

00579
3 2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**CAMBIO DEL PROCESO DE REGENERACION SEMICONTINUA
A REGENERACION CONTINUA EN LAS PLANTAS
DE REFORMACION CATALITICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A:

LUIS MIGUEL RODRIGUEZ OTAL

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F. 1989



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 está 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.

ABSTRACT

This work deals with a technical and economic study about the replacement of the existent semiregenerative Catalytic Reforming units by continuous regeneration Catalytic Reforming. It is based on the analysis of the performance of several Pemex Catalytic Reforming units.

PONA analysis, ASTM distillation curve, octane number (RONC) and operation conditions were obtained from Salamanca, Salina Cruz and Tula reforming units. The information was used to evaluate two mathematical models, a kinetic model (Smith) and a statistical model (UOP), in their abilities to reproduce the performance of those units through a full operation cycle taking into consideration catalyst deactivation. The fall in yield of the various principal reaction products was also analysed.

The data show that the behavior of all the semiregenerative units studied is similar, and to maintain a constant product quality the operating temperature must be increased to overcome the catalyst activity decay. The behavior is reproduced better by the statistical model than by the original kinetics model, which is based on data obtained from monometallic catalysts behavior.

The statistical model was then used to analyse the principal products yields in an operation cycle for both semiregenerative and continuous regeneration processes to perform the economic evaluation, taking into account the initial investment, operating costs and process yields.

The economic analysis shows that the proposed change is feasible, and that the continuous Catalytic Reforming process is more attractive when RONC is above 90, with a higher recovery rate as RONC increases above this value.

RESUMEN.

En este trabajo se realizo un estudio tecnico y economico de la posible sustitucion de las unidades de Reformacion Catalitica semiregenerativas y con reactores sobrepuestos por procesos de Reformacion Catalitica con regeneracion continua, basado en el analisis del comportamiento de las unidades de Reformacion Catalitica existentes en Pemex.

Se obtuvieron datos tales como indice de octano del producto, analisis PONA y curva de destilacion ASTM de la carga, condiciones de operacion de las unidades de Salamanca, Salina Cruz y Tula. Con esta informacion se desarrollaron modelos matematicos, uno cinetico (Smith) y otro estadistico (UOP), para reproducir el comportamiento de dichas unidades industriales a lo largo de todo un ciclo de operacion, tomando en consideracion la desactivacion del catalizador y analizando la disminucion del rendimiento de los principales productos de reaccion.

Los datos recabados demuestran que el comportamiento de las unidades semiregenerativas es similar, y para mantener un producto de calidad constante se incrementa la temperatura de operacion para contrarrestar la perdida de actividad del catalizador. Este comportamiento se reproduce mejor por el modelo estadistico que por el modelo cinetico original basado en catalizadores monometalicos.

El modelo estadistico fue utilizado entonces para analizar los rendimientos de los principales productos del proceso en un ciclo de operacion, tanto para unidades semiregenerativas como regenerativas y de este modo hacer la evaluacion economica, considerando la inversion inicial, el costo de operacion y los rendimientos del proceso.

El analisis economico demuestra que el cambio de proceso es factible y la regeneracion continua se vuelve cada vez mas rentable conforme el indice de octano del producto es mayor, con una mayor tasa de recuperacion al aumentar el indice de octano arriba de 90 unidades.

PROEMIO.

El objetivo principal del presente trabajo fue el de realizar una evaluación técnico-económica de la posible sustitución de las unidades de reformación catalítica semiregenerativas y con reactores sobrepuestos por procesos de reformación catalítica con regeneración continua de catalizador.

Para alcanzar dicho objetivo fue necesario encontrar un modelo matemático capaz de reproducir el comportamiento de los procesos industriales de reformación catalítica con catalizador nuevo y/o recién regenerado (secciones 3.1 y 3.2) para posteriormente realizar la evaluación de la desactivación del mismo durante el ciclo normal de operación (sección 3.3); esta evaluación se realizó considerando el efecto que sobre ella tienen variables operacionales como la presión parcial de H₂, la temperatura final de ebullición de la carga, el índice de octano del producto, etc.

Después de haber obtenido un modelo matemático que reproduce el comportamiento de una unidad industrial de reformación catalítica durante todo un ciclo operacional se pudo realizar un estudio económico comparativo entre los dos procesos. Para tal efecto se consideró la inversión inicial (sección 4.1), el costo de operación (sección 4.2) y los rendimientos (sección 4.3).

En el presente trabajo también se realizó un estudio bibliográfico sobre las principales reacciones que ocurren en el proceso de reformación catalítica (sección 2.1), de la termodinámica (sección 2.2), de la cinética (sección 2.3) y del catalizador (sección 2.4). Finalmente y con el objeto de poner en manifiesto el dinámico desarrollo tecnológico de este proceso se hizo un corto estudio histórico de la evolución de la reformación catalítica (sección 2.5).

Las características de los procesos "Platforming" con regeneración continua de catalizador y de los procesos "Platforming" semiregenerativos se pueden observar en la sección 2.6.

La discusión de los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo (sección 5) y las conclusiones extraídas de ellos (sección 6) no solo se refieren al aspecto económico, sino también a algunos aspectos de tipo técnico.

CONTENIDO.

| | |
|---|------|
| 1. Introduccion. | 1-1 |
| 2. Generalidades. | 2-1 |
| 2.1. Reacciones. | 2-1 |
| 2.1.1. Reacciones de deshidrogenacion. | |
| 2.1.2. Reacciones de ciclizacion. | |
| 2.1.3. Reacciones de isomerizacion. | |
| 2.1.4. Reacciones de hidrodeseintegracion. | |
| 2.1.5. Reacciones de polimerizacion. | |
| 2.2. Termodinamica. | 2-10 |
| 2.3. Cinetica. | 2-14 |
| 2.4. Catalizador. | 2-17 |
| 2.4.1. El soporte. | |
| 2.4.2. El metal. | |
| 2.4.3. Catalizadores usados en PEMEX. | |
| 2.5. Desarrollo tecnologico. | 2-33 |
| 2.5.1. Ref. Catalitica con oxidos metalicos. | |
| 2.5.1.1. Procesos con catalizador en lecho fijo. | |
| 2.5.1.2. Procesos con catalizador en lecho movil. | |
| 2.5.1.3. Procesos con catalizador en lecho fluidizado. | |
| 2.5.2. Ref. Catalitica con catalizador de Pt. | |
| 2.5.2.1. Procesos no-regenerativos. | |
| 2.5.2.2. Procesos regenerativos. | |
| 2.5.3. Ref. Catalitica con catalizador bimetalico. | |
| 2.5.3.1. Procesos semiregenerativos. | |
| 2.5.3.2. Procesos regenerativos. | |
| 2.6. Caracteristicas de los procesos Platforming regenerativos y semiregenerativos. | 2-49 |
| 3. Modelos matematicos. | 3-1 |
| 3.1. Modelo Cinetico. | 3-1 |
| 3.1.1. Desarrollo del modelo Smith. | |
| 3.1.2. Solucion del modelo Smith. | |
| 3.1.3. Evaluacion del modelo de Smith. | |
| 3.1.3.1. Evaluacion con catalizador monometalico. | |
| 3.1.3.2. Evaluacion con catalizadores bimetalicos. | |
| 3.2. Modelo Estadistico. | 3-12 |
| 3.2.1. Desarrollo del modelo. | |
| 3.2.2. Evaluacion del modelo. | |
| 3.3. Desactivacion. | 3-22 |
| 4. Estudio economico. | 4-1 |
| 4.1. Inversion inicial. | 4-1 |
| 4.2. Costo de operacion. | 4-1 |

4.3. Rendimientos.
4.4. Balance economico global.

4-4
4-14

5. Discusion de resultados.

5-1

6. Conclusiones.

6-1

7. Bibliografia.

7-1

1. INTRODUCCION.

La Reformacion Catalitica (RC) con catalizador de platino en sus diferentes variantes (monometalico, bimetalico y polimetalico) representa uno de los procesos basicos en la industria del petroleo posterior a la 2a guerra mundial, y ademas, es uno de los primeros en utilizarse a gran escala con catalizador bifuncional. En la actualidad la RC es un generador importante de hidrocarburos aromaticos, los cuales son, en parte, materia prima en la industria petroquimica, y por otra, incrementan el octanaje de las gasolinas comerciales. La tendencia a la reduccion de plomo en los combustibles para auto ha provocado un aumento en la demanda de octanos por procesamiento, de alli ha crecido la importancia de este proceso en las refinarias modernas. Tambien el 80% del hidrogeno utilizado en los procesos de hidrotratamiento (1) se produce en unidades de RC.

En la tabla 1 se observan las propiedades tipicas de una carga para Reformacion Catalitica asi como las de los productos obtenidos en el mismo proceso a las condiciones de operacion indicadas (25).

La primera instalacion de RC con catalizador monometalico de Pt entro en operacion en el año de 1942 (2). De 1958 a 1962, el numero de estas unidades de elevó de 110 a 275. En 1978 solo en los Estados Unidos se procesaban mas de 3000000 Bls/D y a mediados de los '80 la produccion alcanzaba ya los 4000000 Bls/D.

En los ultimos 10 años la RC se ha desarrollado poderosamente por:

- a) La produccion de nuevos catalizadores que mejoran la relacion rendimiento liquido/indice de octano; trabajan con relaciones H₂/Hidrocarburo mas pequeñas, lo que permite aumentar la produccion de gasolina en las unidades ya existentes, sea por medio de una operacion a presiones inferiores o por la obtencion de ciclos de operacion mas grandes.
- b) Por el desarrollo de equipos y procesos perfeccionados. Tal es el caso de las instalaciones con regeneracion continua de catalizador, de los reactores radiales con bajas caidas de presion, etc.

TABLA 1

PROPIEDADES DE LA CARGA

| | |
|-----------------------|--------|
| P. Esp. (60/60 oF) | 0.7385 |
| Destilacion ASTM D-86 | |
| TIE (oC) | 65 |
| T10% | 95 |
| T30% | 110 |
| T50% | 125 |
| T70% | 140 |
| T90% | 164 |
| TFE | 200 |
| Parafinas(%Vol) | 70.0 |
| Olefinas | 0.0 |
| Naftenicos | 10.4 |
| Aromaticos | 11.6 |
| Ind. de octano | 45 |

CONDICIONES DE OPERACION

| | |
|------------------|---------|
| LHSV (Hr-1) | 1.1 |
| H2/Hc (mol/mol) | 5.0 |
| Presion (Kg/Cm2) | 16.5 |
| Catalizador | RNA-1 |
| Actividad | inicial |
| Temperatura(oC) | 480 |

RENDIMIENTO DE PRODUCTOS

| | % PESO | % VOLUMEN |
|------------|--------|-----------|
| H2 | 1.70 | |
| CH4 | 1.12 | |
| C2H6 | 1.99 | |
| C3 | 2.48 | |
| i-C4 | 1.29 | 1.66 |
| n-C4 | 1.93 | 2.40 |
| i-C5 | 2.23 | 2.59 |
| n-C5 | 1.48 | 1.71 |
| C6+ | 85.50 | 80.42 |
| Total | 100.00 | 99.79 |
| Aromaticos | 58.18 | 48.10 |

PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS

| | C5+ | C6+ |
|-----------------------|-------|-------|
| API | 53.0 | 51.3 |
| Masa molecular | 99.2 | 100.0 |
| Pvapor REID (Psig) | 3.4 | 2.5 |
| RONC | 90.0 | 90.5 |
| RON (3cc de TEP) | 98.0 | 99.0 |
| Destilacion ASTM D-86 | | |
| TIE (oC) | 59.0 | 56.1 |
| T10% | 70.0 | 68.0 |
| T30% | 84.0 | 85.0 |
| T50% | 101.0 | 104.0 |
| T70% | 127.0 | 129.0 |
| T90% | 159.0 | 159.0 |
| TFE | 216.0 | 219.0 |

2. GENERALIDADES.

2.1. LAS REACCIONES.

En el proceso de RC tiene lugar una serie de reacciones competitivas entre las que podemos destacar: la deshidrogenación del ciclohexano y de los alquilociclohexanos a hidrocarburos aromáticos; ciclización de alcanos a alquilociclohexanos; isomerización de los alquilociclopentanos a alquilociclohexanos; isomerización de n-parafinas a isoparafinas; isomerización de los alquilaromáticos formados y reacciones de hidrodeseintegración (ver figura 1).

Las reacciones de importancia secundaria son las de polimerización de hidrocarburos las cuales por efecto de la temperatura generan carbon en el catalizador; las reacciones de desmetilación y de desintegración de los compuestos cíclicos; por último, las reacciones de alquilación-desalquilación de los compuestos aromáticos ramificados.

Las reacciones de RC son catalizadas por el metal, el cual tiene propiedades hidrogenantes - deshidrogenantes y por el "soporte" del catalizador (comunmente se utiliza gama-Al₂O₃) y en mucho menor proporción eta-Al₂O₃), el cual tiene un carácter ácido, que es activo en las reacciones de isomerización y de hidrodeseintegración.

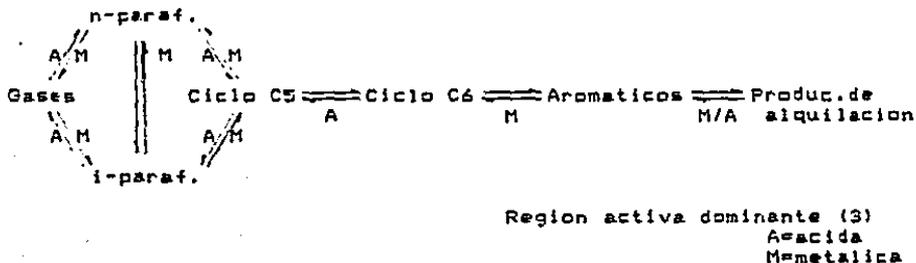


Figura 1. Esquema simplificado de reacciones que ocurren en RC.

