
- 8).- Tinturas

## 1).- AGENTES ANTIDETONANTES Y LIMPIADORES

Las gasolinas cambian en su resistencia para detonar y su calidad antidetonante se expresa como "número de octano".

Con el fin de evitar las detonaciones que se producen en los motores de combustión interna, con la siguiente pérdida de potencia, se añaden aditivos a los combustibles. La efectividad por unidad de peso de los aditivos varía enormemente, el producto más conocido entre los antidetonantes es el tetraetilo de plomo (TEL),  $Pb_2(C_2H_5)_4$ , pero también se emplea el tetrametilo de plomo. Este último es más eficaz que el TEL en los combustibles con elevado contenido en compuestos aromáticos.

Los compuestos antidetonantes contienen también dicloruro de etileno o dibromuro de etileno, con el fin de evitar la acumulación de plomo en el motor. El óxido de plomo que se forma a partir del TEL se transforma en cloruro o bromuro de plomo (ambos volátiles), que se expulsa con los gases de escape.

A las gasolinas de aviación también se les añade TEL. Por los requerimientos diferentes del motor del avión y por sus condiciones de operación la composición del fluido de aviación difiere del tipo automotriz en que el dibromuro de etileno se emplea como agente limpiador.

## 2).- MODIFICADORES DE DEPOSITO EN LA CAMARA DE COMBUSTION

Las razones de compresión del motor aumentan por problemas asociados con depósitos en la cámara de combustión. Razones de compresión altas provocan hollinamiento de las bujías y a su vez fallas de encendido. Los depósitos en la cámara de combustión también causan el encendido demasiado rápido de la mezcla aire-gasolina provocándose altas velocidades de empuje, o de manejo, en la superficie de ignición lo cual daña severamente al motor (perforaciones en los pistones). Otro problema que provocan los depósitos en la cámara de combustión es que aumentan los requerimientos de número de octano del motor, o sea que, después de varios miles de millas de operación el motor necesita gasolinas de mejor calidad para tener un buen funcionamiento.

Por adición de ciertos materiales, en bajas concentraciones

nes, se reducen grandemente los problemas causados por depósitos en la cámara de combustión. Estos materiales cambian la naturaleza del depósito y los más usados son, por lo general, compuestos de fósforo o compuestos de boro. La tabla 10 muestra una lista de compuestos que se adicionan a la gasolina para modificar los depósitos de la cámara de combustión.

El contenido típico de aditivos modificadores en una gasolina es aproximadamente 20 ppm de fósforo. Normalmente en gasolinas de aviación no se emplean aditivos modificadores de depósito de la cámara de combustión.

---

Aditivos modificadores de depósito de la cámara de combustión

---

Alquil fosfinas  
Alquil fosfitos  
Alquil fosfatos  
Aril fosfatos  
Alquil aril tiofosfatos  
Cloro alquil tionofosfatos  
Materiales fosfo-sulfurados  
Acidos boronícos alquilados  
Compuestos cíclicos borados  
Acido bórico en poliglicoles  
Acido bórico en éteres  
Acido bórico en alcoholes  
Boratos de glicoles

Tabla 10

---

3).- AGENTES ANTICORROSIVOS

El enmohecimiento es un grave problema en los tanques, tuberías y cisternas usadas para transportar la gasolina automotriz y también en los sistemas de combustible del automóvil. El enmohecimiento se promueve por agua la cual puede entrar a los sistemas de almacenamiento, durante la transportación de la ga-

solina o al carro. El agua de mar es particularmente perjudicial y es un problema constante cuando la gasolina es transportada -- por mar. El enmohecimiento provoca que las paredes de los tan--ques, o tubos, que contienen la gasolina se vayan adelgasando y lleguen a perforarse, produciéndose un goteo que puede causar serios problemas. Para evitar en gran parte el problema del enmohecimiento se le añade a la gasolina un agente antioxidante. La tabla 11 muestra el tipo de compuestos utilizados como agentes anticorrosivos.

El rango de concentración de un agente anticorrosivo en -- una gasolina puede ser desde 1 hasta 10 libras de ingrediente -- activo por 1000 barriles de gasolina, dependiendo del agente usado, del grado de protección deseado, de la naturaleza de la gasolina, etc. Los agentes anticorrosivos también se emplean en gasolina de aviación.

---

#### Agentes anticorrosivos

---

Acidos orgánicos insaturados  
Ortofosfatos ácidos de alquilo  
Aminas  
Sulfonatos de amonio  
Aminas ácido graso

Tabla 11

---

#### 4).- AGENTES ANTIOXIDANTES

La mayor parte de las gasolinas bajo condiciones normales -- de almacenamiento tienden a formar gomas. A altas concentracio--nes de goma se forman depósitos en el tanque automotriz, en las líneas de combustible, en el carburador y en la tubería múltiple de toma o válvula de toma, lo que provoca un mal funcionamiento del motor. La formación de goma en la gasolina durante el almacenamiento se debe a la oxidación y polimerización de componentes inestables. La concentración de estos materiales varía con el --

origen de la gasolina (de que tipo de crudo proviene y que tipo de procesamiento recibió).

Para evitar problemas por formación de goma en la gasolina debe ser mantenido un nivel bajo de formación (5 miligramos por 100 mililitros de gasolina como máximo) lo cual puede ser logrado por tratamientos tales como lavado cáustico, lavado ácido, - contactando con sólidos absorbentes (arcillas activadas), hidrogenación parcial, etc., pero es frecuentemente más económico -- adicionar un agente antioxidante.

Los aditivos antioxidantes para gasolina son obtenidos en gran número bajo varios nombres de fábrica y los ingredientes - activos más comunes que contienen son mostrados en la tabla 12.

Los antioxidantes se añaden puros o como soluciones concentradas. Cuando se añaden como soluciones concentradas los solventes pueden ser alcoholes de bajo peso molecular o hidrocarburos aromáticos tales como tolueno.

Como los agentes antioxidantes son sustancias relativamente no volátiles, concentraciones excesivas de éstos en un combustible (arriba de 12-50 libras de ingrediente activo por 1000 barriles de combustible, dependiendo del tipo) causan dificultades, debido a que hay una tendencia a formar depósitos en la tubería múltiple de toma del motor.

---

Ingredientes activos de los agentes antioxidantes

---

2,6-di-terbutil-4-metil fenol  
N,N-di-secbutil-p-fenilen diamina  
2,4-di-metil-6-terbutil fenol  
N-butyl-para-amino fenol

Tabla 12

---

#### 5).- DESACTIVADORES METALICOS

Como la formación de goma es catalizada por metales (cobre, hierro) y éstos pueden estar disueltos en pequeñas cantidades - en la gasolina o al tener contacto la gasolina con la superficie de los tanques, de las tuberías o con el sistema automotriz, deben añadirse substancias que reduzcan el efecto de estos metales sobre la formación de goma. Estas substancias son llamadas desactivadores metálicos y son usados algunas veces en unión -- con los agentes antioxidantes.

La tabla 13 muestra los materiales que son representativos del ingrediente activo comunmente disponible en desactivadores metálicos.

Los desactivadores metálicos son usualmente vendidos como una solución concentrada en la que el solvente es un hidrocarburo aromático tal como el tolueno o el xileno.

La concentración de desactivador metálico en una gasolina debe ser de una libra de ingrediente activo por 1000 barriles - de gasolina. Generalmente todas las gasolinas son tratadas de - esta manera.

---

#### Ingredientes activos de los desactivadores metálicos

---

N,N-desalicilideno-1,2-diamino propano

N,N-desalicilal etileno diamina

Salisilal-orto-amino fenol

Tabla 13

---

6).- AGENTES LIMPIADORES DEL SISTEMA DE INDUCCION DE COMBUSTIBLE

El sistema de inducción de combustible está compuesto por el carburador y por la tubería múltiple de toma del motor incluyendo el lado bajo de la válvula de toma. A través de estas partes pasa el aire y la gasolina que proveen la energía para operar el automóvil. La gasolina y los lubricantes causan problemas al pasar a través del sistema de inducción debido a que forman depósitos que se acumulan sobre las paredes del carburador, en la tubería múltiple de toma y en la válvula de toma. Se forman depósitos por la presencia de contaminantes como polvo, humo, componentes no volátiles en la gasolina (tinturas, gomas, etc.) o por el uso de lubricantes de mala calidad.

El problema de formación de depósitos puede ser resuelto mo dificando el sistema de inducción de combustible o por la adición de agentes limpiadores. La tabla 14 muestra una gran variedad de materiales empleados como agentes limpiadores.

La concentración de agentes limpiadores en una gasolina es aproximadamente 12 libras por 1000 barriles. En gasolinas de aviación no se utilizan agentes limpiadores.

---

Agentes limpiadores

---

Copolímeros de vinil acetato y  
alquil fumárico o maleico  
Aceite siliconizado  
Aceites neutros con isopropanol  
Silicones con fosfatos de arilo  
Acetato de vinilo con olefinas  
copolimerizadas  
1,2-imidazolina bicarbonada

Tabla 14

---



## 7).- AGENTES ANTICONGELANTES

La vaporización de gasolina en el carburador enfría las partes adyacentes y durante el período de calentamiento del motor, bajo algunas condiciones atmosféricas, el agua que entra con el aire húmedo se condensa y puede formar hielo en el carburador. Las condiciones más críticas son aire a temperatura ambiente en el rango de 30-55°F con humedad relativa mayor al 60%.

Para evitar la congelación en el carburador es necesario añadir agentes anticongelantes. Existen dos tipos de estos agentes. El primer tipo trabaja disolviéndose en el agua y baja su punto de congelación, de este tipo son los alcoholes, glicoles, formamidas, etc. Los del segundo tipo son de superficie activa, trabajan envolviendo a las partículas de hielo y a las paredes del carburador para evitar que se adhieran entre ellas o a las paredes, de este tipo son las aminas y los fosfatos de amonio. En la tabla 15 se muestra una lista de algunos de los agentes anticongelantes. El alcohol isopropílico fue el primer agente anticongelante usado comercialmente en gasolinas automotrices.

La concentración de los agentes anticongelantes depende de la volatilidad de la gasolina y del grado de protección deseado.