2.1.1. REACCIONES DE DESHIDROGENACION.

Las reacciones de este tipo son catalizadas por el metal impregnado sobre el soporte, al mismo tiempo el soporte le da una estructura cristalina determinada al metal depositado y a través de sus cualidades texturales (superficie específica, tamaño y distribución de los poros) tiene una influencia directa sobre la

funcion deshidrogenante.

Este tipo de reacciones son las mas importantes en el proceso de la RC, tienen una velocidad de reaccion muy alta y la composicion de los productos alcanza casi la composicion del equilibrio. La reaccion tiene lugar exclusivamente sobre el metal soportado, el cual debe tener una determinada estructura geometrica de los centros activos y una determinada distancia interatomica en la red cristalina. Esta distancia es de 2.77 A en el platino y 2.48 A en el niquel (2). Otras sustancias con redes cristalinas identicas pero con diferentes distancias interatomicas, como por ejemplo el Torio con 3.59 A, no son activas.

Por tener el niquel una distancia interatomica menor provoca una deformacion mas profunda que el platino, lo que facilita el rompimiento de las moleculas, disminuyendo el rendimiento de productos aromaticos y ademas, conforme se alejan los valores de las distancias interatomicas de la del platino, las energias de activacion (determinadas experimentalmente) para esta reaccion aumentan, por lo que se ha concluido que es el platino el metal ideal.

El mecanismo de deshidrogenacion se explica por la adsorcion de la molecula con simultaneas o rapidas disociaciones de seis atomos de hidrogeno (ver figura 2). La deshidrogenacion resulta de la formacion de la estructura de un enlace aromatico entre el electron π en interaccion con el orbital "d" del metal (4). Mucho tiempo se considero que esta reaccion tenia lugar sin la formacion de compuestos intermediarios (teoria de Balandin), pero en 1949 fue propuesto un mecanismo en el cual se considera la existencia de compuestos intermediarios cuya transformacion es rapidisima. Lo anterior fue comprobado debido a que se encontraron en los productos de reaccion, cantidades mucho muy pequenas de dienos y ciclohexenos en fase gaseosa, lo que permitio deducir que una muy pequena cantidad de productos intermediarios se logra desorber.

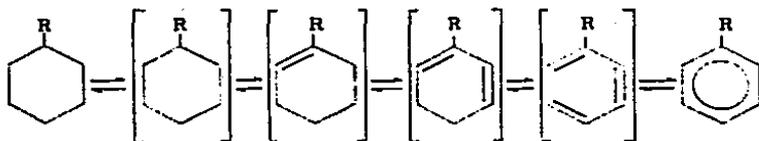


Figura 2. Reaccion de deshidrogenacion de los nafténicos.

Se ha constatado tambien que los hidrocarburos de la serie de los ciclopentanos y cicloheptanos en las condiciones de la RC no se deshidrogenan (5), pero que si pueden producir reacciones secundarias de descomposicion con formacion de radicales metilo, los cuales pueden transformarse en metano o metilar el ciclohexano o el benceno.

2.1.2. REACCIONES DE CICLIZACION.

Las reacciones de ciclización de los alcanos con cuando menos seis átomos de carbono en la cadena principal seguidas por la deshidrogenación de los cicloalcanos formados fue descubierta en el año de 1936 por varios investigadores soviéticos, y recibió el nombre de deshidrociclización de alcanos. Esta reacción en cadena es importante por: el aumento considerable del índice de octano y por la producción de hidrógeno. La transformación de los hidrocarburos por deshidrociclización es una de las reacciones principales para la evaluación del proceso de RC (2).

La deshidrociclización puede tener lugar solamente sobre el metal o a través de una deshidrogenación sobre el metal y una posterior ciclización por la acción del soporte ácido. La primera recibe el nombre de ciclización monofuncional y se considera que ambos mecanismos tienen la misma importancia en el proceso.

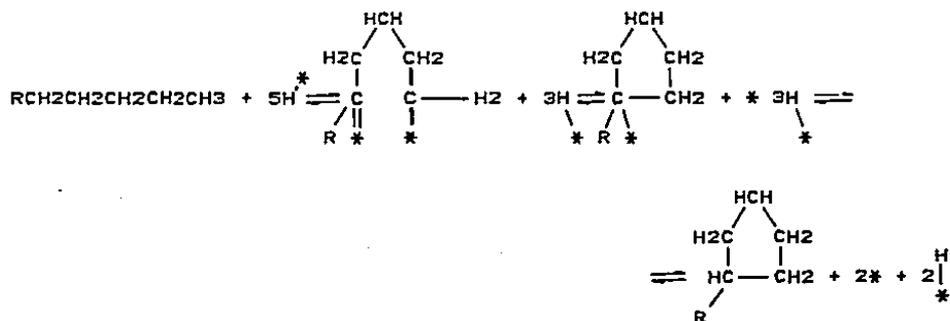


Figura 3. Mecanismo de ciclización monofuncional.

En diferentes investigaciones se ha podido constatar que la cantidad de Pt depositado sobre el "soporte" tiene una influencia directa sobre la deshidrociclización, pero también se ha comprobado que la ciclización que tiene lugar sobre la alumina (mecanismo olefinico) representa cerca del 50% del total, para un catalizador que contiene 0.4% en peso de Pt (3).

Los naftenicos que tienen anillos con cinco átomos de carbono antes de pasar a hidrocarburos aromáticos, tienen que sufrir un proceso de isomerización sobre el metal o deshidrogenación para dar cicloolefinas, las cuales se isomerizan posteriormente por la acción

de los centros acidos del catalizador (4). Paralelamente a la formacion de anillos con cinco atomos de carbon, ocurre la ciclizacion de anillos con seis atomos de carbon, los cuales se deshidrogenan mucho mas rapido a aromaticos.

El mecanismo mas probable para la ciclizacion sobre el metal se puede observar en la figura 3 (4). El mecanismo olefinico puede ser representado como se observa en la figura 4.

En condiciones experimentales la conversion de los alcanos en aromaticos es mas pequena que la correspondiente al equilibrio termodinamico, debido a las reacciones paralelas de hidrogeno desintegracion.

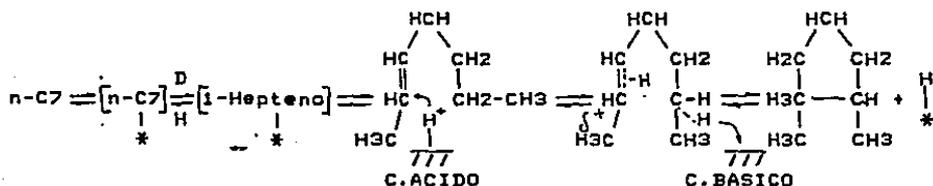


Figura 4. Mecanismo olefinico de ciclizacion.

2.1.3. REACCIONES DE ISOMERIZACION.

La isomerizacion esta, en el momento actual, considerada como una reaccion en la cual interviene tanto el caracter acido de la alumina como el caracter deshidrogenante - hidrogenante del metal depositado. Para catalizadores con bajo contenido de Pt (menor de 0.1%), la cantidad isomerizada esta en funcion de la cantidad de metal, pero cuando tenemos un catalizador con un porcentaje elevado de Pt (como es el caso de los catalizadores industriales) la isomerizacion es independiente del porcentaje de metal depositado (5).

La isomerizacion sobre catalizadores de Pt de los alquilociclopentanos y de los alquilociclohexanos con 6-9 atomos de carbon ha sido estudiada por A. Petrov y colaboradores (2), en una unidad continua. Su conclusion fue que cualquiera que sea el hidrocarburo sometido a un proceso de isomerizacion, la composicion de los productos finales es muy cercana a la correspondiente al equilibrio termodinamico.

Se puede afirmar que la isomerizacion del metil ciclopentano ocurre como se puede ver en la figura 5.

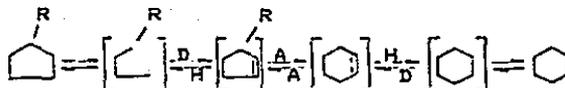


Figura 5. Mecanismo de isomerización de los alquilociclopentanos.

El comportamiento de los cicloalcanos depende también del número total de átomos de carbono. El equilibrio de las reacciones de isomerización está desplazado claramente hacia los ciclos de cinco átomos de carbono conforme el número de átomos de carbono en la molécula es más pequeño. Los ciclos de seis átomos de carbono pueden ser deshidrogenados para formar aromáticos de acuerdo al mecanismo visto anteriormente, pero las reacciones secundarias de hidrodeseintegración y de rompimiento de los anillos evitan la transformación completa de los alquilociclopentanos a aromáticos. Las reacciones secundarias son más intensas para los compuestos con un número de átomos de carbono más pequeño.

La isomerización de los alcanos C₆ y C₈ con catalizadores de Pt ha sido estudiada por varios investigadores, destacando los de F. Ciapetta (8) y los de A. Petrov (2), quienes utilizaron como hidrocarburos iniciales tanto n-alcános como todos sus isómeros.

Para la isomerización de las parafinas, los centros ácidos del soporte desempeñan un papel importante. Se ha constatado que la gama-Al₂O₃ no tiene acción isomerizante sobre el esqueleto del hidrocarburo (6). Lo anterior no se refiere a la isomerización sobre la posición de las dobles ligaduras, la cual, de acuerdo a investigaciones efectuadas, tiene lugar tanto sobre alumina desactivada como sobre alumina tratada con HF. Con esta última la composición de los productos se aproxima bastante a la del equilibrio.

Para un compuesto parafínico podemos decir que la isomerización tiene lugar con la formación de olefinas como productos intermedios. Se puede expresar esta reacción con un mecanismo como el que se observa en la figura 6.



Figura 6. Mecanismo de isomerización de los n-alcános.

En estudios experimentales se ha podido comprobar (2) que la composición de los productos corresponde prácticamente a la del equilibrio termodinámico, en lo que se refiere a la proporción relativa de n-alcano y de i-alcanos que tienen una sola ramificación; tanto la isomerización de los alcanos con dos ramificaciones como la de aquellos que tienen un carbon cuaternario tiene lugar mucho más lentamente. De esto último se puede concluir que en las condiciones industriales de la RC no se van a isomerizar los alcanos altamente ramificados, o sea los alcanos que tienen un índice de octano elevado. La reacción de ciclización influye relativamente poco sobre las reacciones de isomerización de los alcanos. El grado de influencia depende del catalizador, del tipo de instalación y de las condiciones de operación (5).

La contribución de la fase metálica es considerable. Por ejemplo, para el n-C7 entre el 10 y el 15% de la isomerización se produce sobre la superficie metálica; en el caso del n-C8, esta es entre un 20 y un 25% (5).

La isomerización puede tener lugar de acuerdo a un mecanismo como el que se observa en la figura 7 (isomerización sobre el metal):

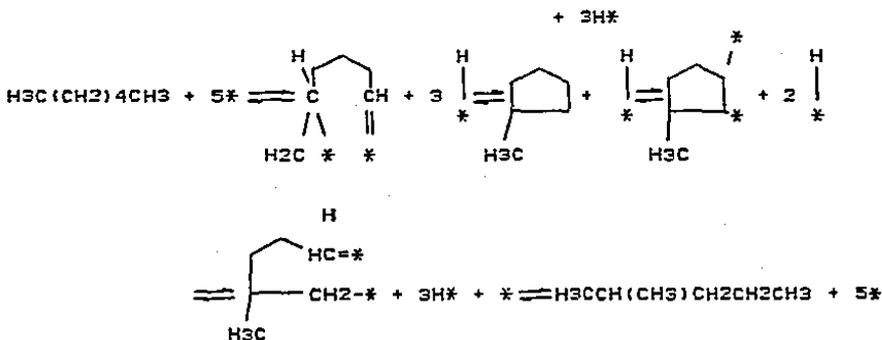


Figura 7. Mecanismo de isomerización de los n-alcanos sobre el metal.

La isomerización de los hidrocarburos aromáticos, en especial la de aquellos con ocho átomos de carbon, tiene una gran importancia práctica, porque determina la cantidad de o- y p-xileno. Algunos estudios (2) han demostrado que el equilibrio termodinámico se alcanza en lo relativo a o-, m- y p-xilenos, no así en lo referente a la relación etilbenceno/xilenos.

2.1.4. REACCIONES DE HIDRODESINTEGRACION.

Por reacciones de hidrodeseintegración se entienden las reacciones de rompimiento de los hidrocarburos acompañadas por hidrogenación. Con catalizadores bifuncionales pueden tener lugar, en general, varias reacciones de este tipo, esto es, reacciones de desmetilación y de rompimiento del anillo saturado que son catalizadas por el metal soportado (2), y las reacciones de tipo iónico, catalizadas por los centros activos con carácter ácido del "soporte". Estas últimas van acompañadas por la hidrogenación de los productos resultantes debida a la acción del metal soportado.

El hecho que el soporte no participe en las reacciones de desmetilación fue comprobado por N. V. Ipatiev (7); en general se puede decir que la desmetilación tiene lugar más fácilmente cuanto menos ramificado sea el hidrocarburo; el rompimiento de los anillos de los alquilociclopentanos ocurre con mayor facilidad que la desmetilación y que esta reacción ocurre sin producir formación de carbono sobre el catalizador. Si se compara la cantidad de metano producido por un catalizador de Pt y uno de Ni se puede comprobar que en presencia de Pt las reacciones de desmetilación son menos significativas y no dependen de la cantidad de metal soportado, cuando esta es menor del 1%, que es el caso de los catalizadores comerciales (8).

Las reacciones de tipo iónico se catalizan por el "soporte". Varios estudios han demostrado que el metal, aun en cantidades pequeñas, aumenta la velocidad de estas reacciones. Este hecho puede ser explicado debido a que el metal depositado cataliza la hidrogenación de los productos de descomposición adsorbidos en los centros activos del "soporte", desbloquea estos centros y por tal motivo aumenta la velocidad de la reacción compleja de hidrodeseintegración.

La hidrodeseintegración "bajo control" es una reacción deseada, pues rompe las cadenas parafínicas largas (C9-C12), de bajo octano, a hidrocarburos C4-C7 los cuales, en su mayoría, ya sea por isomerización o por deshidrociclización, se transforman en compuestos de alto octano. Las características principales de este tipo de reacciones son que el proceso se desarrolla tanto en el metal como en el "soporte"; los productos obtenidos son saturados y que la desactivación del catalizador es mucho más lenta que en los procesos de desintegración catalítica (CC).

2.1.5. REACCIONES DE POLIMERIZACION.

Los centros activos (metal y alumina), catalizan reacciones que conducen hacia la formación de carbono sobre el catalizador. El resultado es la desactivación del catalizador. Las reacciones de

polimerización serán más abundantes cuanto mayor sea el carácter ácido del "soporte". Por lo tanto, a mayor cantidad de halógeno presente, mayor formación de carbono y para cantidades iguales de halógeno serán mayores para el flúor que para el cloro.

Los productos olefínicos intermedios de las reacciones anteriores que ocurren en la RC, sufren un proceso de ciclización que da compuestos polinucleares de masa molecular elevada, los cuales sufren una deshidrogenación profunda, aromatización y se polimerizan formando el carbono sobre el catalizador.

La deshidrogenación y polimerización que ocurren sobre el metal soportado pueden ser fuertemente retardadas por el incremento de la presión parcial del hidrógeno en la zona de reacción, pues esto desplaza el equilibrio hidrogenación - deshidrogenación hacia la formación de hidrocarburos saturados.

La intensidad de las reacciones de hidrogenación depende pues, de la naturaleza del metal soportado, de la presión parcial del hidrógeno, así como de la temperatura de operación, temperatura final de destilación de la alimentación y de la naturaleza de la materia prima. Si las especies no saturadas se difunden hasta los centros ácidos, se forma un carbono más resistente, el cual se cree tiene el mayor efecto en la carbonización y en el envenenamiento del catalizador (39).

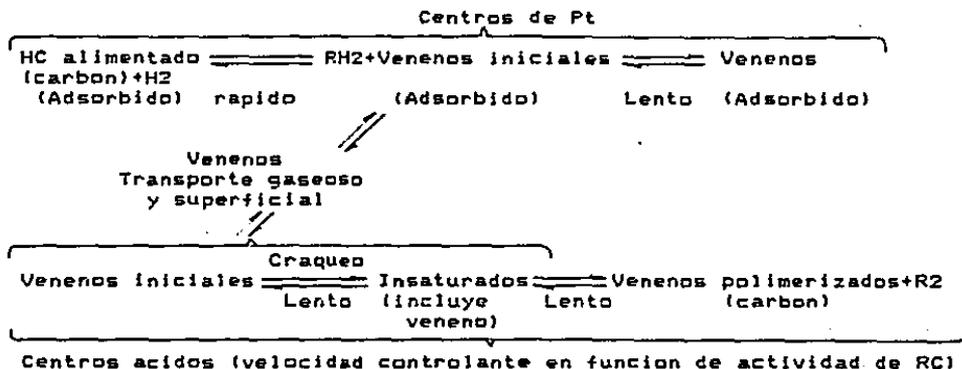


Figura 8. Esquema de la formación de carbono sobre un catalizador bifuncional de RC.

Una representación esquemática del proceso de desactivación por carbono sobre el catalizador de RC se observa en la figura 8 y en ella

Se puede ver que practicamente todas las reacciones que ocurren son reversibles lo cual se ha podido comprobar realizando regeneraciones, unicamente, con purgas de N₂ por varios días (9).

En estudios relativamente recientes (5) se ha observado que la hidrogenación de los productos carbonosos sobre los centros ácidos, ocurre en los procesos de RC con catalizador de Pt y que esta ayuda al retraso de la carbonización de estos centros activos. Lo anterior se explica por la alta capacidad hidrogenante del Pt lo cual permite que la cantidad de hidrogeno adsorbido y disociado sea muy alta, lo que facilita que los átomos de hidrogeno, probablemente con la ayuda de los hidrocarburos, forme un puente sobre las dos fases, emigrando desde la superficie del metal al soporte e hidrogenando los residuos que en ese lugar se están formando. Este fenómeno de transporte de hidrogeno disociado recibe el nombre de sobrederrame (spillover) (9).

En la figura 3 se considera solo el envenenamiento por carbon, pues es este el factor mas importante que obliga a la regeneración de un catalizador de reformación. La estabilidad mas elevada en tiempo de los nuevos catalizadores comerciales se debe, entre otras cosas, a una resistencia mas alta a la formación de carbon, lo cual esta muy ligado al incremento del "sobrederrame" (10).

2.2. TERMODINAMICA.

De lo anteriormente expuesto resulta que muchas de las reacciones que tienen lugar en la RC alcanzan conversiones cercanas al equilibrio termodinamico, a las condiciones a las que trabajan los reformadores de lecho fijo para obtener gasolina de alto octano (11). Sin embargo, las cargas de natta para obtener fraccion BTX contienen concentraciones elevadas de hidrocarburos ligeros, y para estas cargas, con las condiciones operacionales a las que se trabaja, el equilibrio si determina el nivel de conversion, por tal motivo los estudios termodinamicos representan un gran interes practico.

P. Steingazner publico en el año de 1961 (2) una comparacion interesante entre el calculo termodinamico y los resultados obtenidos en una instalacion industrial de RC de Böhlen (RDA), con catalizador de Pt. Dicho autor llego a las siguientes conclusiones:

a) La deshidrogenacion de los cicloalcanos, inclusive la deshidroisomerizacion de aquellos con cinco atomos de carbon en el anillo, da composiciones muy cercanas a las correspondientes al equilibrio termodinamico, en especial, para hidrocarburos con siete u ocho atomos de carbon.

b) La proporcion relativa entre los n-alcenos y los iso-alcenos es muy cercana a la del equilibrio cuando la masa molecular de los hidrocarburos es mas pequena.

c) La relacion que se obtiene con los xilenos es muy cercana a la del equilibrio termodinamico.

d) En proporcion alta, los hidrocarburos aromaticos con 6 - 8 atomos de carbon provienen de hidrocarburos mas pesados, a traves de las reacciones de hidrogenosintegracion y de las posteriores reacciones de hidrociclizacion.

Un estudio sobre la composicion en el equilibrio de los hidrocarburos mas importantes de la serie C₆ - C₉ en funcion de la presion y de la temperatura, a partir de sus energias de formacion, lo publico A. M. Kugelman (12).

Para realizar su estudio, Kugelman trabajo con el modelo que se encuentra en la figura 9. Las condiciones fueron aquellas que se tienen en los procesos industriales de RC y la presion de hidrogeno fue entre 10 y 28 atm. El objetivo principal, fueron las reacciones que conducen a la formacion maxima de aromaticos, se consideraron los componentes como si fueran gases ideales y se despreciaron las reacciones de hidrogenosintegracion.

En estas condiciones se obtuvieron una serie de graficas como las que se observan en la figura 10 y en las cuales se pueden ver algunos de los equilibrios caracteristicos. Kugelman llego a las siguientes conclusiones que son validas en las condiciones de equilibrio termodinamico:

a) La concentracion de los aromaticos aumenta con la temperatura y con la masa molecular del hidrocarburo y disminuye conforme crece la presion parcial del hidrogeno. Las isoparafinas tienen un

comportamiento casi totalmente contrario.

b) La composición de las n-parafinas es muy reducida de la serie C7 en adelante. Disminuye con la temperatura y no está influida por la presión. En general el equilibrio está desplazado hacia la formación de iso-parafinas.

c) Los alquilociclopentanos y los alquilociclohexanos están prácticamente ausentes en el sistema de equilibrio, independientemente de la temperatura, presión y masa molecular de los hidrocarburos.

d) La reacción de isomerización de los n-alcenos es prácticamente independiente de la presión parcial del hidrógeno.

e) Las reacciones alquilociclohexano \rightleftharpoons alquilociclopentano; alquilociclohexano \rightleftharpoons n-parafina y alquilociclohexano \rightleftharpoons alquilaromático sufren variaciones importantes con el número de átomos de carbono, en especial la reacción de deshidrogenación.

f) Las reacciones de deshidrociclización, con el aumento de la temperatura, se desplazan de una manera pronunciada hacia la formación de aromáticos; y con el incremento de la presión, hacia la formación de n-parafinas e iso-parafinas. La conversión de las n-parafinas hacia aromáticos es mucho más pronunciada que la de las iso-parafinas.



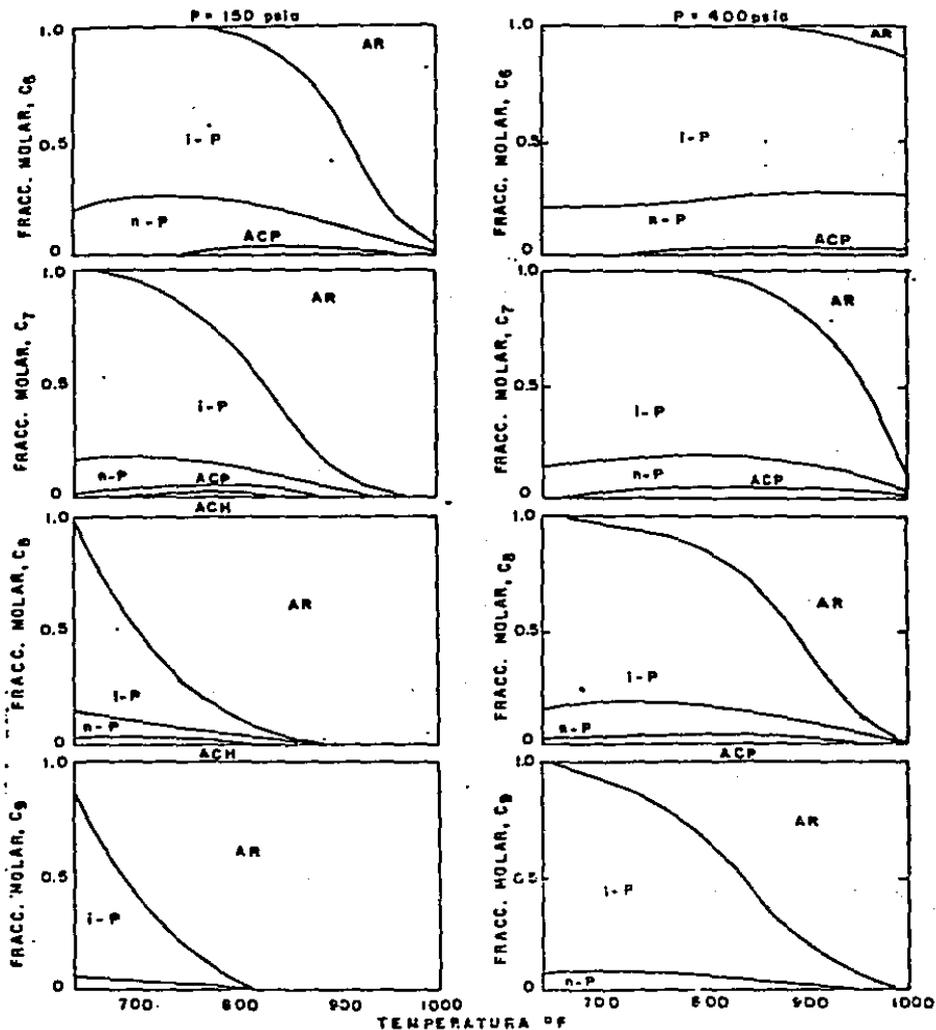
Figura 9. Modelo de Henningsen y Nielsen

En conclusión, la relación aromáticos/parafinas constituye un indicador base en lo referente a la probabilidad termodinámica de la transformación; esta relación crece con la temperatura, disminuye con la presión parcial del H₂ y es mayor para las n-parafinas que para las iso-parafinas.

Otra de las propiedades importantes que se pueden enumerar en el estudio de la termodinámica de la RC son los calores de reacción. Estos se utilizan para calcular el efecto energético asociado a un grado de transformación de una reacción, esto es, la cantidad de energía cedida o absorbida en la reacción. En la reformación, el efecto global de las reacciones es endotérmico ya que solo la deshidrodesintegración es fuertemente exotérmica. La deshidrociclización de las parafinas y la deshidrogenación de los naftenos son muy endotérmicas y evidentes por las grandes disminuciones de temperatura a través de los dos primeros reactores de reformación (se tomó como referencia una unidad de 3 reactores). En general el último reactor promueve una combinación de deshidrociclización y de hidrodésintegración de las parafinas y el calor de reacción total de este reactor puede ser endotérmico o

FIGURA No 10

EQUILIBRIO DE AROMATICOS,
ISO-N-PARAFINAS Y NAFTENOS



AR = aromaticos
i-P = iso-parafinas

n-P = n-parafinas
ACP = alquil ciclo pentenos

exotermico dependiendo de las condiciones de procesamiento, de la naturaleza de la carga y del catalizador (11). Las reacciones de isomerizacion de parafinas son ligeramente exotermicas y la isomerizacion de naftenos, en promedio, ligeramente endotermica.

2.3. CINETICA.

De lo que anteriormente se dijo, podemos concluir que el proceso de RC es bastante complejo, con reacciones paralelas y sucesivas, lo que lo hace bastante difícil para expresarlo analíticamente.

Los métodos de cálculo cinético para los catalizadores de Pt han sido desarrollados en varios trabajos. El primero fue el presentado por H. G. Krane, B. A. Groth y col. en el 5o Congreso Mundial del Petróleo (junio/1959) y es un método simplificado de cálculo para gasolinas (figura 11). También compara los resultados obtenidos con el modelo y los que se tenían con instalaciones industriales de RC. El proceso se representa esquemáticamente por las siguientes reacciones para el heptano.

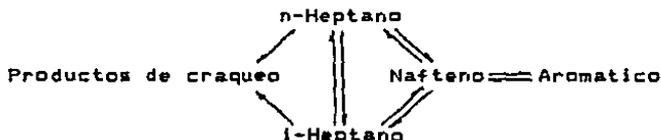


Figura 11. Representación esquemática del modelo cinético de Krane.