La concentración de agentes anticongelantes del tipo de superficie activa puede ser de 0.01 a 0.1% en volumen, y algunos pueden ser efectivos a concentraciones tan bajas como 0.005% en volumen. Los agentes anticongelantes no se utilizan en las gasolinas de aviación.

---

### Agentes anticongelantes

---

Dimetil carbinol con solvente  
aceitoso  
2-metil pentano diol-2,4  
Dimetil formamida  
Mono oleato de glicerina

Tabla 15

---

## 8).- TINTURAS

Las gasolinas se colorean por las siguientes razones:

. Para distinguir las gasolinas que contienen TEL de las que no contienen y prevenir su naturaleza tóxica.

. Para distinguir las diferentes marcas y grados de gasolinas.

. Los colorantes distintivos ayudan en el comercio de gasolinas evitando el mezclado y la contaminación descuidada.

Las tinturas de gasolina son compuestos orgánicos solubles, usualmente los azo y las antroquinonas.

En la tabla 16 se muestran algunas de las tinturas de gasolina más empleadas.

Una gran variedad de colores es usada en gasolinas automotrices y la concentración de tinturas está en el rango de aproximadamente 0.18 a 2.6 libras de tintura por 1000 barriles de gasolina.

En el caso de gasolinas de aviación la concentración promedio es aproximadamente 0.8 libras de tintura por 1000 barriles de gasolina.

---

### Tinturas

---

Color	Compuesto
Amarillo	Para-dimetil amino azo benceno
Naranja	Benceno azo-2 naftol
Azul	1,4-dialquil amino antroquinona
Rojo	Derivados metilicos de azo benceno-4-azo-2 naftol

---

Tabla 16

---

## CAPITULO VIII

### REFINACION DE ACEITES LUBRICANTES

Utilizando los mismos métodos empleados para las fracciones ligeras del petróleo se obtienen varias fracciones a partir de las fracciones pesadas del petróleo.

Entre los hidrocarburos parafínicos de alto punto de ebullición, están comprendidos los productos con las propiedades requeridas en la obtención de aceites lubricantes. Estas propiedades son:

- . Estabilidad a alta temperatura.
- . Fluidez a baja temperatura.
- . Cambio moderado de la viscosidad dentro de un amplio margen de temperaturas.
- . Adhesividad suficiente para no desplazarse bajo la acción de esfuerzos cortantes elevados.

Los aceites lubricantes representan tan sólo el 2% aproximadamente del total de productos petrolíferos, sin embargo, se obtiene un gran provecho económico de ellos. Por otra parte la recuperación incidental de parafinas, asfaltos y otros subproductos realza más su importancia en el conjunto económico de la refinación del petróleo.

De las propiedades físicas y químicas de los aceites lubricantes se deduce el siguiente cuadro sobre la composición de éstos:

- . Aproximadamente del 18 al 26% en volumen son parafinas de cadena recta y/o ramificada.
- . Aproximadamente del 43 al 51% en volumen son naftenos alquilados que contienen uno, dos o tres anillos.
- . Aproximadamente el 23% en volumen es una mezcla de hidrocarburos nafteno-aromáticos alquilados con dos, tres o cuatro anillos.
- . Aproximadamente un 8% en volumen está constituido por substancias asfálticas que se supone son de naturaleza aromática en su mayoría.

Las propiedades físicas de los aceites lubricantes están determinadas, en gran parte, por la proporción y el carácter de las estructuras cíclicas o abiertas. Los aceites lubricantes a base de parafinas están formados en su mayor parte por largas cadenas unidas, con toda probabilidad, a estructuras cíclicas.

Con objeto de mejorar la viscosidad y el índice de viscosidad (que refleja los cambios de viscosidad con la temperatura), los aceites lubricantes son sometidos a procesos de refinación. Teniendo presente que los aceites lubricantes se someten, durante su empleo, a las más variadas temperaturas, es altamente recomendable alcanzar el mayor índice de viscosidad posible. Otra característica importante radica en la tendencia a la solidificación que se mide por el punto de derrame o ensayo en frío.

Todavía es posible mejorar aún más las propiedades físicas de los aceites lubricantes refinados mediante la adición de diversas sustancias (aditivos de aceites lubricantes). Un tipo de estas sustancias adicionales inhibe la precipitación de lodos formados por oxidación durante su uso, y pertenecen a muy diversos tipos:

- . Derivados fenólicos.
- . Compuestos de azufre.
- . Compuestos organometálicos.

Entre éstos últimos, uno de los más empleados es el hexametil diestaño,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-Sn}(\text{CH}_3)_3$ .

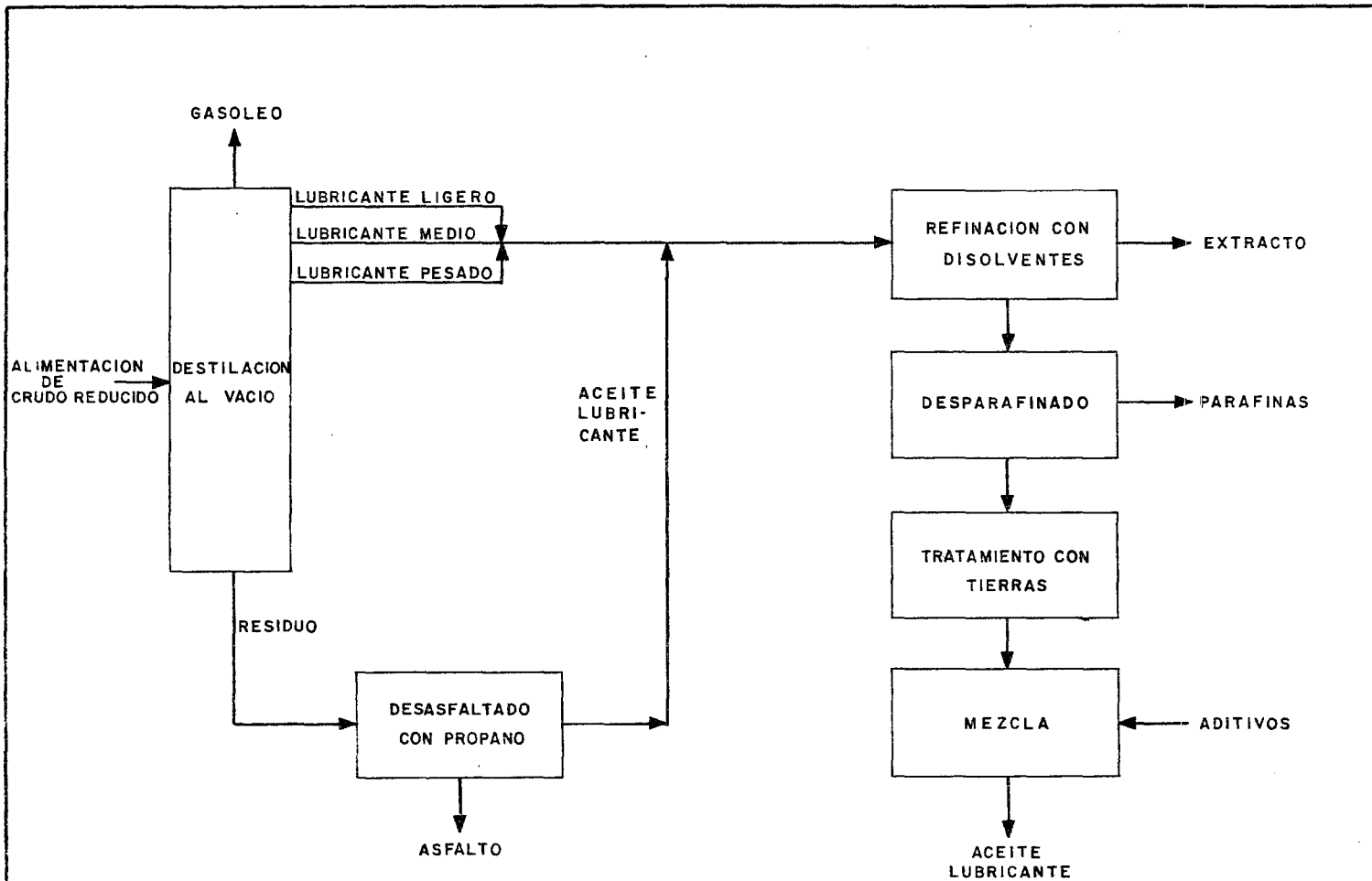
Otro importante grupo de agentes adicionales disminuye el punto de derrame:

- . Sales aluminicas de ácidos orgánicos elevados.
- . Alquil naftenos.
- . Paraflow (producto de condensación del nafteno con parafinas cloradas).
- . Santopour (producto de condensación del fenol con parafinas cloradas, seguido de nueva condensación del producto resultante con cloruro de ftalio).

El índice de viscosidad es frecuentemente mejorado por las mismas sustancias que disminuyen el punto de derrame, por ejemplo, una resina sintética a base de polímeros de hidrocarburos no saturados, sustancia que recibe el nombre comercial de ---- "hexanol". No debe perderse de vista que la cualidad típica de un aceite lubricante estriba en su capacidad para mantener una película sobre una superficie metálica, es decir, la untuosidad. Por ello, es de importancia conseguir mejoras en éste sentido, lo cual se logra mediante la adición de aceites vegetales o animales que tienen una untuosidad mayor que la de los aceites minerales. En otras ocasiones basta con la adición de ácidos orgánicos.

La fluorescencia natural de ciertos aceites se debe a la presencia de sistemas cíclicos aromáticos. Aunque en realidad la fluorescencia carece de importancia práctica con frecuencia se añaden colorantes especiales a los aceites no fluorescentes con el fin de imitar la apariencia externa de los aceites más apreciados.

La figura 36 muestra el diagrama de fabricación para la obtención de aceites lubricantes. Como la fracción deseada tiene un punto de ebullición alto, su separación en varias fracciones con distinto intervalo de punto de ebullición debe efectuarse a baja presión por medio de una destilación al vacío. Las fracciones así obtenidas son tratadas posteriormente para separar naftenos, compuestos aromáticos, compuestos nitrogenados y oxigenados, compuestos de azufre y otras impurezas. El asfalto se encuentra solamente en el residuo y por lo tanto solamente éste requiere un tratamiento para separarlo.



FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
 FIG. 36 DIAGRAMA GENERAL DE BLOQUES DE REF. DE ACEITES LUB.

## 1).- DESASFALTADO

El desasfaltado con propano está remplazando en gran parte a la destilación al vacío para extraer el asfalto del petróleo crudo reducido, debido a que en un sistema al vacío se requiere una presión muy baja para vaporizar la carga cylinder. En el desasfaltado con propano se obtienen corrientemente rendimientos de 85 a 95% y mediante una sola extracción con solvente.

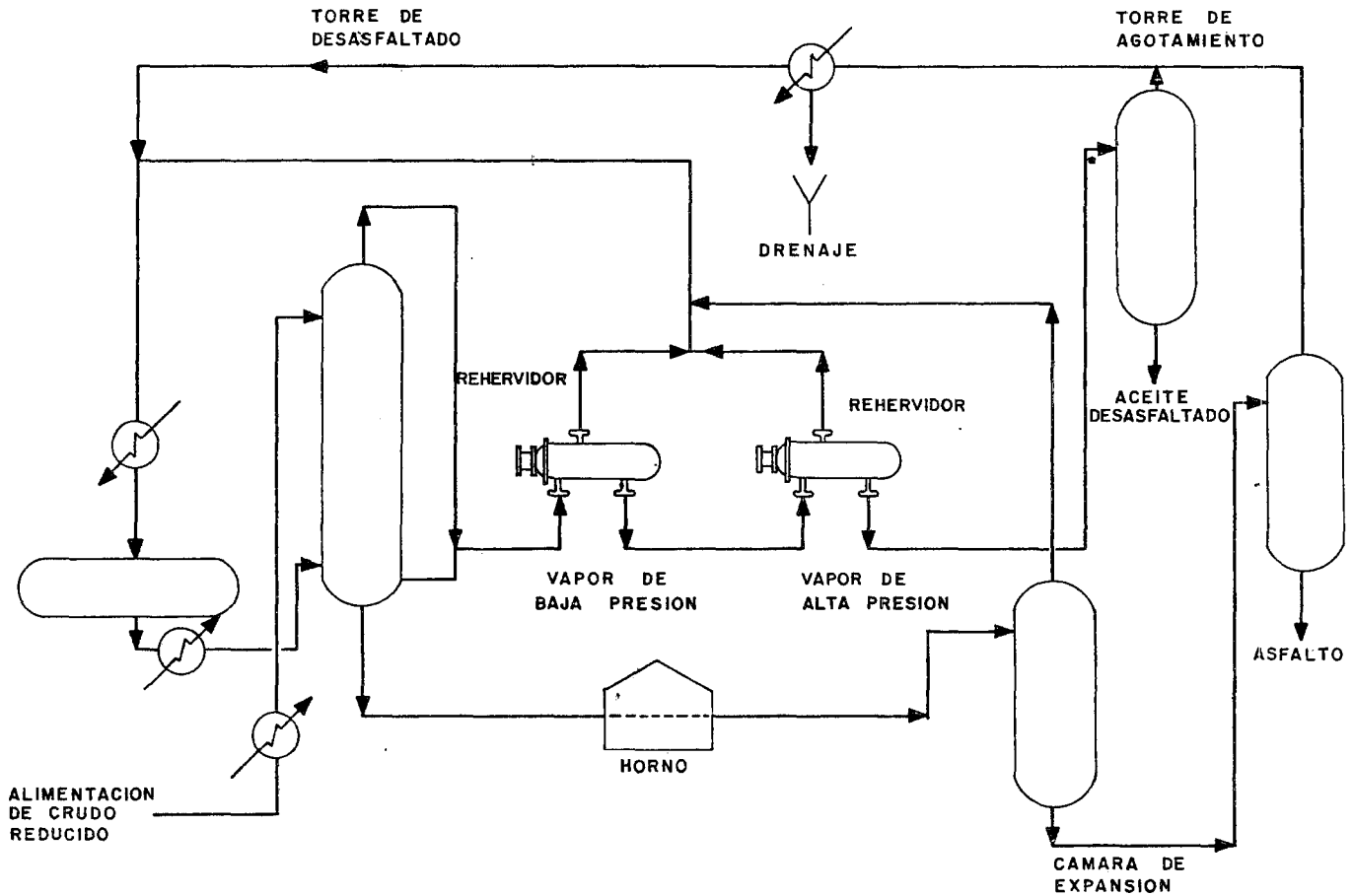
El residuo procedente de la destilación al vacío pasa a -- una torre donde se pone en contacto con propano líquido, el --- cual disuelve todos sus componentes a excepción del asfalto que se recoge en la parte inferior de la columna. Se trabaja a una presión aproximada de  $35 \text{ kg/cm}^2$ , con objeto de mantener el propano en estado líquido a las temperaturas de trabajo. Un hecho interesante es el que la columna trabaja a  $93^{\circ}\text{C}$  en la parte superior y a  $60^{\circ}\text{C}$  en la parte inferior. Con esto se consigue disminuir la solubilidad de los hidrocarburos más pesados y permite además estrechar el intervalo de ebullición de la fracción tratada. El propano se recupera del aceite y del asfalto y se vuelve a introducir al ciclo. Este procedimiento ha adquirido -- importancia en la eliminación del carbón y en el desasfaltado -- de la materia prima a utilizar en el cracking catalítico.

La figura 37 muestra el diagrama de flujo del proceso de -- desasfaltado con propano.

Las sustancias asfálticas también se separan de los aceites lubricantes por adsorción en arcillas o más frecuentemente por precipitación con hidrocarburos ligeros licuados o con alcoholes alifáticos.

Las unidades de desasfaltado consisten de una sección de -- extracción con solvente a contracorriente, una sección de recuperación de extracto y una sección de recuperación de refinado.

En el desasfaltado los componentes de bajo peso molecular y gran parafinicidad son extraídos preferentemente del residuo.



FACULTAD DE QUIMICA  
 FIG 37 DESASFALTADO CON PROPANO



## 2).- SEPARACION CON DISOLVENTE

La etapa siguiente de la refinación de aceites lubricantes es normalmente la separación de las no parafinas por extracción con disolvente. Las operaciones de extracción propiamente dichas consisten en una serie de contactos entre el aceite y el disolvente en contracorriente, se usan con más frecuencia torres verticales con relleno en lugar de depósitos de sedimentación.

Las propiedades físicas del disolvente rigen en gran parte la selección del tipo general de procesamiento a seguir. Por ejemplo, son aconsejables temperaturas bajas y presiones altas en la manipulación de ciertos disolventes como el propano y el anhídrido sulfuroso líquido; la solubilidad parcial y la formación de una mezcla de punto de ebullición constante en el sistema furfural-agua, requieren un complejo proceso de destilación; y los elevados puntos de ebullición del nitrobenzenceno, furfural y ácido crecílico necesitan el uso del vacío para su destilación del aceite.

Sólo una pequeña parte del equipo total de una planta de tratamiento con disolvente se dedica a la operación de extracción. Para destilar el disolvente del extracto y soluciones refinadas, para separar los últimos vestigios de disolvente de los aceites terminados y finalmente para recuperarlo de distintos compuestos y purificarlo, se necesita un equipo complicado.

Las etapas generales en estos procesos son las siguientes:

. Secado y desahogado del material a tratar.- El agua obstaculiza la acción del fenol, y el aire perjudica a los disolventes gaseosos como el anhídrido sulfuroso.

. Extracción con disolvente.- El método de contacto por contracorriente se usa universalmente, excepto en casos especiales, como el del contacto simple, que se utiliza a veces en el desasfaltado con propano.

. Separación del volumen principal de disolvente del aceite.- Esta operación se efectúa calentando y fraccionando o eva-

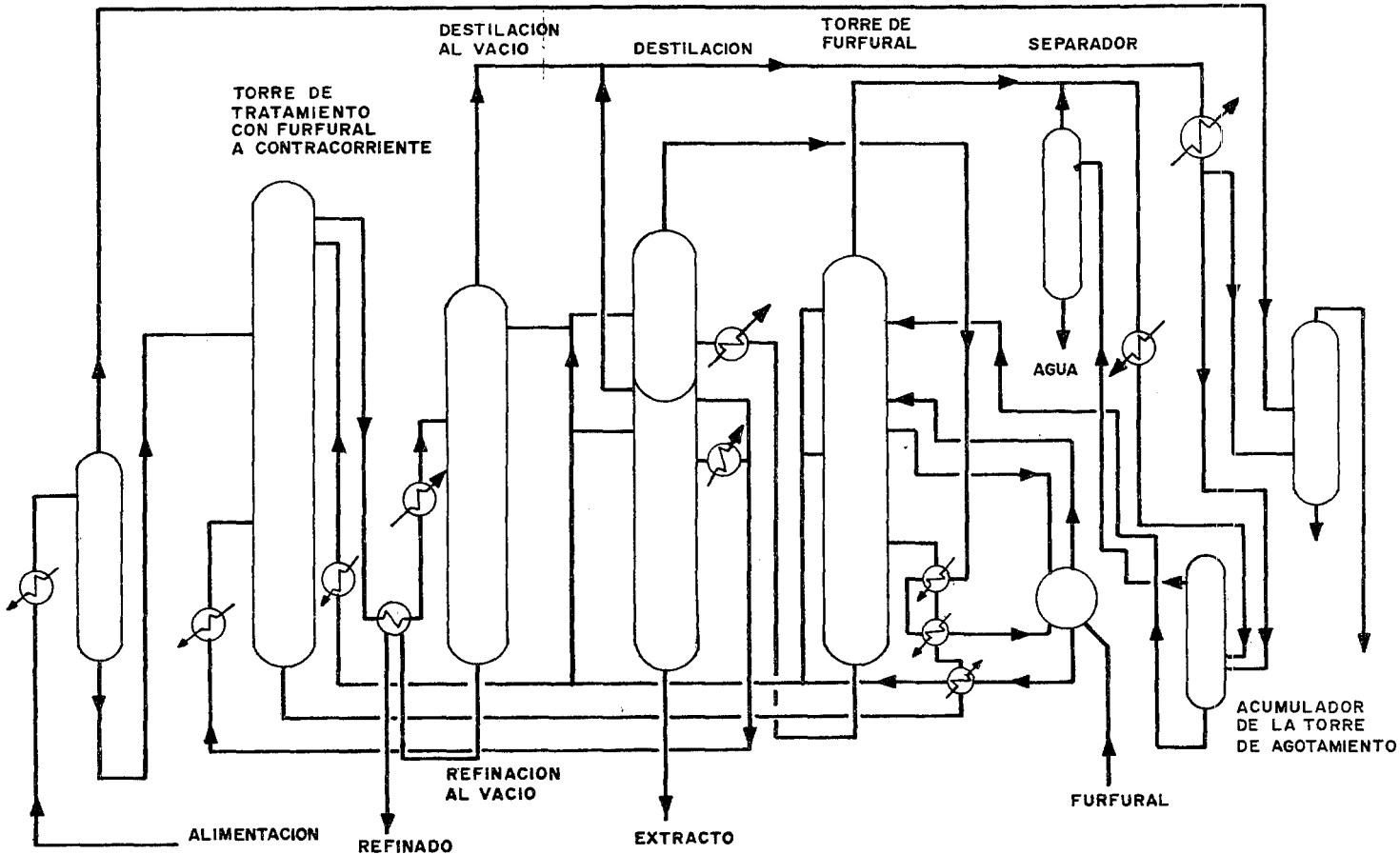
porando, y es, generalmente, sencilla porque el aceite y el disolvente tienen puntos de ebullición muy distintos, pero la separación de la gasolina del anhídrido sulfuroso es una excepción. Para los disolventes de puntos de ebullición muy elevados se emplea el vacío, pero para el propano basta una simple evaporación a presión atmosférica.