En base a este modelo fueron deducidas las siguientes cinco ecuaciones diferenciales para las velocidades de reacción, validas a 496 °C y presiones entre 7 - 35 atm.

$$d(n-C7)/d(1/V_{mol}) = -(0.060 + 0.061P^{**}0.37 + 0.026P^{**}0.33)n-C7 +$$

$$\dots (0.023P^{**}0.37)i-C7 + 0.033PHN$$

$$d(i-C7)/d(1/V_{mol}) = -(0.060 + 0.023P^{**}0.37 + 0.015P^{**}0.33)i-C7 +$$

$$\dots (0.061P^{**}0.37)n-C7 + 0.015PHN$$

$$d(N)/d(1/V_{mol}) = (0.048PH + 1.7)N + 0.60n-C7 + 0.060i-C7 +$$

$$\dots 4.5E-6(P^{**}3)(H^{**}3)A$$

$$d(A)/d(1/V_{mol}) = 1.7N - 4.5E-6(P^{**}3)(H^{**}3)A$$

$$d(C)/d(1/V_{mol}) = 0.026P^{**}0.33(n-C7) + (0.015P^{**}0.33)i-C7$$

En donde n-C7, i-C7, N y A son las fracciones molares del n-heptano, i-heptano, nafténicos y aromáticos en la materia prima. H y P son, respectivamente, la fracción molar del hidrógeno y la presión del sistema.

Los valores calculados concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales.

Un paso adelante en el desarrollo de los modelos cinéticos para

la RC fue el de R. B. Smith (13). Este es un calculo simplificado con el cual podemos seleccionar condiciones de operacion, numero de reactores y niveles de catalizador a utilizar en cada reactor. Este modelo, el cual se puede ver en la figura 12, da resultados excelentes en instalaciones industriales que utilizan catalizador de Pt.

La mezcla compleja de hidrocarburos que forman la nafta de alimentacion a RC fue considerada como un mezcla ideal formada por tres componentes, los cuales tienen las propiedades medias de cada uno de las fracciones que forman dicha nafta (alcanos, naftenicos y aromaticos). Con este modelo se puede describir de una manera satisfactoria el proceso de reformacion catalitica.

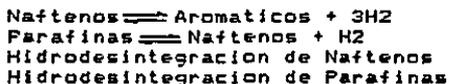
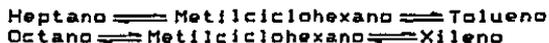


Figura 12. Reacciones consideradas en el modelo cinetico de Smith.

La justificacion para las simplificaciones que se hacen en el modelo de Smith es que las reacciones dan productos con el mismo numero de carbonos en la molecula que los reactivos, esto es:



Existe una desproporcion causada por las reacciones de hidrodesintegracion pero esta se observa principalmente con los pentanos y en las fracciones ligeras; solo una pequena cantidad de benceno es producida a partir de materia prima del tipo C_7H_x hasta C_{10}H_x .

Este modelo sera tratado mas ampliamente en capitulos subsiguientes.

Posteriormente aparecio el modelo Jorov-Panchenkov (13), en el cual se considera que las reacciones como la deshidrogenacion de parafinas, hidrogenacion de olefinas, hidrogenacion de los compuestos de azufre y la formacion de carbon consumen una parte insignificante de la materia prima y que pueden ser despreciadas en el balance general de materia y energia.

Este modelo nos da una concordancia satisfactoria con la experiencia industrial, pero su extrapolacion hacia dominios no investigados es dudosa.

Mas adelante aparecieron otros modelos (como el modelo de Hennigen y Nielsen y el modelo UOP), con lo que se trato de mejorar

la expresion analitica del proceso de reformacion.

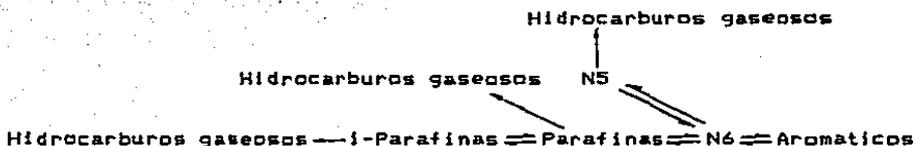


Figura 13. Modelo Jarov-Panchenkov

A pesar de que todos los modelos contienen muchas aproximaciones, que sus formulaciones cinéticas no son rigurosas (en el primer trabajo se admite como orden de reacción el que resulta de la estequiometría de las reacciones y en el resto de los modelos, se admite que, todas las reacciones son homogéneas) estos han sido utilizados para el diseño y desarrollo de las nuevas instalaciones.

En el Congreso Mundial del Petróleo de 1979 (14) fue presentado un nuevo modelo para el proceso de RC, el cual se puede observar en la figura 14

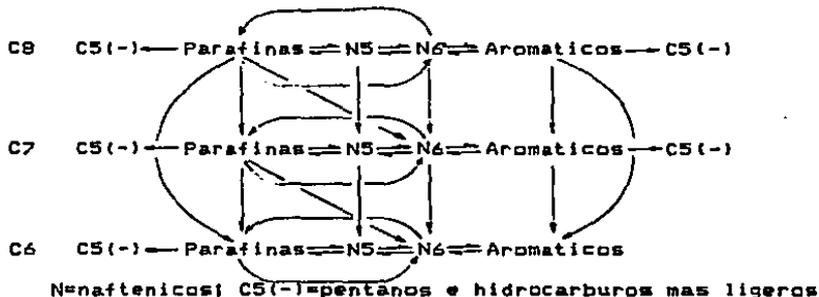


Figura 14. Modelo de Graziani y Ramage.

Las relaciones entre las constantes cinéticas fueron determinadas utilizando una planta piloto para gasolina comercial, así como para componentes puros. El método matemático corresponde a Wei y Prater (40).

Los modelos cinéticos han sido y serán desarrollados para obtener la optimización económica del proceso, su evaluación y el desarrollo de otros nuevos. El último modelo citado ha permitido incrementar la

capacidad de prediccion del comportamiento de las materias primas complejas. El metodo puede ser utilizado para predecir los cambios en las constantes de reaccion del proceso por el envejecimiento del catalizador.

Un resumen cualitativo para las reacciones que tienen lugar en el proceso de RC, desde el punto de vista cinetico, se puede observar en la tabla 2 (4).

De lo anterior, los modelos cineticos del proceso de RC arrojan las siguientes observaciones importantes:

a) Los modelos propuestos se pueden dividir en dos categorias: i) los modelos construidos en base a un esquema cinetico de las reacciones de los hidrocarburos individuales, y ii) los modelos construidos en base a un esquema cinetico de las reacciones de las clases principales de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromaticos).

b) Debido a que las materias primas utilizadas en los procesos de RC, en especial, las fracciones de gasolina, estan constituidas por un numero extraordinariamente grande de hidrocarburos individuales, los modelos encuadrados en la primera categoria toman en consideracion la sucesion de las reacciones, partiendo solo de un hidrocarburo lo mas representativo posible, por lo general, el heptano.

c) A pesar de la simplificacion anterior, el uso de los modelos construidos en base a hidrocarburos individuales es incomodo, principalmente por las dificultades para identificar los hidrocarburos individuales en las fracciones de gasolina.

Si tomamos en cuenta que la determinacion de los parametros de un modelo necesita una gran cantidad de datos experimentales, se sobreentiende que su completa elaboracion consumira mas tiempo, cuanto mas complicado sea. Por otra parte, los parametros del modelo dependen, por lo general, de las caracteristicas de la materia prima y del estado del catalizador. De tal forma, si el tiempo utilizado para elaborar el modelo es sumamente grande, es posible, que en especial, el estado del catalizador se modifique sustancialmente (disminuyendo la actividad) lo que trae consigo la necesidad de recalcular los parametros.

De lo anterior se puede concluir que existe la necesidad de realizar un compromiso entre la exactitud del modelo y la simplicidad de este. En este mismo orden de ideas parece ser que resultan mejores los modelos que toman en consideracion las transformaciones quimicas de las series de hidrocarburos (parafinas, naftenicos y aromaticos).

Tabla 2

| Reaccion | Velocidad relativa | Efecto aumento presion | Efecto termico |
|-----------------------|--------------------|--|-----------------|
| Hidrodeseintegracion | la mas lenta | aumenta la velocidad | muy exotermica |
| Deshidrociclicizacion | lenta | sin o con una pequeña reduccion de velocidad | muy exotermica |
| Isomerizacion de: | | | |
| Parafinas | rapida | disminuye la velocidad | exotermica |
| Naftenicos | rapida | disminuye la velocidad | exotermica |
| Deshidrogenacion de: | | | |
| Parafinas | m. rapida | disminuye conversion | endotermica |
| Naftenicos | m. rapida | disminuye conversion | muy endotermica |

2.4. CATALIZADOR.

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de RC pueden ocurrir también en ausencia de catalizador. La reformación térmica fue el primer proceso utilizado para la obtención de gasolinas de alto índice de octano. En este caso, la temperatura era más elevada, las reacciones de desintegración más intensas y, en consecuencia, el rendimiento más pobre.

En el año de 1967 fueron utilizados por primera vez los catalizadores de (Pt-Re)/Al₂O₃, en lugar de los hasta entonces tradicionales catalizadores monometálicos de Pt/Al₂O₃. Con esta sustitución se logró como resultado un aumento en la selectividad y un incremento muy importante en el tiempo de operación entre dos regeneraciones. En el plano industrial algunos otros catalizadores bimetalicos han alcanzado importancia, en especial Pt-Ir y Pt-Sn.

Incluso más reciente es la aparición de los catalizadores polimetálicos en los cuales se encuentra asociado el Pt con cuando menos otros dos metales, sin embargo, aun se sabe muy poco sobre ellos y su aplicación industrial aun no es importante desde el punto de vista cuantitativo.

Aparentemente los primeros catalizadores bimetalicos de RC fueron obtenidos empíricamente. En el presente los estudios de catalisis heterogénea se desarrollan por dos vías: por una, se estudian los catalizadores como tales y por la otra, se investigan las superficies limpias en película delgada o las caras limpias de los cristales (10).

Los estudios fundamentales de los catalizadores para sistemas heterogéneos no han tenido, hasta el presente, más que una influencia reducida en el desarrollo de los catalizadores industriales. Los estudios recientes en el dominio de la química estructural de las superficies y de la física del cuerpo sólido, parece que abren nuevas perspectivas en este sentido. Por difracción de electrones de baja energía se ha podido deducir que la cara plana del Pt es menos activa que aquella cara que presenta "escalones". Aparentemente la disposición en "escalones" retarda la formación de un estrato de carbono, permitiendo que evolucione la reacción de hidrociclización (10).

Los estudios con catalizadores, como tales, nos han demostrado que se utiliza el Pt por tener una alta actividad, una gran selectividad y puede ser finamente dispersado. Este último punto es sumamente importante porque la selectividad depende del tamaño de los cristales de Pt (5). Lo deseable es que el metal tenga la mayor cantidad de átomos expuestos a los reactivos, esto es, que el metal este lo más finamente dispersado.

presencia del sulfato se puede considerar como un aumento en el caracter acido del soporte.

Durante la etapa de la deshidratacion tienen lugar diferentes fenomenos estructurales en la alumina. Cuando se obtiene la bohemita se observa un cambio en la orientacion de los iones aluminio en la red cristalina, este movimiento ocurre en forma violenta (5). En los pasos sucesivos, la red cristalina va a sufrir cambios, esto es, la estructura de los cristales pasa de un acomodo hexagonal a uno cubico y en esta ultima estructura aparecen posiciones octaedricas, asi como se observa en la figura 16. No obstante, los octaedros estan

interconectados con los tetraedros y hay celdas de cationes en posiciones tetraedricas, a condicion, de que los cationes sean pequeños, esto es, de radios menores de 1.4 Å, el radio de O^{2-} . Los iones de Al^{+3} tienen radios de 0.5 Å y pueden caber tanto en las posiciones octaedricas como en las tetraedricas.

Las aluminas activas tienen una estructura cristalina conocida con el nombre de "spinel". Esta denominacion proviene del mineral del mismo nombre, por tener la misma estructura cristalina; la formula del mineral es $MgAl_2O_4$. En el, el Mg^{+2} ocupa la posicion tetraedrica, el Al^{+3} la posicion octaedrica. Para el caso de las aluminas activas, la formula propuesta (obtenida por rayos X) es similar: $H_0.5Al_0.5Al_2O_4$ o $Al(H_0.5Al_0.75)O_4$, en las cuales los iones Al^{+3} ocupan la posicion tetraedrica. La superficie de estas aluminas esta ocupada por los iones OH^- .

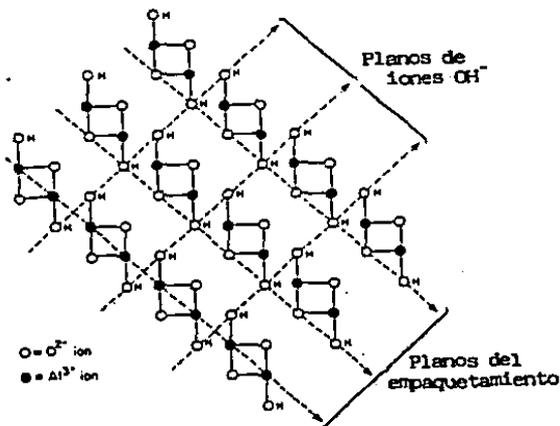


Figura 16: Estructura cristalina de la bohemita (empaquetamiento de doble cadena $AlO(OH)$).

Los iones OH^- que estan en la superficie de la alumina le imprimen a esta un caracter acido de tipo Brönsted. Durante la deshidratacion los iones OH^- vecinos se combinan dando agua (figura 17).