. Purificación del aceite.- El aceite se libera de los últimos vestigios de disolvente mediante arrastre con vapor de agua, o si el agua es perjudicial, por medio de una evaporación al vacío.

. Purificación del disolvente.- Esta operación puede incluir la separación del agua en el caso del furfural, la separación de los disolventes entre sí, en el caso de que se usen varios, o la separación de alquitranes.

La figura 38 muestra el esquema del procedimiento que utiliza furfural.

La fracción de aceite lubricante entra por el centro de la columna de extracción, y el disolvente por la parte superior. - Los dos fluidos circulan en contracorriente, saliendo el disolvente por el fondo y el aceite por la parte superior. El furfural disuelve a las sustancias no lubricantes, tales como compuestos aromáticos, naftenos, compuestos de azufre y sustancias nitrogenadas. El disolvente se recupera por destilación súbita y por destilación con arrastre de vapor.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG 38 REFINACION CON FURFURAL	
AMPARO MARTINEZ BAHENA	

### 3).- DESPARAFINADO

Los materiales parafinosos presentes en las fracciones de alto punto de ebullición de los aceites minerales se consideran cristalinos, pero bajo ciertas condiciones pueden comportarse como coloides. Cuando se agita durante largos períodos una solución de aceite de parafina, lubricante de aceite residual y nafta a la temperatura de cristalización, se formará una jalea completamente transparente, pero la misma solución, cuando se enfría con la mayor rapidez y agitación moderada precipitará una parafina, que puede ser centrifugada, pero no filtrada, porque la misma taponará los poros del paño del filtro.

Si el aceite se disuelve en disolventes como el propano o la acetona, al ser enfriado, se forman agregados que se separan fácilmente por filtración.

Anteriormente la desparafinación se llevaba a cabo por medio del proceso de prensado y exudación, después se utilizó el proceso de centrifugación y actualmente sólo se instalan plantas de desparafinación con solvente.

A pesar de que las parafinas presentes en los aceites lubricantes cristalizan a no muy baja temperatura y dificultan el trabajo son buenos lubricantes, y la cantidad tolerada en el aceite lubricante viene fijada por las condiciones de trabajo previstas para el mismo.

En el procedimiento normal de desparafinado, que permite la obtención de productos con un punto de derrame (temperatura a que el aceite deja de fluir) hasta de  $10^{\circ}\text{C}$ , se pone en contacto la fracción de aceite con un disolvente, por ejemplo acetona-benceno, tricloro etileno, dicloro benzol etileno, y particularmente propano, metil etil cetona-benceno y metil etil cetona.

Dado que los disolventes son costosos y que por lo general forman mezclas explosivas con el aire, se usan casi exclusivamente filtros cerrados continuos.

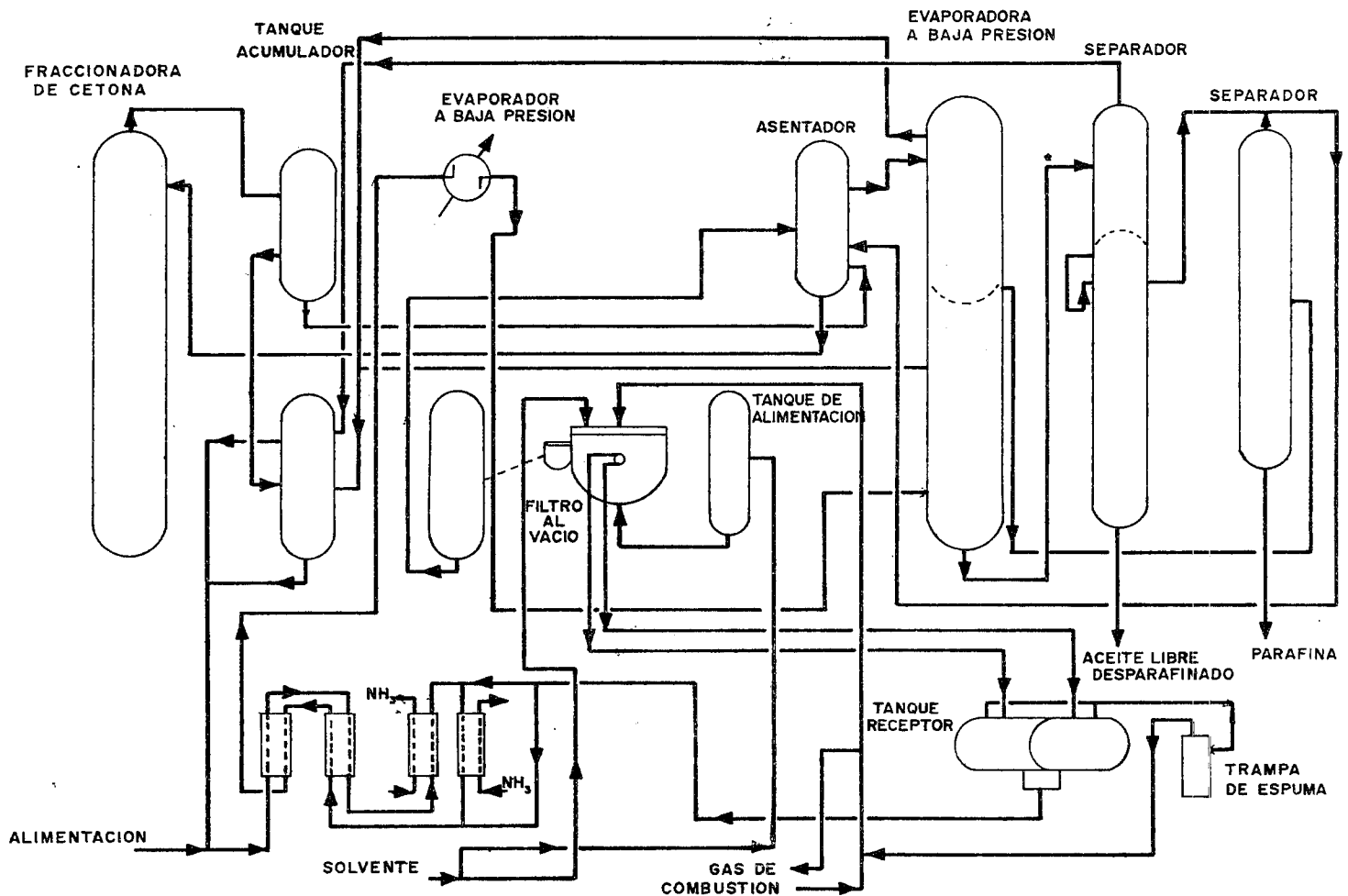
El disolvente disuelve al aceite y a las parafinas, al enfriar la disolución se cristaliza la parafina y se separa por filtración.

Las parafinas se pueden fraccionar con el objeto de obtener productos con distintos puntos de fusión (desde 32 hasta 93°C). El disolvente se recupera tanto del aceite como de la parafina.

Se pueden obtener aceites lubricantes con un punto de derrame de hasta -57°C, por un nuevo procedimiento utilizando urea como disolvente. Para ello se mezcla una parte de aceite con tres partes de urea y se calienta a unos 38°C formándose un complejo urea-parafina que es insoluble en el aceite, y que se elimina por filtración. Tratando al complejo con agua a unos 76°C se recupera la urea y la parafina.

El uso de un sólo procedimiento de desparafinado para los materiales de alta y baja viscosidad tiene muchas ventajas ya que las fracciones a producir en una torre de vacío se reducen a gasóleo, material para aceite lubricante y alquitrán; sólo se necesita un equipo de desparafinado y una operación de redestilación, siendo innecesaria la producción de varios materiales para mezclar. Sin embargo en las plantas comerciales se encuentra una diversidad de combinaciones de las operaciones de elaboración.

La figura 39 muestra el diagrama de flujo del proceso de desparafinación con metil etil cetona.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG 39 DESPARAFINACION CON METIL ETIL CETONA	

#### 4).- TRATAMIENTO CON ADSORBENTES

Se emplean diversos materiales arcillosos, tierras y adsorbentes minerales artificiales para mejorar el color de los aceites y para eliminar los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno que han permanecido en el aceite a lo largo de las distintas etapas de refinación anteriormente descritas. En general, se siguen tres métodos:

- . Percolación a través de una larga columna de arcilla de grano grueso.
- . Contacto a alta temperatura con arcilla finamente pulverizada.
- . Contacto en fase vapor con arcilla acondicionada flojamente.

La percolación es el método más antiguo, en ciertos aspectos no es tan satisfactorio como el tratamiento de contacto, pero en otros, sobre todo por su flexibilidad, es preferible. La aplicación del tratamiento en fase vapor está limitada a los destilados ligeros, especialmente a la gasolina de cracking, debido a que los productos de punto de ebullición más elevado no pueden ser fácilmente mantenidos en estado de vapor. El proceso de contacto se aplica a los aceites neutros, gasolinas y materiales diluidos para cilindros.

Los adsorbentes más importantes para productos del petróleo son los siguientes:

- . Tierra de batán.
- . Ventonita.
- . Arcillas diversas.
- . Limonita.
- . Bauxita.
- . Alúmina.
- . Carbón activado.

En el método de percolación se pasa simplemente el aceite a través de un lecho de material adsorbente; una tonelada de arcillas adsorbentes puede servir para tratar perfectamente unos 16 m<sup>3</sup> de aceite, antes de tener que regenerarla, dependiendo naturalmente del adsorbente y de las impurezas a eliminar. La operación de regenerar la arcilla consiste en un lavado con nafta y una vaporización, seguida de un calentamiento a unos 540°C, - con lo que se eliminan las impurezas adsorbidas.

El método de contacto a alta temperatura (o de mezclado y filtración) es continuo. El adsorbente se mezcla con el aceite, y la papilla resultante se calienta a unos 107-233°C y se pasa a través de una torre de contacto, con un tiempo de permanencia de 0.5 a 1 hora.

El producto procedente de la torre se enfría y filtra para separar el adsorbente, el cual se puede regenerar o no, según - lo que resulte más económico.

#### 5).- MEZCLAS DE ACEITES LUBRICANTES

La obtención de aceites lubricantes con características especiales, se logra mezclando las distintas fracciones refinadas y añadiendo ciertas sustancias no petrolíferas (aditivos de aceites lubricantes).

Los aceites lubricantes más modernos contienen gran número de aditivos, tales como:

- . Antioxidantes.- Reducen la sensibilidad a la oxidación, en especial a altas temperaturas.
- . Detergentes.- Disuelven los depósitos que se producen en los motores.
- . Antiespumantes.- Minimizan la formación de espumas.
- . Agentes que disminuyen el punto de derrame.



## 6).- GRASAS LUBRICANTES

Con este término se designan especialmente las grasas, las composiciones semisólidas y los aceites para engranajes, aún -- cuando algunos de los materiales son tan semejantes a los aceites líquidos como a los sólidos. En general, las grasas pueden agruparse en tres clases:

. Mezcla de aceite mineral y lubricante sólido.- Algunos de los lubricantes sólidos corrientes son el grafito, la mica, el talco, el azufre y el amianto fibroso. Estas grasas son inestimables para la lubricación de partes de máquinas mal ajustadas que funcionan bajo cargas pesadas o intermitentes. En este caso se encuentran los lubricantes para aplanadoras, hormigoneras, para equipos excavadores y para dispositivos de descarga de vagones.

. Mezclas de residuos, parafinas, grasas no combinadas, aceite de resina y breas.- Este grupo se usa especialmente en la lubricación de barrenos, cables de acero, bombas de agua, dragas y cadenas, y engranajes que funcionan bajo agua o expuestos a la intemperie.

. Aceites espesados con jabón.- Los espesadores habituales son los jabones de sodio, calcio, aluminio y plomo que se preparan por saponificación de un glicérido graso de origen animal o vegetal. Este grupo es útil, debido a que se puede producir una gran variedad de grasas de diferentes consistencias mediante la selección de los distintos jabones metálicos, glicéridos grasos y aceites minerales.

Hay también tres bases generales usadas para manufacturar los lubricantes de extrema presión, los que ahora se aplican casi con exclusividad para la lubricación de diferenciales, ejes de transmisión y engranajes.

. Mezcla de aceites saponificables conteniendo azufre químicamente combinado con un aceite lubricante apropiado, o aceites minerales a los que se les ha agregado flor de azufre.

. Mezclas de una base de aceite saponificable tratado con cloruro de azufre y un aceite lubricante de apropiada viscosidad, o cloro combinado directamente con fracciones seleccionadas de aceite mineral.

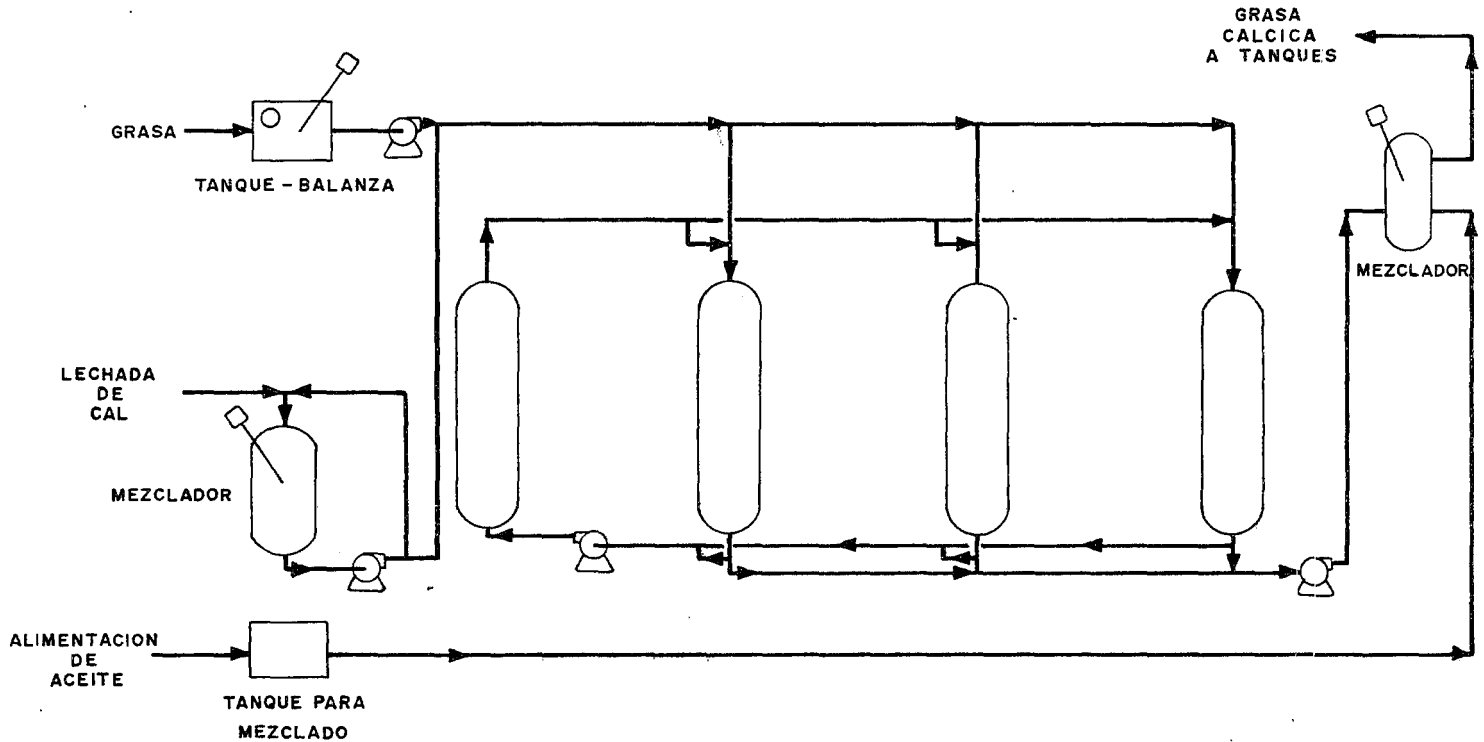
. Lubricantes conteniendo jabones de plomo provenientes de ácido graso o nafténico y azufre. Estos pueden contener el azufre que ha sido agregado o bien el que naturalmente se halla presente en el aceite mineral. Sin embargo, la práctica más generalizada en la manufactura de lubricantes para engranajes es agregar un compuesto específico de azufre, tal como el disulfuro de dibencilo que no es corrosivo a la temperatura ambiente, pero sí para el cobre alrededor de  $150^{\circ}\text{C}$ .

En un principio las grasas se producían empleando operaciones discontinuas que comprendían el mezclado y la saponificación. En la actualidad se emplean procesos continuos tal como el que se muestra en la figura 40.

Se carga grasa en el tanque balanza y se bombea a la retorta. Luego se mezcla en un depósito con lechada de cal, algo de aceite lubricante, catalizador y la cantidad exacta de agua deseada en la grasa final, recirculándose a través de un mezclador de orificio. La lechada se carga también en la retorta y toda la mezcla se saponifica, recirculando por la bomba y el intercambiador mientras se mantiene una temperatura de  $150-163^{\circ}\text{C}$ . Mientras tanto se carga una retorta la otra se usa como depósito de la grasa que pasará al mezclador por medio de la bomba. La mezcla se efectúa en el distribuidor o mezclador y pasa continuamente a través de un filtro al envasado.

Lógicamente, para otras grasas se emplean distintas condiciones de trabajo; así, por ejemplo, la saponificación del jabón se efectúa a  $260^{\circ}\text{C}$ . Para la fabricación de grasas de jabón de aluminio se utilizan tanques para gelatinizar las grasas mezcladas.

TANQUES DE RETORTA



FACULTAD DE QUIMICA

UNAM

FIG 40 PROCESO DE OBTENCION DE GRASAS LUBRICANTES

AMPARO MARTINEZ BAHENA

## 7).- ACEITES LUBRICANTES POR PROCESOS CATALITICOS

La manufacturación de aceites lubricantes por medio de procesos catalíticos tiene una enorme ventaja comparada con los -- procesos de refinación con solvente, debido a que, el proceso - catalítico es capaz de producir varios tipos de aceite teniendo propiedades totalmente modificadas y propiedades viscosimétric-~~as~~ cas considerablemente mejoradas. Los criterios para estimar el valor de los procesos catalíticos empleados para la obtención - de aceites lubricantes son:

. Debido al alto costo de los aceites crudos, el consumo - de material crudo para cargas de base específica debe ser redu- cido tanto como sea posible.

. Grandes fluctuaciones en abastecimientos y en el mercado del producto significan que el proceso debe tener una gran fle- xibilidad.

. Las condiciones ambientales ponen restricciones a la ca- lidad de los subproductos del proceso.