De esta forma se deja "expuesto" un atomo de aluminio, el cual se comporta como un acido de tipo Lewis debido a su caracter deficiente

de electrones. Los centros acidos de tipo Lewis y Brönsted deben ser considerados como los responsables directos de la actividad catalitica de la alumina. Las superficies de la teta-Al₂O₃ y de la delta-Al₂O₃ tienen centros acidos de tipo Lewis, pero muy probablemente carecen de los centros de tipo Brönsted. En las aluminas de tipo gama- y eta-, ambos tipos de acidez pueden estar presentes dependiendo del grado de deshidratacion. Como se puede observar en la figura 17, los centros acidos de tipo Brönsted, que son numerosos cuando existen cantidades grandes de agua, son paulativamente convertidos en centros acidos de tipo Lewis. La existencia de centros acidos de naturaleza diferente ha sido demostrada por estudios del espectro infrarrojo en la adsorcion del amoniaco (5).

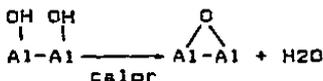


Figura 17. Obtencion de centros acidos de tipo Lewis por deshidratacion de centros acidos de Brönsted.

En general los hidroxidos de aluminio (y en consecuencia sus oxidos hidratados) tienen un caracter acido suave. Por diferentes medios ha sido medida la acidez de la superficie de las aluminas y se ha llegado a la hipotesis de que determinados grupos sobre la superficie de la gama-Al₂O₃, y especialmente en la eta-Al₂O₃ tienen un caracter acido sumamente debil. La acidez de los grupos OH(-) presentes en las superficies de las aluminas activas pueden aumentarse por la proximidad de algunos iones de Cl(-). La superficie de la alumina puede ser transformada con HCl (por ejemplo) y de esta forma vamos a tener iones OH(-) y Cl(-) sobre la superficie de la alumina asi como se puede ver en la figura 18, creciendo considerable la acidez del oxido de aluminio

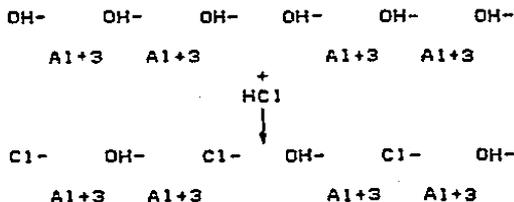


Figura 18. Representacion esquematica de la introduccion del Cl(-) en la superficie de la alumina.

La acidez del "soporte" crecera con la cantidad de iones cloro que se encuentren en la superficie. De esta forma la acidez puede ser controlada. El aumento de la acidez puede explicarse debido a que los protones son mas susceptibles a ser cedidos, como resultado del enlace con el Al(+3) en lugar del enlace con el O(-). Un argumento utilizado para apoyar esta hipotesis es que el AlCl3 en presencia de agua, tiene un caracter fuertemente acido (25).

Se ha comentado ya, que las aluminas mas activas son la gama- y eta-alumina. Todos los catalizadores tienen una u otra o mezclas de ambas como "soporte". En la actualidad existe una fuerte tendencia a fabricar solo gama-Al2O3 como "soporte" del catalizador para RC.

En la tabla 3 se observan algunas propiedades de las aluminas activadas (24):

Tabla 3

| | gama | eta |
|----------------------------|------|------|
| Area especifica (m2/g) | 200 | 250 |
| Volumen de poros (cc/g) | 0.41 | 0.44 |
| Diametro de poro prom. (A) | 74.0 | 63.0 |

El efecto de la temperatura sobre la formacion de los cristales de alumina se muestra en la tabla 4.

Tabla 4

| | | | | | | |
|---------------|-------|------|-------|-------|--------|------|
| alfa | → | ji | → | kappa | → | alfa |
| Trihidratada | 140oC | | 500oC | | 1150oC | |
| alfa | → | gama | → | teta | → | alfa |
| Monohidratada | 250oC | | 650oC | | 1150oC | |
| beta | → | eta | → | teta | → | alfa |
| Trihidratada | 140oC | | 450oC | | 1150oC | |

Como se ha discutido anteriormente, la alumina utilizada en el catalizador para RC debe de tener una superficie especifica grande y un volumen de poro elevado. Desde estos puntos de vista la eta-Al2O3 es superior a la gama-Al2O3, pero como se observa en la ultima tabla la gama-Al2O3 es termicamente mucho mas estable, lo que quiere decir que la gama-Al2O3 soporta mas regeneraciones y una temperatura de operacion superior que la otra.

Relativamente recientes han sido los estudios sobre catalizadores de RC que utilizan como "soporte" zeolitas acidas tipo NaHY (Linde LZ-Y72). Este tipo de catalizador aun no se ha utilizado comercialmente, pero aparentemente se estan realizando esfuerzos para

llegar a una optimización de ellos (28).

2.4.2. EL METAL.

La parte metálica del catalizador debe ser depositada sobre el "soporte" de tal manera que se obtenga la mayor dispersión posible y que las propiedades adsorbentes no permitan el bloqueo de los centros activos del catalizador con los reactivos.

El método más común para depositar Pt y Re es el de impregnación. El soporte se sumerge en una solución salina y un óxido (H_2PtCl_6 para el Pt y Re_2O_7 para el Re); solo una parte del metal se adhiere alrededor del soporte y por difusión la solución del metal entra en los poros, se estima que una cantidad bastante grande de la solución se utiliza para llenar los poros de la alumina (29). Después de esto prosigue una etapa de secado y otra de activación, esta última incluye un tratamiento reductor con H_2 .

La técnica de impregnación por medio del intercambio iónico es menos utilizada. En esta se introducen complejos metálicos en presencia de HCl a la superficie catalítica, para el caso del Pt se utiliza $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ y para el Re $[Re(NH_3)_4]^{+3}$ entre otros (5). El soporte se lava con agua ionizada la cual sirve para eliminar los iones libres. Finalmente el catalizador se seca y se activa.

En el presente trabajo nos vamos a referir al método de impregnación.

El mecanismo de reacción que se tiene durante la impregnación del soporte para la obtención de los catalizadores bimetalicos ha sido objeto de muchos estudios detallados, pero hasta el presente se puede solo afirmar que existe un conjunto de reacciones complejas durante el proceso. Santacesaria (10) y sus colaboradores hablan de un ataque ácido sobre la alumina el cual produce iones de aluminio.

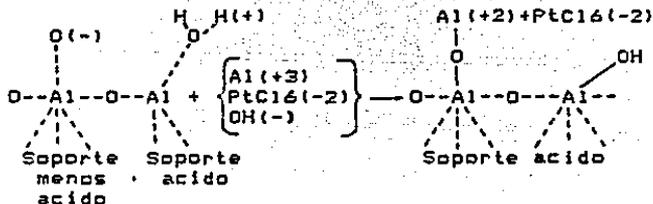


Por otra parte, debido al carácter anfotérico del hidróxido de aluminio se tiene el siguiente equilibrio



con lo que se explica que la reacción del ion aluminio en la alumina sea difícil. Los iones de $PtCl_6^{(-2)}$ serán adsorbidos posteriormente de la disolución del ion aluminio, el ion $PtCl_6^{(-2)}$ va a ser adsorbido al mismo tiempo con el catión $Al^{(+3)}$ de acuerdo al mecanismo que se encuentra en la siguiente página. La naturaleza y el mecanismo de los

procesos que tienen lugar durante la etapa del secado, posterior a la impregnación y anterior a la activación, han sido muy poco estudiados. Es seguro que esta etapa sea también muy importante, tanto para el grado de dispersión de un catalizador monometálico, como por el grado de asociación entre el Pt y el otro metal para el caso de los catalizadores bimetalicos.



Los catalizadores obtenidos por la técnica de impregnación tienen buena dispersión, con cristales entre 8 y 100 Å, dependiendo de su preparación, además son bastante estables (5). Cuando se tiene un soporte con área específica alta, como es el caso de la RC, el tamaño de los cristales va a ser determinado por la estructura del soporte y por la concentración de los sales del metal. El área específica del Pt (el estudio fue hecho para este metal) crece linealmente hasta cuando se utilizan soluciones con 5% en peso de Pt. El tamaño de los cristales crece conforme se aumenta la concentración del Pt en la solución. Cuando el porcentaje del Pt en la solución es mayor que 8, el número de cristales ya no aumenta, pero si su dimensión (figura 19). El número máximo de cristales obtenido es aproximadamente igual al número de poros en el soporte (5).

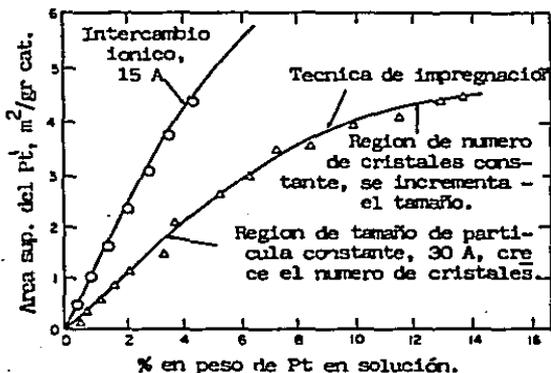


Figura 19. Efecto del % de Pt depositado y de la técnica de preparación en el tamaño del cristal del metal.

Después de la impregnación viene el secado a la temperatura de 110 °C y después de este se efectúa la reducción con H₂ seco a la temperatura de 500 °C. Otra variante consiste en calcinar el catalizador con aire a 500 °C, después de realizar el secado. Posteriormente el catalizador es conservado un

tiempo prolongado en contacto con el medio ambiente. Después de esto se reduce y sus propiedades finales (dispersion, actividad en la conversión del n-C7) no son muy diferentes con las obtenidas por la preparación directa de este, o sea sin realizar la calcinación. Sin embargo se observa una diferencia más clara si el catalizador no se deja en contacto con el medio ambiente antes de ser reducido, o sea entre la calcinación y su reducción.

De los resultados obtenidos por un determinado número de estudios sobre la reducción de los compuestos de Re depositados en alumina podemos remarcar los siguientes: el soporte de alumina tiene un efecto inhibitor sobre la reducción de $\text{Re}(\text{+7})$ a $\text{Re}(\text{0})$ y este efecto es más claro cuando disminuye el porcentaje de Re sobre la alumina. Pero no todo se reduce a un efecto simple de concentración de Re sino que es necesario tomar en consideración el efecto de la dispersión del Re. En otras palabras, un catalizador con una baja concentración de óxido de Re con baja dispersión, puede ser fácilmente reducido. En cambio, un catalizador más rico en óxido de Re muy bien dispersado puede ser reducido muy lentamente. Se han puesto claramente en evidencia dos formas de óxido de Re sobre soportes de alumina: una tridimensional (Re_{207}) fácil de reducir, y otra bidimensional (obtenida por calcinación en presencia de aire con posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte o al vacío a 500°C , ReO_2) que es más difícil de reducir. Pero lo más importante es que independientemente de la forma como se presente el óxido de Re, este puede ser reducido a su estado metálico con temperaturas de 500°C (31).

Los trabajos de Mc Nicol (32) concuerdan con las conclusiones anteriores. Sus experimentos fueron realizados con muestras que contenían 0.2% de Re y con bajas presiones de H_2 . El concluyó además que la reducción del óxido de Re sobre alumina es muy sensible al aumento de la presión parcial del H_2 .

Los estudios anteriormente citados hablan sobre la reducción de los catalizadores bimetalicos (Pt-Re)/ γ - Al_2O_3 más que sobre la simple reducción del Re/ γ - Al_2O_3 . Hasta este momento no se ha comentado el hecho de que el Pt puede inhibir la reducción del Re, pero se ha pensado que existe un efecto catalítico del Pt sobre la reducción del Re.

De hecho, la importancia del efecto catalítico del Pt sobre la reducción del Re depende en mucho del grado de hidratación del catalizador en el momento de su reducción. Si el catalizador es tratado térmicamente en atmósfera seca y no-reductora (esto es en presencia de aire, gas inerte o al vacío) antes de la reducción con H_2 , las especies oxidadas del Re están fuertemente fijadas a la superficie del soporte; en el momento de la reducción el Pt y el Re tienden a comportarse como en los catalizadores monometalicos correspondientes. Si en cambio no hay tratamiento térmico posterior a la impregnación y al secado a 110°C (son reducidos directamente con H_2), las especies de Re oxidadas son muy móviles y se reducen sobre la superficie del Pt (32).

Todas las situaciones intermedias se pueden manifestar entre una co-reduccion total de las especies de Pt y Re y una ausencia total del efecto promotor del Pt sobre el Re.

En todos los catalizadores (reduccion directa; con calcinacion y con un tiempo de contacto largo con aire), exceptuando aquellos que despues de ser calcinados son reducidos con H₂ sin haber estado en contacto con aire a 25 °C, la fase metalica esta principalmente constituida por particulas de aleacion Pt-Re. El metodo de activacion para el mismo catalizador tiene una influencia determinante sobre la formacion o no formacion de la aleacion Pt-Re. Desde este punto de vista un detalle importantisimo en la preparacion de catalizadores es la predehidratacion del catalizador en un medio no reductor, antes de la reduccion con H₂.

El papel, respectivamente, del oxigeno y del vacio durante el tratamiento termico (con O₂ y posteriormente al vacio) antes de la reduccion, debe de considerarse en relacion a los catalizadores monometalicos Re/Al₂O₃. De acuerdo a ciertos autores (31), despues del tratamiento oxidante (O₂ a 500 °C) el Re esta en estado de Re₂O₇, el cual se descompone en ReO₂ hiperdividido en el tratamiento posterior (al vacio y a 500 °C). La reduccion de este ReO₂, es muy lenta, lo cual conduce a la formacion de Re(0) hiperdispersado.

Los resultados obtenidos en algunos trabajos mencionados anteriormente, muestran claramente que a partir de la etapa de calcinacion, el Re se encuentra en estado de oxido muy bien disperso sobre el soporte. Esto no excluye el efecto que se alcanza durante el tratamiento termico al vacio, porque si el Re₂O₇ se descompone en ReO₂, la cantidad de agua producida durante el proceso de reduccion es significativa y su desprendimiento es muy lento. Por esta causa la movilidad de las especies de ReO_x es pequena y la probabilidad de que se produzca una aglomeracion de Re(0) tambien es muy baja.