El tratamiento de acabado usualmente empleado para aceites lubricantes fué a alta temperatura en contacto con arcilla acti- vada o filtración a través de un lecho fijo de arcilla granular. Aún cuando estos tratamientos dieron productos satisfactorios, - ambos tienen cierta desventaja adicional en el proceso de con- tacto. Algunos lubricantes requieren tratamiento ácido junto -- con uno de arcilla y en este caso la distribución de alquitran es una nueva dificultad.

El tratamiento de hidrogenación ligera, el cual no tiene - problemas en el manejo de sólidos, es bien conocido como una al- ternativa para la arcilla, y la existencia del reformado catalí- tico sobre una escala extensa ha hecho en refinerías modernas - un origen de gas rico en hidrógeno barato, el cual ha estimulado el interés en el proceso de hidrotratamiento de aceites lubri-~~ca~~ cantes.

Un aceite lubricante requiere principalmente tener las si-

guientes propiedades:

- . Poca variación de la viscosidad con la temperatura.
- . Bajo punto de congelación.
- . Buena estabilidad térmica y de oxidación.

La mayoría de los hidrocarburos no son buenos para producir aceites con estas condiciones de calidad. Sin embargo, el proceso de hidrorrefinamiento, que compete con los procesos convencionales de extracción con solvente, separa las diferentes especies de hidrocarburos presentes y, operando bajo presión de hidrógeno, transforma catalíticamente hidrocarburos indeseables en hidrocarburos de mejor calidad.

Las estructuras de los hidrocarburos con buenas propiedades reológicas son principalmente las siguientes:

- . Hidrocarburos altamente alquilados, monoaromáticos o mononafténicos (de preferencia con anillos  $C_5$ ).
- . Isoparafinas (usualmente conteniendo de 20 a 40 átomos de carbono) con una cadena lateral que es también isoparafínica.

A partir del conocimiento de las estructuras parafínicas disponibles y las estructuras buscadas después, viene siendo relativamente fácil definir que reacción sería catalíticamente promovida. Estas reacciones son:

- . Hidrogenación de poliaromáticos para obtener polinafténicos.
- . Hidrodesciclización de poliaromáticos y de polinaftenos aromáticos para obtener mononaftenos.
- . Hidroisomerización de parafinas normales para obtener isoparafinas.

El hidrocracking de parafinas y la hidrodesalquilación de alquilnaftenos y alquilaromáticos debe ser limitada tanto como sea posible, así como el depósito de coque que resulta de la policondensación de hidrocarburos poliaromáticos pesados, porque estas reacciones nos llevan a la degradación de las moléculas - debido a que causan un descenso en el rendimiento del aceite y en la viscosidad.

Considerando las reacciones promovidas y la naturaleza de las cargas tratadas, el catalizador debe activar simultáneamente los enlaces H-H, C=C (olefínicos y aromáticos), C-C y C-H en presencia de heteromoléculas que generan sulfuro de hidrógeno y amoníaco bajo condiciones de transformación. Los catalizadores que cumplen con estos requerimientos son usualmente hechos de sulfuro de metales de los grupos VIA y VIII de la tabla periódica de los elementos, combinados con acarreadores ácidos como aquellos del tipo de sílica-alúmina, tales catalizadores son teóricamente requeridos como catalizadores bifuncionales.

Considerando la naturaleza del catalizador usado, la hidrodesulfurización y la hidrodesnitrogenación obtienen altos niveles, además, en una etapa simple de tratamiento el desparafinado es llevado a cabo debido a que las parafinas tienen menos reactividad. El grado de reactividad en orden descendente es el siguiente:

- . Compuestos sulfuro.
- . Poliaromáticos.
- . Monoaromáticos.
- . Parafinas.

Considerando las reacciones promovidas junto con la naturaleza del catalizador usado y el esquema de reacción generalmente empleado, la tendencia es operar a altas presiones y temperaturas moderadas, lo que implica velocidades medias o bajas. La recirculación de hidrógeno es importante para mantener una alta relación de  $H_2/HC$ . Los rangos de condiciones de operación son los siguientes:

Presión total	2200-2700 psia
Temperatura	380-420°C
Velocidad	0.3-1
Recirculación de H <sub>2</sub>	800-1200 vol./vol.

Teniendo ya todos los parámetros definidos (reacciones favorecidas, catalizadores, condiciones de operación), se describen a continuación dos procesos catalíticos particulares para la obtención de aceites lubricantes.

Proceso de hidrotratamiento IFP para la obtención de aceites lubricantes.

Este proceso tiene dos posibilidades:

- . Tratamiento de todas las cargas de alimentación en una mezcla en la unidad de refinamiento.

- . Tratamiento de las diferentes cargas de alimentación en una operación en bloque como en un proceso de extracción con solvente.

La ruta de tratamiento de todas las cargas en una mezcla se muestra en la figura 41. Esto consiste en la mezcla de destilados y residuos desasfaltados al vacío y en correr esta mezcla a través de la unidad de hidrorrefinamiento. Al dejar la unidad de hidrorrefinamiento, el efluente aceitoso es separado en cortes que son desparafinados separadamente.

Este camino parece ser un ideal porque tiene un gran número de ventajas tales como:

- . Máxima simplificación de las columnas de destilación al vacío.

- . Disminuye el almacenamiento, especialmente entre la destilación y la unidad de hidrorrefinamiento.

- . Proporciona operaciones muy estables porque los períodos de calentamiento son eliminados.

La distribución de aceite como una función de la viscosidad depende de las cargas de alimentación usadas y de la gravedad del tratamiento. Cualquier cambio en la distribución requiere un cambio en cualquiera de estos dos factores. Como resultado la flexibilidad de este flujo laminar es limitada, la falta de flexibilidad también se muestra cuando una calidad especial es buscada para una de las cargas de aceite, pues es casi imposible cambiar la calidad del aceite sin modificar la calidad de los otros cortes, y lo más importante es que si un corte es tratado por hidrorrefinamiento, después fraccionación y desparafinación se producen cargas de aceite teniendo propiedades físicas y químicas muy diferentes.

Los compuestos cíclicos y especialmente los compuestos aromáticos no son igualmente distribuidos en los cortes diferentes de aceite. Las estructuras aromáticas están especialmente concentradas en las fracciones ligeras. Las fracciones ligeras tienen una estabilidad térmica menor que la de las otras fracciones y al mismo tiempo tienen una tendencia muy clara para formar depósitos. Por estos defectos, o al menos por algunos de ellos, algunas fracciones tienen que ser re-tratadas separadamente. Esto significa que el diagrama mostrado en la figura 41 debe de ser modificado lo cual impone la pérdida de una gran parte de las ventajas involucradas en este método de tratamiento y especialmente requiere un incremento en el tamaño de la unidad lo que provoca un aumento de la inversión.

La ruta de tratamiento de cargas de alimentación en bloque es similar al método previo convencional de la figura 41, con excepción de que varias cargas de alimentación son seleccionadas por destilación al vacío, haciendo que esta línea de producción de aceite sea buena para obtener una óptima calidad con un rendimiento máximo. Sin embargo, esta solución tiene mayores desventajas con respecto a la inversión y a la operación. La primera desventaja es que requiere de una gran cantidad de almacenamiento. La segunda es que causa frecuentes cambios en la velocidad de la corriente de operación, especialmente cuando el -



rango de los aceites solicitados es muy grande, este defecto puede ser reducido por la optimización de las condiciones de operación y de las diferentes corridas.

Las ventajas derivadas al mismo tiempo por el uso de este esquema son:

.Cada aceite puede ser manufacturada usando condiciones bien controladas para obtener siempre las propiedades viscosimétricas y la estabilidad máxima deseada.

.Las diferentes clases de los aceites son controladas muy simplemente empezando con la destilación al vacío.

.Cuando los parámetros de operación son optimizados todos los aceites producidos tienen buena calidad de miscibilidad con diferentes tipos de aditivos.

.Finalmente este diagrama de flujo hace una reducción máxima en el consumo de la carga de alimentación y de aquí en la capacidad de producción de la unidad de hidrotreatmento.

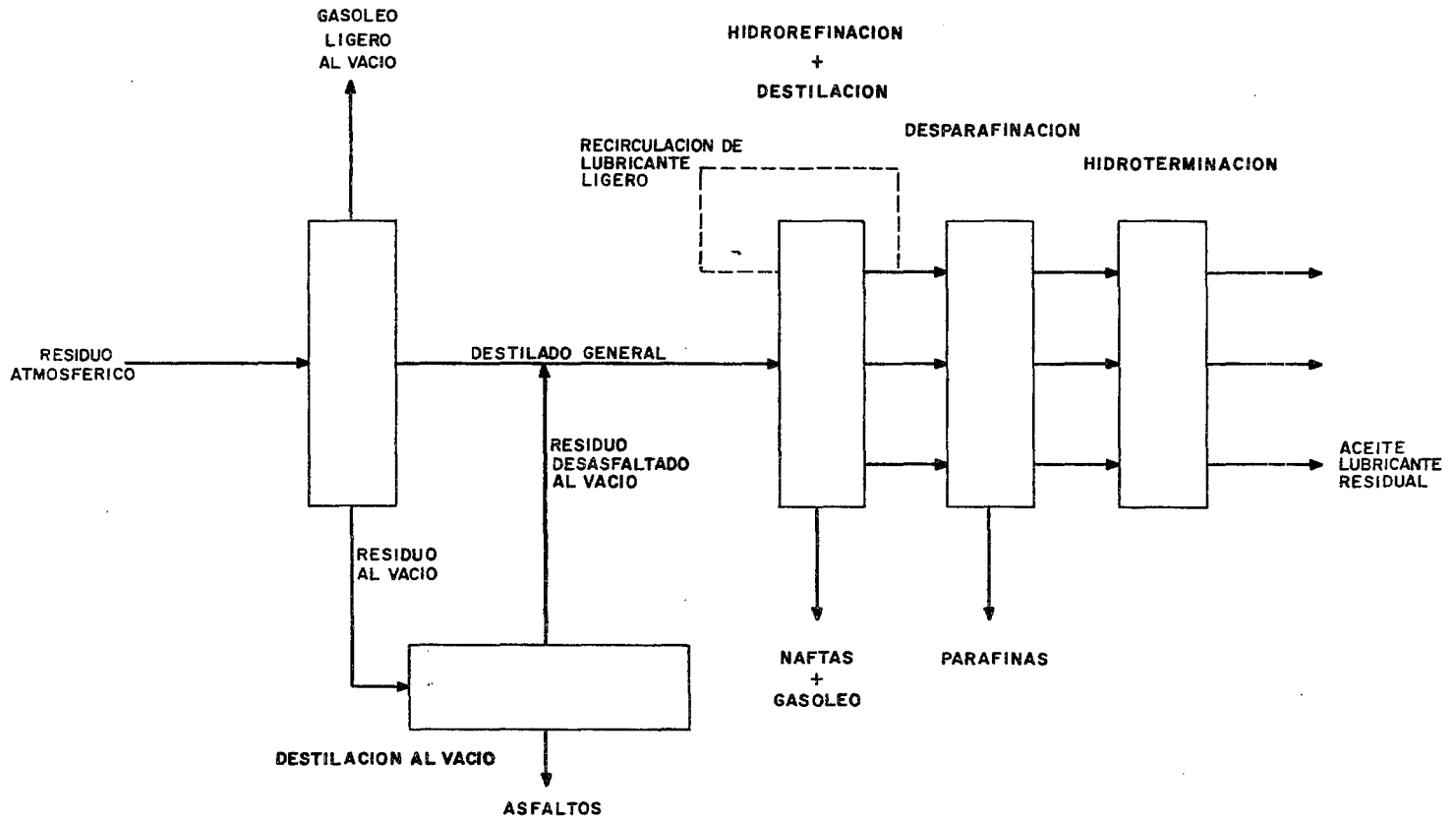
En el campo de aceites de motor el proceso IFP de hidrorrefinamiento no sólo es capaz de producir cargas con rendimiento mejorado sino también cargas con propiedades altamente viscosimétricas que son ideales de aceite de alto comportamiento multigrado. Estas cargas de base hidrorrefinada son relativamente más viscosas que las cargas de base solvente, y por lo tanto menos volátiles, con todas las ventajas que este crecimiento vincula a la estabilidad al corte y a la estabilidad térmica.

Los aceites diferentes a los aceites de motor pueden ser manufacturados a partir de cargas de alimentación usadas para cargas base motor. Entre estos están los siguientes:

.Aceites para turbina.

.Aceites hidráulicos.

.Fluido de transmisión automática.



FACULTAD DE QUIMICA UNAM  
 FIG. 41 DIAGRAMA DE BLOQUES DE HID. PARA PRODUCCION ACEITE LUBRICANTES.  
 TOMAS BENITEZ SACABER

Proceso Ferrofining para producir aceites lubricantes.

Este proceso consiste esencialmente en hacer pasar aceite lubricante e hidrógeno a través de un lecho fijo de catalizador bajo condiciones moderadas de temperatura y presión. La característica principal del proceso Ferrofining es el catalizador, -- pues por su uso es capaz de dar un tratamiento para un grado de seable de estabilidad.

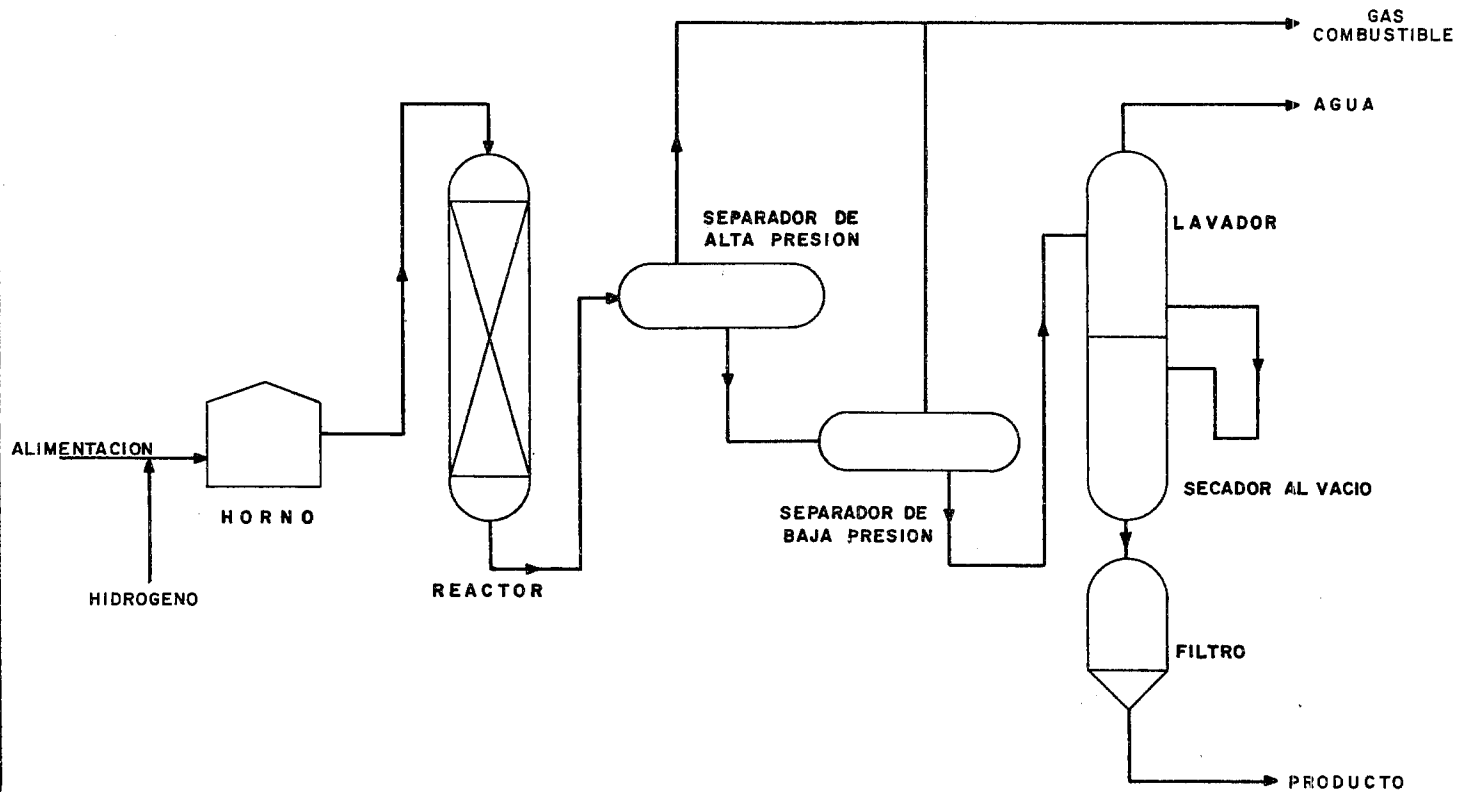
El proceso Ferrofining es operado a presiones abajo de las empleadas en el reformado catalítico y es posible operar la --- planta sin compresora de gas. El proceso consume solamente una pequeña cantidad de hidrógeno y bajo condiciones normales la re circulación de hidrógeno es innecesaria.

Las condiciones de operación para una calidad óptima cambian de acuerdo con la viscosidad del aceite, el grado de refinación y el origen del petróleo crudo. La planta es sencilla y por lo tanto de un costo bajo.

La figura 42 muestra un diagrama de flujo de una unidad Ferrofining. La mezcla de aceite y gas rico en hidrógeno pasa a través del calentador donde aumenta su temperatura. Las corrientes en dirección descendente pasan a través del lecho de catalizador en el reactor. El aceite y el gas al salir del reactor se separan en dos etapas. El gas de ambas etapas es llevado para combustible principal de la refinería, aún cuando el aceite de la segunda etapa es separado con vapor y secado en una columna de vacío para obtener un producto con un punto de flasheo requerido. El aceite terminado es finalmente bombeado a la carga de un filtro de cartucho.

El catalizador empleado es un catalizador rígido de tres componentes sobre una base de alúmina de buenas características físicas, asegurando una larga vida mecánica.

El proceso Ferrofining produce lubricantes con una excelente resistencia a la oxidación.



FACULTAD DE QUIMICA	UNAM
FIG. 42 PROCESO PARA PRODUCIR ACEITES LUBRICANTES	
JUAN HECTOR FUENTES RAMIREZ	

## CONCLUSIONES

Para abastecer la demanda de productos derivados del petróleo, los procesos que se llevan a cabo en las diferentes etapas de refinación son rigurosamente seleccionados, la ingeniería de cada planta se desarrolla con asistencia y supervisión de personal experimentado, los equipos de que constan las plantas son minuciosamente especificados y la construcción se lleva a efecto - bajo normas y criterios producto de una vasta experiencia. Además en el control de esta etapa se emplean los sistemas más modernos de programación.

La rama de refinación requiere supervisión de las operaciones y un control sistemático de las estrategias de distribución y transporte, para cumplir la responsabilidad de satisfacer la demanda del sector consumidor, por cuanto a cantidad y calidad - de los productos, así como a la oportunidad de suministro, sin - tolerancia de fallas.