Por otra parte el Re(0) finamente distribuido, obtenido con facilidad por los procedimientos de activacion simple (el tratamiento al vacio puede ser sustituido sin ningun problema por un tratamiento con gas inerte), esta con toda seguridad en estado agregado, comprendiendo cuando menos algunos atomos, pues sus propiedades de interaccion con el H₂ no difieren substancialmente con las del Re masivo policristalino.

Otro problema interesante es el efecto que tiene el tamaño de los cristales del metal y el soporte sobre la actividad catalitica. El efecto producido cuando se modifica el tamaño de los cristales se puede entender por las siguientes aseraciones:

- a) La variacion en las dimensiones de los cristales de los metales soportados influye directamente sobre la naturaleza de los centros activos que intervienen en una determinada reaccion, pues cuando se cambia el tamaño de los cristales se produce una modificacion en proporcion relativa de los centros activos del metal.
- b) El efecto del soporte sobre el comportamiento catalitico del metal esta en funcion de la dimension de los cristales de este. Cuanto

mas pequeños, mas fuerte es el efecto del soporte.

c) El efecto de factores electronicos se ve tambien modificado, pues las propiedades electronicas de los cristales pequeños difieren de las de los grandes.

Boudart y Taylor (31) han propuesto separar las reacciones que tienen lugar sobre catalizadores metalicos, en dos grupos: las reacciones demandantes (estructural - sensible) y las reacciones faciles (estructural - no sensible). Las primeras, son definidas como aquellas cuya velocidad de reaccion es sensible a los detalles de las superficies de los metales; el segundo grupo no es afectado por la estructura cristalina de las superficies metalicas, por lo tanto su actividad catalitica especifica (velocidad de reaccion/unidad de area del metal o unidad de area de los atomos del metal) no se ve afectada por el metodo de preparacion del catalizador, por los pretratamientos, y ni siquiera por el tamaño de los cristales en el soporte.

Las reacciones de los hidrocarburos con Pt en las cuales se ve implicado un enlace C-H (hidrogenacion - deshidrogenacion), en general son reacciones del tipo facil. Por ejemplo Boudart y sus colaboradores (31) encontraron que la actividad especifica para la hidrogenacion del ciclopentano fue en esencia independiente del grado de dispersion del platino. Se ha comprobado que la actividad catalitica para la hidrogenacion del benceno es independiente del tamaño de los cristales del metal. Lo mismo se ha comprobado para la deshidrogenacion del ciclohexano y del metilciclopentano. Otras reacciones que pueden considerarse como faciles son: la isomerizacion del n-C₆ a metilpentano, la aromatizacion del metilpentano a benceno, y la isomerizacion del neopentano.

En contraste las reacciones que implican enlaces C-C y otras reacciones, como por ejemplo, las reacciones de oxidacion, son reacciones demandantes. La actividad catalitica del ciclopentano en las reacciones de rompimiento del ciclo para la obtencion de butano y metano (reaccion que tiene lugar en paralelo con la isomerizacion del isopentano), disminuye aproximadamente en dos unidades por el aumento de la dimension de los cristales y por un pretratamiento a 700 oC con H₂ para evitar la sinterizacion. En consecuencia, la velocidad de rompimiento de anillos cicloalcanicos crece al reducir la dimension de los cristales del metal. La isomerizacion del metilciclopentano y la deshidrociclizacion del heptano son reacciones que son afectadas por el tamaño de los cristales.

Las reacciones faciles no fueron influenciadas por la naturaleza del soporte; el cambio del soporte para las reacciones demandantes puede producir un incremento en la actividad catalitica especifica. Este efecto puede ser influido por la accion del soporte sobre los detalles de las superficies metalicas o por el efecto inductivo de los electrones, lo cual repercute tambien sobre la actividad.

A pesar de que las investigaciones fundamentales sobre los catalizadores bimetalicos han sido amplias, se puede hacer notar que sobre el papel del azufre utilizado en algunos catalizadores al

iniciar su operacion para disminuir el exceso de actividad), sobre el papel del cloro (agregado para mantener constante la acidez del catalizador) y sobre la regeneracion de los catalizadores (combustion de los depositos de carbon y redispersión de la fase metalica) se ha publicado muy poco. Se debe hacer notar que los procesos de reactivacion abren un amplio campo de investigacion en el dominio de los catalizadores bimetalicos, pues ademas de buscar la buena dispersion de los metales se debe buscar tambien, una buena formacion de la aleacion Pt-Re (que es tambien muy importante).

Desde el punto de vista de la investigacion fundamental de los catalizadores utilizados para procesos con hidrocarburos en presencia de H₂, es muy importante:

a) Resaltar la importancia de la aleacion y la determinacion de su composicion (lo ideal seria poder obtener una curva de distribucion de la composicion de las particulas metalicas, asi como se puede determinar en microscopia una curva de distribucion del tamaño de estas particulas) y la investigacion de los metodos para preparar los catalizadores, lo que representa una distribucion restringida de la composicion de las particulas de aleacion Pt-Re.

b) La interpretacion de los efectos de sinergia entre el Pt y el Re de las reacciones cataliticas en cuestion, debe de comentarse la complejidad del problema cuando las condiciones a las que se opera son aproximadas a las condiciones reales, pues la superficie debe ser considerada como un ensamble complejo de Pt(s), Pt(s)H, Re(s), Re(s)H y de especies CH_x o (CH_y)_n (31).

Los catalizadores industriales difieren de los utilizados en investigacion, basicamente en:

a) Un contenido mas pequeño de metal. Este factor es importante, porque una reduccion en el porcentaje de Pt-Re debe traer, normalmente, un aumento en el porcentaje de la dispersion Pt-Re y una disminucion de la proporcion del Pt y del Re en el estado de aleacion como resultado de un aumento de las distancias medias de los atomos de los elementos activos sobre el soporte. Aparentemente esto no tiene una importancia decisiva.

b) Se carece de un metodo que nos permita la determinacion del estado de la reduccion del Re, su grado de asociacion con el Pt en forma de particulas de aleacion, etc. Como un segundo punto se deberia de contar con catalizadores industriales, o cuando menos de procedimientos de activacion de estos bastante exactos. Se debe de trabajar a la misma velocidad volumetrica en todas las etapas de activacion y a las mismas condiciones de presion, principalmente la reduccion, que por lo general tiene lugar a presiones de H₂ a varias atmosferas en los reactores industriales. En conclusion, se deberian de eliminar todas las posibilidades, hasta donde sea posible, de perturbacion del sistema catalitico, cuando este, inicialmente bajo presion de H₂ es llevado a las condiciones a las que seran realizadas las determinaciones fisico - quimicas. Se enfatiza sobre este ultimo punto con ayuda de ejemplos: La hipotesis pertenece a Freel (33), y dice que el Re existiria en Re/Al₂O₃ en forma de placas bidimensionales, estas placas ya fueron observadas, lo que resta determinar es si ellas corresponden al estado del catalizador en

condiciones normales de operacion o si ellas se formaron durante la transferencia del catalizador o incluso en el interior del microscopio.

Estas aclaraciones tienen como objetivo, atraer la atencion para proceder con prudencia al considerar los resultados de los estudios fisico - quimicos del catalizador.

Con la aparicion de los catalizadores bimetalicos surgio una pregunta: ¿Cual es el papel que desempeña el Re?

Admitiendo que el efecto del Re en el catalizador (Pt-Re)/Al₂O₃ es en primer lugar un efecto de aleacion, aun si el Re no aleado con el Pt pueda tener un papel propio. Cual es el desempeño de esta fase Pt-Re?

El Pt de los catalizadores monometalicos recién reducido tiene un porcentaje de dispersion maximo (%D). Se sabe que en el curso de la operacion de la reformation el crecimiento de los cristales es bastante rapido hasta un valor de 15 Å correspondiente a un %D (Pt) de aproximadamente 75. Posteriormente el porcentaje de dispersion permanece sensiblemente constante, la actividad se reduce despues en modo esencial debido a los depositos de carbon. El valor del %D (Pt-Re) de un catalizador bimetalico mantiene practicamente su valor inicial, esto es, menor de 75 (31).

Una idea relativamente nueva, que se refiere a los catalizadores monometalicos (Pt/Al₂O₃) habla de la posibilidad de inhibicion del Pt por la formacion de particulas de aleacion (Pt-Al). Surge la pregunta: Se podrian tener este tipo de formaciones en las condiciones industriales de un proceso de RC? Seguramente no para todo el Pt, pero no puede excluirse el hecho que tenga lugar para una parte del Pt (el que va estar en contacto con zonas muy reductibles del catalizador). En este caso, la formacion de la aleacion Pt-Al es practicamente inhibida cuando el Pt esta aleado con el Re.

No sorprende el hecho, que a pesar de que la actividad intrinseca de las fases Pt-Re comparadas con las del Pt sea menor, que por la union de los pesos de Pt-Re se obtengan valores de actividad mas elevados en los catalizadores bimetalicos que en los monometalicos.

En conclusion, la actividad y la estabilidad de los catalizadores de RC ha crecido en los ultimos años con la aparicion de los catalizadores bimetalicos. En todos los casos se ha podido constatar un rendimiento superior de gasolina y de hidrogeno, una estabilidad mas elevada del catalizador y ciclos de trabajo mas largos que en el caso de los catalizadores monometalicos. La estabilidad mas elevada en tiempo se debe, aparentemente, a una resistencia mas alta a la depositacion de carbon. El deposito de carbon se presupone esta ligado con la modificacion de la acidez del "soporte" del catalizador por causa del Re que no ha sido reducido a Re(0) (34).

Los catalizadores bimetalicos presentan una sensibilidad muy alta

al Pb y al As, siendo esta del orden de 1 ppb. Tambien es mayor la sensibilidad al S, de tal manera que se recomienda que la gasolina alimentada a un reactor con catalizador bimetalico tenga un nivel de azufre menor a 0.5 ppm, el catalizador monometalico presenta una resistencia superior al envenenamiento con azufre (35). Del mismo modo parece ser importante, para asegurar una vida larga del catalizador bimetalico, mantener una inyeccion de Cl/H₂O tal que permita tener un nivel constante de halogeno en el catalizador.

2.4.3. CATALIZADORES USADOS EN PEMEX.

En la actualidad Petroleos Mexicanos tiene 8 unidades de RC para producir gasolina de alto octano, la capacidad total es de 137800 Bls/d. Estas plantas de produccion se pueden clasificar de la forma siguiente:

- a) Procesos semiregenerativos con reactores separados.
- b) Procesos semiregenerativos con reactores sobrepuestos (estas unidades pueden ser transformadas en procesos con regeneracion continua).
- c) Proceso de regeneracion continua con reactores sobrepuestos.

El comun denominador de todas las unidades de Pemex es que operan con catalizadores bimetalicos de Pt, utilizando como soporte gama-Al₂O₃. Son tres pares metalicos los que se tienen y ellos son:

- a) Pt-Ir en el catalizador RG-432 del Instituto Frances del Petroleo (IFP).
- b) Pt-Re en el R-50 de la Universal Oil Products (UOP) y en el RNA-1 del Instituto Mexicano del Petroleo (IMP).
- c) Pt-Sn en los catalizadores R-30 y R-32 de la UOP.

Las caracteristicas de cuatro de los cinco catalizadores se encuentran en la tabla 5 (3,25,36)

Debido a los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores, existe la politica de mantener con (Pt-Sn)/gama-Al₂O₃ la planta de regeneracion continua y las unidades semiregenerativas con catalizador RNA-1.

Tabla 5

| Analisis | UOP R-30 | UOP R-50 | IFP RG-432 | IMP RNA-1 |
|--------------------------------------|-------------|-------------|---------------|--------------|
| Composicion quimica (%peso) | | | | |
| Platino | 0.50 | 0.25 | 0.29 | 0.28 |
| Renio | -- | 0.25 | -- | 0.28 |
| Estaño | 0.55 | -- | -- | -- |
| Iridio | -- | -- | 0.05 | -- |
| Azufre | 0.21 | 0.05 | -- | -- |
| Cloro | 1.00 | 1.00 | 0.96 | 1.00 |
| Dispersion de cristales (%) | | | | |
| 20 A | 76.3 | 77.9 | 72.8 | 76.9 |
| 40 | 14.9 | 15.8 | 22.2 | 15.2 |
| 60 | 6.3 | 4.7 | 3.2 | 4.9 |
| 80 | 1.2 | 1.0 | 0.8 | 1.3 |
| 100 | 0.7 | 0.5 | 0.8 | 1.1 |
| 120 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.4 |
| 140 | 0.2 | | | 0.1 |
| 160 | | | | 0.1 |
| Mayores | | | | |
| Dist. metalica visual | Buena | Buena | Buena | Buena |
| Densidad suelta (g/cc) | 0.510 | 0.732 | 0.630 | 0.700 |
| Densidad compacta (g/cc) | 0.561 | 0.817 | 0.710 | 0.721 |
| Resistencia a la fractura (kg) | 3.6 | 3.6 | 1.4 | 5.7 |
| Area superficial (m ² /g) | 166 | 192 | 172 | 198 |
| Diametro de poro (A) | 118 | 60 | 95 | 66 |
| Porosidad (g H ₂ O/g) | 0.98 | 0.70 | 0.50 | 0.50 |
| Forma | Esférico | Extruido | Extruido | Extruido |
| Tamaño (pg) | 1/16 | 1/16x1/8 | 1/16x1/8 | 1/16x1/8 |

2.5. DESARROLLO TECNOLÓGICO.

Las bases científicas de la Reformación Catalítica fueron sentadas a principios del siglo XX. En 1911 Zelinski (2) demostró que empleando catalizadores de Pt y de Pd se podía realizar la deshidrogenación de los cicloalcanos hexagonales a aromáticos sin reacciones secundarias. Ese mismo año Ipatiev llegó a cabo esta reacción sobre un catalizador de óxido metálico. En 1936, en tres laboratorios de la URSS, simultáneamente, se descubrió la reacción de deshidrociclización de los alcanos: Moldavski y Kamusher realizaron esta reacción a 450-470 °C sobre óxido de cromo; Karshev y col., a 500-550 °C sobre un catalizador de cobre y cromo; Kazanski y Plate, empleando Pt sobre carbón activado a 304-310 °C (15). El desarrollo de las instalaciones industriales de Reformación Catalítica ha estado íntimamente ligado al desarrollo de los catalizadores.

Las primeras unidades de RC a nivel industrial fueron para producir gasolina de alto índice de octano y con un contenido alto de hidrocarburos aromáticos, estas son conocidas con el nombre de "Hidroforming" en EEUU y "D.H.D." en Alemania. En estas unidades se utilizaron catalizadores de óxido de molibdeno sobre un gel de alúmina activada. El catalizador contenía 9% de óxido de molibdeno, tenía una muy buena resistencia a las sustancias desactivantes, alcanzando un tiempo de operación de 9-12 meses.

La realización de estos procesos en el año de 1940, fue impuesta por la necesidad de fabricar gasolinas con alto índice de octano para la aviación militar, así como por la alta demanda de hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) necesarios para la fabricación de explosivos.

Después de la segunda guerra mundial, la normalización del tráfico aéreo y de la fabricación de explosivos, provocó que las unidades de RC existentes fueran reperfiladas hacia la producción de gasolinas para automóvil o puestas fuera de operación. Esto se debió a que la gasolina fabricada por procesos tradicionales (reformación térmica) era más barata. Buena parte de los gastos importantes dependían de la fabricación del catalizador y más precisamente de la necesidad de regenerarlos a intervalos de pocas horas de operación.

Las necesidades crecientes de gasolina para automóvil con alto octano, así como de hidrocarburos aromáticos para la nueva industria petroquímica, determinaron la aparición de nuevos procesos de RC. En marzo de 1949 fue patentado el proceso "Platforming", el cual a los pocos meses, (octubre de 1949) fue realizado a escala industrial. A partir de ese momento la RC ha sufrido un desarrollo casi constante y vertiginoso (entre 1950 y 1956 fueron construidas más de 100 unidades) el cual ha estado muy ligado al desarrollo y perfeccionamiento del catalizador utilizado, pasando este de los óxidos metálicos al Pt soportado.

Posterior al catalizador de Pt sobre alúmina, fueron los

catalizadores bimetalicos, los cuales ademas de Pt contienen uno de los siguientes metales: iridio, germanio, renio, estaño, plomo; estos catalizadores trajeron el proceso "Rheniforming", entre otros, a nivel industrial.

A continuacion se hace un resumen de los procesos de RC mas importantes y significativos.

2.5.1. REFORMACION CATALITICA CON CATALIZADORES DE OXIDOS METALICOS

2.5.1.1. REFORMACION CATALITICA CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR

Los catalizadores de oxido de molibdeno soportados en alumina, utilizados en los procesos "Hydroforming" y "D.H.D.", catalizaban las reacciones de deshidrogenacion, deshidroisomerizacion de los cicloalcanos, de deshidrociclizacion y de isomerizacion de los alcanos, isomerizacion de los aromaticos formados, hidrodesintegracion y las reacciones de hidrodesulfuracion de los productos de la reaccion. Durante la operacion tenia lugar una alta carbonizacion del catalizador, lo que producia su rapida desactivacion e imponia su regeneracion en intervalos cortos que dependian de la presion parcial del H₂ y del numero de reactores. Esto explica porque el proceso "Hydroforming" que trabajaba con dos reactores y con una presion de 10-20 atm, regeneraba catalizador despues de 4-8 hr de operacion, en cambio en el "D.H.D." el cual trabajaba con cinco reactores y 50-60 atm, el ciclo de operacion era de 100 hr o mas (2).

La materia prima utilizada en el "Hydroforming" estaba constituida de fracciones de gasolina primaria. La resistencia del catalizador a la accion de los compuestos de azufre y nitrogeno, asi como los ciclos cortos de operacion entre regeneraciones, permitian que estas unidades trabajaran sin necesidad de hidrotreatar la carga. En el caso de la unidad "D.H.D.", la materia prima utilizada era por lo general gasolina pesada de la hidrogenacion del carbon.

Como se puede observar en el esquema de la figura 20, las unidades de "Hydroforming" estaban formadas de cuatro reactores, en dos tenia lugar la operacion de reformacion y en los otros dos se realizaba la regeneracion.

Las condiciones de operacion en las instalaciones del tipo "Hydroforming" y "D.H.D." se pueden observar en la tabla 6.

El rendimiento en gasolina reformada de 80-82 octanos obtenido de estas unidades era de alrededor de 80-85 %vol. Comparativamente el proceso americano obtenia mayor rendimiento de gasolina reformada, con una muy buena estabilidad al deposito, debido a que no contenia hidrocarburos no saturados generadores de gomas. El contenido reducido de azufre le aseguraba una muy buena susceptibilidad al tetraetilo de plomo (TEP).

Tabla 6

| | Hydroforming | DHD |
|--------------------------------------|--------------|---------|
| Temperatura, °C | 455-538 | 508-548 |
| Presion, kg/cm ² | 10-21 | 52-62 |
| Relacion H ₂ /HC, mol/mol | 2.5-4.7 | 2.5-4.7 |
| LHSV, hr ⁻¹ | 0.5 | 0.4 |

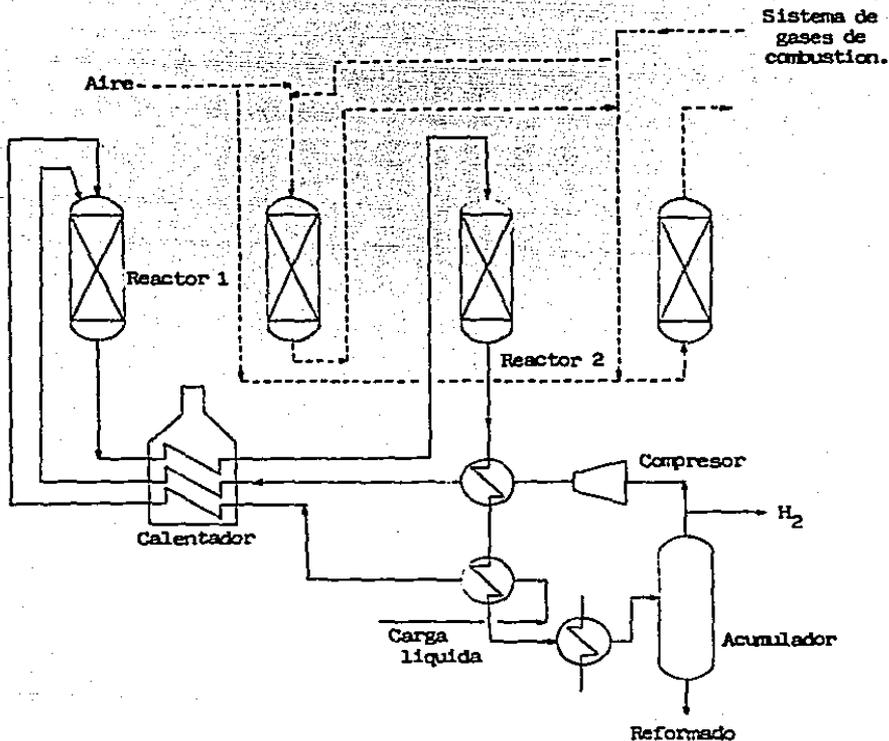


Figura 20. Esquema de una unidad "Hydroforming"

2.5.1.2. REFORMACION CATALITICA. CON CATALIZADOR EN LECHO MOVIL.

En las instalaciones de "Hydroforming" con catalizador de Mo en lecho fijo, los reactores eran utilizados como reactores y como regeneradores en intervalos muy cortos, cosa que complicaba bastante la operacion de las unidades. Para eliminar este inconveniente fue adoptado un sistema, en el cual, el catalizador, ya sea de forma esferica o cilindrica, circulaba compactamente, de arriba hacia abajo por la accion de su propio peso. El catalizador utilizado llegaba a la parte inferior del reactor y se transportaba a un dispositivo especial de regeneracion de donde se introducía de nueva cuenta en la parte superior del reactor. A escala industrial se realizaron dos diseños: El proceso "Termofor" y el proceso "Hyperforming". Estos se diferenciaban por el tipo de catalizador utilizado y por algunas particularidades de construccion (16).

En el proceso "Termofor" se utilizaba un catalizador que contenia aproximadamente 32% de oxido de cromo y 68% de alumina, en cambio el proceso "Hyperforming" usaba un catalizador de Co-Mo sobre alúmo-silicatos (2). La materia prima utilizada en ambos, era gasolina de destilacion primaria o mezclas de esta con gasolina de desintegracion termica o de coquizacion. Los límites de destilacion de la materia prima podian ser bastante amplios (66-230 °C). No estaba limitado el punto final de la destilacion por la depositacion de carbon. Se obtenian resultados optimos cuando se trabajaba con gasolinas que tenian sus límites de destilacion entre 80 y 205 °C. El azufre en la materia prima podia llegar hasta 3.5% si se alimentaba hidrogeno de otra unidad para compensar el alto consumo de este en las reacciones de hidrodesulfuracion.

El proceso "Termofor" fue patentado en mayo de 1951 y ya en marzo de 1955 operaba a escala industrial. En la tabla 7 se presentan unas condiciones tipicas de operacion para este tipo de unidades (2).

Tabla 7

| | |
|---|--------------------------------------|
| Temperatura del reactor, °C | 510-540 |
| Presion en el reactor, kg/cm ² | 7-14 |
| Relacion H ₂ /HC, mol/mol | 3-9 |
| LHSV, hr ⁻¹ | 0.5-1 |
| % H ₂ en gas de recirculacion | 50 |
| Temperatura en el regenerador, °C | 430-540 |
| Presion en el regenerador, kg/cm ² | Ligeramente arriba de la atmosferica |

La variacion de la relacion catalizador/mat. prima no influia grandemente en el rendimiento ni en la calidad de los productos, con la condicion que el deposito del carbon sobre el catalizador no fuera excesivo. Por lo general esta relacion era de aproximadamente 0.3 Kg

catalizador/Kg mat. prima (17).

La gasolina obtenida tenía como promedio un índice de octano (IO) de 91 y un rendimiento con respecto a la materia prima del 84%vol (2)

Después de regeneraciones sucesivas, la actividad del catalizador se reducía en un 3%. La actividad de equilibrio era mantenida agregando entre 1.2 y 2.5 Kg de catalizador fresco/m³ de materia prima, lo que correspondía a las pérdidas normales en la operación.

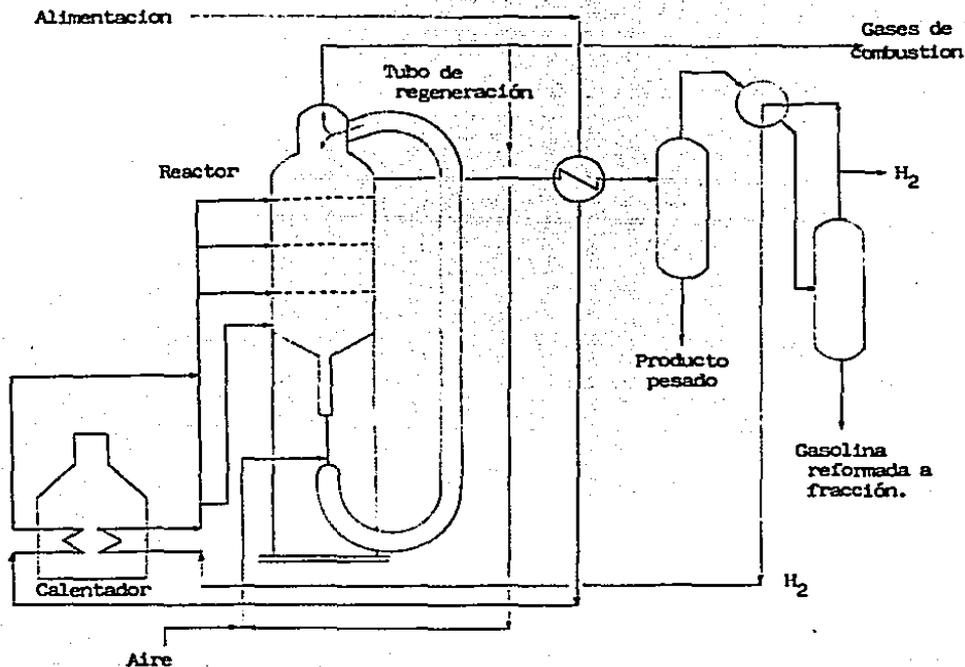


Figura 21. Esquema de una unidad "Hyperforming"

Cuando se deseaba fabricar aromáticos, se utilizaban fracciones con límites de destilación estrechos y la presión de operación era de 7 kg/cm². El reactor de una unidad "Termofor" con capacidad de

15000 Bbl/d tenía aproximadamente un diámetro de 3.36 m (2).

El proceso "Hyperforming" entro en operación en mayo de 1955 con una unidad semiindustrial con capacidad de 1200 Bbl/d. El reactor tenía 9.14 m de altura y 1.37 m de diámetro. La diferencia fundamental entre este proceso y el "Termofor" consistía en que la regeneración del catalizador se realizaba en el tubo de transporte, durante el tiempo en el que el catalizador era elevado desde la parte inferior del reactor a la superior. El transporte se realizaba de tal manera que se aseguraba una velocidad ascendente pequeña, lo que minimizaba las pérdidas por atrición del catalizador.

Las condiciones de operación del reactor "Hyperforming" eran las siguientes:

Tabla 8

| | |
|---|---------|
| Temperatura en el reactor, °C | 430-460 |
| Presión en el reactor, kg/cm ² | 29 |
| Relación H ₂ /HC, mol/mol | 4.4 |
| % H ₂ en gas de recirculación | 65 |

Las condiciones de operación del regenerador eran las mismas que en el proceso "Termofor", la relación de catalizador/mat. prima es de aproximadamente 0.85 m³/m³, para una producción de carbón de 0.15% en peso.