Para representar objetivamente la magnitud de las labores - necesarias a fin de satisfacer los requerimientos descritos, basta señalar la densidad de instalaciones totales en el sector de refinación que cuenta con:

- . Torres de destilación
- . Torres de fraccionación
- . Calentadores de fuego directo
- . Reactores de proceso
- . Bombas
- . Ventiladores
- . Compresoras de proceso
- . Tambores de proceso
- . Acumuladores de proceso
- . Intercambiadores de calor
- . Tanques de almacenamiento

- . Calderas generadoras de vapor de agua
- . Turbogeneradores de corriente eléctrica
- . Torres de enfriamiento
- . Talleres para diversas especialidades
- . Instalaciones necesarias para prevenir la contaminación ambiental
- . Sistemas de protección y seguridad

Consecuentemente, con lo anterior, la posibilidad de cumplir con los objetivos descritos, implica una cuidadosa planeación que tiene por objeto:

- . Determinar el crecimiento de la demanda
- . Definir las instalaciones requeridas y su localización, para aprovechar íntegramente las materias primas disponibles
- . Diseñar los mecanismos de distribución, para contar con un sistema flexible y confiable
- . Supervisar el desarrollo de los programas, con objeto de ir adecuando los avances obtenidos, a las necesidades del sector
- . Evaluar económicamente y técnicamente las innovaciones científicas, de modo que al seleccionar los procesos, se eviten resagos con respecto al adelanto tecnológico de la industria

Como resultado de este procedimiento el petróleo ha sido, durante mucho tiempo, la principal fuente de energía en el mundo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1976, pag. 106, Crude desalting and distillation.
- 2).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1976, pag. 107, Chemical desalting.
- 3).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1976, pag. 108, Electrostatic desalting.
- 4).- Hydrocarbon Processing, May. 1973, pags. 165 y 166, Refiners report longer life using ASTM A 669 exchanger tubes.
- 5).- Petroleum Refiner, Abr. 1940, pags. 67 a 70, Removal of inorganic salts from petroleum.
- 6).- Industrial and Engineering Chemistry, May. 1948, pags. 807 a 819, Vacuum distillation of petroleum residues.
- 7).- Petroleum Refiner, Jun. 1946, pags. 131 a 133, Basic petroleum chemistry for refinery employes.
- 8).- Petroleum Refiner, Dic. 1943, pags. 105 a 111, Refinery process for war products.
- 9).- Petroleum Refiner, Sep. 1956, pag. 245, Thermal cracking.
- 10).- Petroleum Refiner, Sep. 1956, pag. 227, Cracking.
- 11).- Petroleum Refiner, Sep. 1956, pag. 240, Cracking.
- 12).- Petroleum Refiner, Sep. 1956, pag. 226, Thermal reforming.
- 13).- Petroleum Refiner, Oct. 1944, pags. 83 a 87, Cycloversion process.
- 14).- Petroleum Refiner, Dic. 1946, pags. 141 y 142, Thermal reforming unit improves naphta octane rating.
- 15).- Petroleum Refiner, Jul. 1944, pags. 99 a 101, What takes place in polymerization.
- 16).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1944, pag. 119, Fluid catalytic cracking, orthoflow.
- 17).- Chemical Engineering Progress, Jun. 1963, pags. 38 a 44, Automated catalytic cracking.
- 18).- Hydrocarbon Processing, May. 1972, pags. 89 a 92, Riser cracking gives advantages.
- 19).- Hydrocarbon Processing, May. 1972, pags. 92 a 97, Innovations in flexicracking.

- 20).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1975, pags. 93 a 100, What influences cat cracking.
- 21).- Chemical Engineering Progress, Dic. 1961, pags. 66 a 69, -- Controlled catalysis in catalytic cracking.
- 22).- Chemical Engineering Progress, Dic. 1961, pags. 37 a 43, -- Catalytic cracking of reduced crudes.
- 23).- Industrial and Engineering Chemistry, Ago. 1955, pags. 1578 a 1585, Recovery of catalytic cracking stock by solvent --- fractionation.
- 24).- Chemical Engineering Progress, Dic. 1961, pags. 55 a 60, -- Flexibility of the lomax process.
- 25).- The Oil and Gas Journal, May. 1972, pags. 52 a 54, A new -- processing concept: continuos platforming.
- 26).- Chemical Engineering Progress, Abr. 1962, pags. 41 a 46, -- New developments in cracking technology.
- ✓ 27).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1975, pags. 101 a 106, The varieties of hydrocracking.
- 28).- Hydrocarbon Processing, May. 1966, pags. 159 a 164, H-G hydrocracking today.
- 29).- Hydrocarbon Processing, Abr. 1971, pags. 153 a 158, Arofi--- ning improves jet fuels.
- 30).- Hydrocarbon Processing, May. 1975, pags. 74 a 81, Ways to - hydroprocess resids.
- ✓ 31).- Hydrocarbon Processing, Feb. 1969, pags. 77 a 88, A chemi--- cal view of refining.
- 32).- Hydrocarbon Processing, May. 1970, pags. 103 a 105, Ultra--- cracking goes commercial.
- 33).- Chemical Engineering Progress, Mar. 1965, pags. 74 a 76, -- New job for hydrogenation.
- 34).- Hydrocarbon Processing, May. 1971, pags. 145 a 148, Gas dry er designed for multi-uses.
- 35).- Industrial and Engineering Chemistry, Oct. 1969, pags. 462 a 468, Hydrocracking of petroleum and coal oils.
- 36).- Industrial and Engineering Chemistry, Oct. 1969, pags. 450 a 461, Catalytic hydrocracking.



- 37).- Industrial and Engineering Chemistry, Ene. 1969, pags. 98 a 105, Hydrocracking of gas oil.
- 38).- Chemical Engineering Progress, Feb. 1969, pags. 59 a 62, -- Hydrorefining pyrolysis gasolines.
- 39).- Chemical Engineering Progress, Ene. 1974, pags. 74 a 80, -- The IFP selective hydrogenation process.
- 40).- Hydrocarbon Processing, Jun. 1971, pag. 132, Advances in hydrocracking, Engineering aspects of hydrocracking.
- 41).- Hydrocarbon Processing, Jun. 1971, pags. 124 a 127, Olefins from crude oil.
- 42).- The oil and Gas Journal, Ago. 1974, pags. 115 y 116, Low--- pressure reforming up yields.
- 43).- Chemical Engineering Progress, Dic. 1973, pags. 11 a 17, -- Developments in refining process for fuels.
- 44).- Hydrocarbon Processing, May. 1972, pags. 97 a 102, Selectoforming gasoline and LPG.
- 45).- Hydrocarbon Processing, Feb. 1971, pags. 85 a 88, A bigger role for cat reforming.
- 46).- Petroleum Refiner, May. 1958, pags. 173 a 176, Gasoline --- from a liquid poly catalyst.
- 47).- Hydrocarbon Processing, Abr. 1975, pags. 62H a 62T, Strategy of isomerization.
- 48).- Chemical Engineering Progress, Mar. 1965, pags. 53 a 58, -- Isomerization means better yields.
- 49).- Hydrocarbon Processing, Nov. 1972, pags. 161 y 162, New process isomerizes butanes.
- 50).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1973, pags. 119 a 122, To make alky feed and butadiene.
- 51).- Petroleum Refiner, Sep. 1958, pags. 316 a 329, Alkylation - what you should know.
- 52).- Petroleum Refiner, Sep. 1958, pags. 251 y 252, Alkylation, isomerization, polymerization.
- 53).- Hydrocarbon Processing, Jun. 1968, pags. 135 a 138, Disproportionate propylene to make more and better alkylate.
- 54).- Petroleum Refiner, Sep. 1959, pags. 166 a 168, Alkylation - now goes after propylene.

- 55).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1973, pags. 193 a 195, Upgrade low-Btu gas.
- 56).- Industrial and Engineering Chemistry, Ene. 1970, pags. 110 a 115, Hydrodenitrogenation of petroleum using a supported - nickelous chloride-gaseou chloride catalyst system.
- 57).- Petroleum Refiner, Mar. 1958, pags. 197 a 200, Better yields after nitrogen removal.
- 58).- Petroleum Refiner, Ago. 1956, pags. 147 a 152, Nitrogen compounds from petroleum.
- 59).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1973, pags. 131 a 133, How Gulf refining works for daikyo.
- 60).- Petroleum Refiner, Jun. 1955, pags. 118 a 122, Vapor-phase hydrodesulfurization.
- 61).- Hydrocarbon Processing, May. 1971, pags. 97 a 102, Gulf HDS handles resids.
- 62).- Petroleum Refiner, Sep. 1955, pags. 152 a 154, Trickle hi--drodesulfurizer.
- 63).- Refiner and Natural Gasoline Manufacture, Jul. 1938, pags. 330 a 339, Improvements in natural gasoline manufacture.
- 64).- Refiner and Natural Gasoline Manufacture, Oct. 1938, pags. 526 a 532, Gasoline plant.
- 65).- Refiner and Natural Gasoline Manufacture, Oct. 1939, pags. 409 a 411, Natural gasoline production.
- 66).- Hydrocarbon Processing, May. 1971, pags. 111 a 118, Tomo---rrow's gasoline--best route.
- 67).- Petroleum Refiner, Ago. 1956, pags. 153 a 155, New raw material for coke and gasoline.
- 68).- Chemical and Engineering News, Nov. 1970, pags. 52 a 59, -- Gasoline.
- 69).- Petroleum Refiner, Sep. 1959, pags. 203 a 209, Additives, - What additives will do in gasoline.
- 70).- Hydrocarbon Processing, May. 1973, pags. 110 a 113, Asphalt to get feed for lubes.
- 71).- Chemical Engineering Progress, Mar. 1965, pags. 69 a 73, -- Making better lube oils.

- 72).- Petroleum Refiner, May. 1956, pags. 171 a 177, Ultraform to get 100 octane clear.
- 73).- Chemical Engineering, Jun. 1962, pags. 126 a 128, Squeezing pure lubes from waste oils.
- 74).- Hydrocarbon Processing, May. 1971, pags. 153 y 154, Lube re refining in USA y Canada.
- 75).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1973, pags. 134 a 136, To hydrotreat waste lube oils.
- 76).- Hydrocarbon Processing, Sep. 1975, pags. 139 a 144, Consider hydrorefining for lubes.
- 77).- Petroleum Refiner, Nov. 1960, pags. 251 a 253, Ferrofining-new process for lube oils.
- 78).- Refinación de Petr6leos, W.L. Nelson, Ed. Revert6 S.A. Barcelona-Bunos Aires-M6xico, versi6n espa6ola de la obra Petroleum Refinery Engineering, Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York. Traducida por Jos6 Luis Benet.
- 79).- Industrial Chemistry, William Thornton Read, Third Edition, Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- 80).- Chemical Engineering Series, The Chemical Process Industries, R. Norris Shreve, Second Edition, Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, Toronto, London.
- 81).- Quimica Industrial (Riegel), James A. Kent, Ediciones Grijalvo, S.A. Barcelona-M6xico.
- 82).- Quimica Org6nica, Fieser and Fieser, Ed. Tratados y Manuales Grijalvo, Barcelona.
- 83).- Los Combustibles y su Tecnologia, Wilfrid Francis, Ed. Urmo, Bilbao, Traducido por Juli6n Dom6nguez Sanz.
- 84).- Quimica Industrial, Dr. Frank Hall Thorp, Ed. Gustavo Gili S.A. Barcelona, Traducido por Dr. Mariano Marquina.
- 85).- Petroleum Refiner Process, Stephens and Spencer, Ed. McGraw Hill Book Co. Inc. New York.