Para mantener la actividad de equilibrio y reponer las pérdidas por desgaste se alimentaba un 0.07% en peso de catalizador nuevo en relación a la materia prima tratada. El rendimiento de gasolina desbutanizada era del 91.7% vol con un índice de octano (IO) alrededor de 92.

2.5.1.3. REFORMACION CATALITICA CON CATALIZADOR EN LECHO FLUIDIZADO.

Este tipo de unidades fue realizado en base a los principios que se utilizan en los procesos de desintegración catalítica. En ellos se utilizaba un catalizador con un 10% de óxido de molibdeno soportado o co-precipitado sobre alumina. El tamaño del catalizador era de las dimensiones del utilizado en los procesos FCC.

Este proceso de lecho fluidizado presentaba la gran ventaja, de mantener las condiciones del reactor prácticamente isotérmicas (la caída de temperatura era de tan solo 2-3 °C); por consiguiente, los rendimientos eran superiores a los obtenidos en los procesos anteriores los cuales se comportaban adiabáticamente.

De acuerdo a las afirmaciones de las compañías constructoras, el costo de una unidad con catalizador fluidizado representaba solo 1/3

parte del costo de una planta con catalizador en lecho fijo de la misma capacidad y los gastos de operacion eran un 30% mas reducidos (41).

Este tipo de instalaciones fueron realizadas en dos variantes: una, con el regenerador y el reactor colocados uno junto al otro; la otra, en donde el reactor y el regenerador estan colocados coaxialmente.

La primera unidad de RC con lecho fluidizado, con reactor y regenerador colocados uno junto al otro, fue puesta en operacion en junio de 1953 (41) y recibio tambien el nombre de proceso "Hydroforming".

En estas unidades el catalizador usado abandonaba el reactor por la parte inferior y era transportado neumaticamente a un regenerador donde tenia lugar el quemado del carbon tambien en lecho fluidizado, caracteristica que permite que el quemado del carbon sea mucho mas rapido, lo que hacia que el regenerador fuera relativamente mas pequeno.

Las condiciones de operacion del proceso se pueden observar en la tabla 9.

Tabla 9

| | |
|---|---------|
| Temperatura en el reactor, °C | 480-505 |
| Presion en el reactor, kg/cm ² | 14-18 |
| Relacion H ₂ /HC, mol/mol | 4.8-7.2 |
| Temperatura del regenerador, °C | 590-620 |
| Presion del regenerador, kg/cm ² | 14-18 |

En unidades de este tipo se podia reformar gasolina de destilacion primaria o mezclas de estas con hasta un 60% de gasolinas de craqueo. Era recomendable que el punto final de destilacion no fuera superior a 225 °C. Una desulfuracion anterior de la materia prima era innecesaria cuando el contenido de azufre no era superior a 0.5%.

Las gasolinas que se obtenian eran practicamente sin S, con un ID de 95 y con una susceptibilidad al TEP buena. Los rendimientos variaban desde un 73 hasta un 83% dependiendo de la alimentacion. Los rendimientos mas bajos eran para las gasolinas primarias.

El catalizador utilizado tenia una densidad de 800 Kg/m³, en estado fluidizado esta densidad era del orden de 560-720 Kg/m³. La cantidad de catalizador que se agregaba para compensar las perdidas era del orden de 0.35 Kg/m³ de carga. Vale la pena comentar que la actividad del catalizador no se veia reducida por la presencia de impurezas como el arsenico, fierro y nitrogeno.

El proceso "Ortoforming" pertenece a la segunda variante de este tipo de unidades. El regenerador esta sobre el reactor formando un cuerpo comun. Esta instalacion industrial fue puesta en operacion en abril de 1955 y exploto en agosto del mismo año, por lo que fue la primera y la unica (2).

Las condiciones de operacion eran las observadas en la tabla 18 y producian una gasolina de 92 octanos con un rendimiento de 76% vol.

Tabla 18

| | |
|---|-----------|
| Temperatura del reactor, °C | 482-510 |
| Temperatura en el regenerador, °C | 540-600 |
| Presion en el reactor, kg/cm ² | 14-36 |
| Presion en el regenerador, kg/cm ² | 15-36 |
| LHSV, hr ⁻¹ | 0.3-0.8 |
| Relacion H ₂ /HC, mol/mol | 2.8-6.0 |
| Relacion de recirculacion catalizador/carga, m ³ /m ³ -hr | 0.25-1.00 |

2.5.2. REFORMACION CATALITICA CON CATALIZADORES DE PLATINO.

2.5.2.1. PROCESOS NO REGENERATIVOS (PLATFORMING Y HOUDRY).

Los procesos no regenerativos fueron los primeros de RC con catalizadores de Pt realizados a escala industrial. Estos se caracterizaban por el hecho que la carga, las condiciones de operacion y las propiedades del catalizador son de tal manera elegidas que las reacciones de carbonizacion son practicamente nulas, lo que permite que la unidad funcione sin necesidad de ser regenerada cuando menos por diez meses. Por este motivo las unidades de este tipo no estan dotadas del equipo necesario para regenerar paralelamente el catalizador. Los reactores que se utilizan son de lecho fijo.

Para que durante la operacion el deposito de carbon sea minimo se necesita limitar el punto final de destilacion y el contenido de hidrocarburos insaturados en la carga; usar un catalizador con una funcion acida limitada y una presion de operacion alta (arriba de 36 kg/cm²) y un exceso relativamente alto de H₂ en la zona de reaccion (mayor a 6 molH₂/mol de carga).

La carga es gasolina de destilacion primaria con limites de destilacion entre 80-205 °C; en algunos casos se pueden utilizar mezclas de gasolina primaria con gasolina de desintegracion termica, de coquizacion y de hidrodesintegracion. En cualquier caso la carga debe ser hidrotratada para eliminar azufre, nitrogeno, oxigeno, metales e hidrocarburos insaturados, pues todos estos compuestos

afectan la buena operacion del catalizador porque aceleran la depositacion de carbon.

En estos procesos se utilizan catalizadores que contienen Pt entre un 0.3-0.65 % peso. El aumento de la concentracion de Pt intensifica la actividad del catalizador originando un aumento en el indice de octano de la gasolina. No obstante un contenido demasiado alto de Pt es indeseable, ya que crece el papel de las reacciones de demetilacion y descomposicion lo que reduce el rendimiento de gasolina (15). El Pt esta sobre gama- o eta-alumina o mezclas de ambas, activada con acidos halogenhidricos.

La condicion de que la unidad funcione por un tiempo largo sin regenerar su catalizador, impone evitar la entrada a los reactores de productos pesados, como por ejemplo, trazas de aceite de lubricacion que son generadoras de carbon, es por tal motivo que se utilizan compresores del tipo centrifugo. De la misma manera es necesario mantener condiciones de operacion rigurosas lo que provoca que el proceso sea menos flexible que los mencionados anteriormente.

En el caso de una unidad "Platforming" con una capacidad de 6300 Bls/d, la cual trabaja con una carga con limites de destilacion entre 66-205 °C, el costo del catalizador llega a ser hasta un 36% del precio de la instalacion. El contenido de catalizador en los reactores es de unos 1.14 Kg/Bl de carga trabajada diariamente (2).

Las condiciones de operacion para este tipo de unidades son las siguientes:

Tabla 11

| | |
|---|---------|
| Temperatura de entrada al reactor, °C | 490-510 |
| Presion en el reactor, kg/cm ² | 34-38 |
| LHSV, hr ⁻¹ | 1.5-2.0 |
| % H ₂ en el gas de recirculacion | 85-90 |
| Relacion H ₂ /HC, mol/mol | 5-8 |

Bajo estas condiciones de operacion se puede llegar a obtener un rendimiento de gasolina ya desbutenizada, del 85% con un indice de octano de 85.

El proceso "Houdry" fue patentado en 1951 y en el año de 1953 estaba ya operando a nivel industrial. Al igual que el proceso "Platforming", las unidades de este tipo estan dotadas de reactores de lecho fijo, utilizandose un catalizador de Pt soportado en alumina, este catalizador fue preparado en forma de tabletas y se le conoce con el nombre comercial de catalizador Houdry tipo 3 D (42).

Inicialmente este proceso aparecio con un reactor de proteccion (guard reactor) anterior a la zona de reaccion de reformacion, el cual se cargaba con el mismo tipo de catalizador, pero ya agotado. Esto

permita trabajar con niveles ligeramente mas altos de azufre en la carga (0.2%) en comparacion con el "Platforming" que aceptaba a lo mas 0.015%.

El desarrollo de las unidades de Hidrodesulfurazion con catalizadores mucho mas baratos que los de Pt/Al₂O₃, provoco la desaparicion del reactor de proteccion de las unidades "Houdry", quedando estas practicamente iguales a las del proceso "Platforming", el cual se encuentra esquematizado en la figura 22

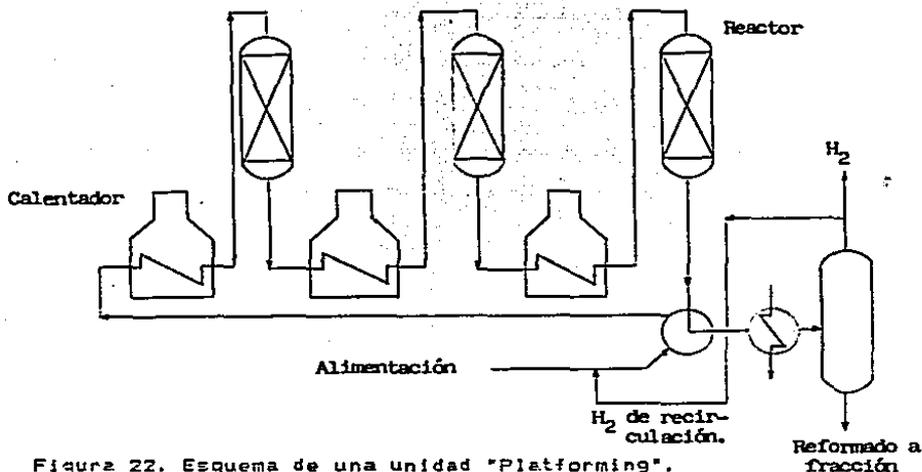


Figura 22. Esquema de una unidad "Platforming".

2.5.2.2. PROCESOS REGENERATIVOS.

Los procesos regenerativos aparecieron por la necesidad de trabajar con cargas ricas en parafinas. La aromatizacion de los alcanos, a traves de las reacciones de deshidrociclizacion, necesita presiones mas bajas (entre 14 y 22 kg/cm²) que las utilizadas en los procesos no regenerativos.

Una presion mas baja en la zona de reaccion favorece las reacciones de deshidrociclizacion y las que conducen a la formacion de

carbon, así como una disminución de las reacciones de hidrodeseintegración, lo que trae como consecuencia un incremento en el rendimiento de gasolina, un aumento en la producción de H₂ por barril de carga procesada y un mayor octanaje en el reformado. El aumento del depósito de carbon sobre el catalizador impone su regeneración más frecuentemente (cada 5-15 días), lo que obliga a construir una sección de regeneración independiente de la de operación.

Para reducir la formación de carbon, en los procesos regenerativos se usa un número mayor de reactores (en general de 4 a 6) con catalizador en lecho fijo. De estos, uno es llamado reactor de reserva o de cambio, y ocupa una posición tal, que puede sustituir a cualquiera de los reactores en operación.

Industrialmente aparecieron dos procesos: El "Ultraforming" y el "Powerforming".

El proceso "Ultraforming" (ver figura 23) fue patentado en 1953 y la primera unidad a nivel industrial fue puesta en operación en 1954. Fue proyectada para que operara a presiones cercanas a 21 kg/cm² con el objeto de obtener rendimientos altos de H₂ y gasolina con un octano de alrededor de 100 (18), o altos rendimientos en BTX.

El catalizador utilizado inicialmente contenía 0.6% de Pt sobre alumina activada, el cual se caracterizaba por una buena duración, pues podía reformar hasta 95 Bis/lb de catalizador, con regeneraciones sucesivas, sin que su actividad disminuyera sensiblemente (43).

Siendo regenerativo, este proceso aseguraba una flexibilidad de operación que permitía utilizar una gran variedad de materias primas con límites de destilación bastante amplios. En el caso de cargas sulfurosas es necesario prehidrodesulfurarlas, tanto para proteger al catalizador como a la unidad de la corrosión provocada por el H₂S.

Las frecuencias de las regeneraciones depende, por una parte, de la calidad de la carga y por la otra, de las condiciones de operación. La velocidad de carbonización de los reactores no es la misma, siendo en los últimos mucho mayor; en general, estos salen a regeneración después de 70 hr de operación, mientras que el primero dura aproximadamente 300 hr y el segundo alrededor de 150 (19).

Las condiciones de operación típicas de esta unidad son las que se observan en la tabla 12. Con ellas, se podría obtener a partir de una carga altamente alcanica (70%) una gasolina de 90 octanos que representaba un 79.5% vol. de la alimentación.

El proceso "Powerforming" fue patentado en marzo de 1954 y en junio de ese mismo año ya operaba a nivel industrial. Una instalación de este tipo constaba de seis reactores, de los cuales cinco operaban y uno se encontraba en regeneración. Cada reactor trabaja sin interrupción entre 5-15 días. En el caso de una materia prima y de unas condiciones de operación que no produzcan un depósito acelerado de carbon se puede prescindir del reactor de reserva, colocando en su

lugar un sistema de regeneración intermitente (20), o sea, se convierte en un proceso semiregenerativo.

El catalizador utilizado es Pt sobre alumina. El porcentaje de metal es de 0.375 en peso (19). Con condiciones de operación similares a las del proceso "Ultraforming" se obtiene un rendimiento del 72.5% vol. de gasolina con un IO de 95 (2).

Tabla 12

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Temperatura, °C | 485-520 |
| Presión, kg/cm ² | 14-22 |
| LHSV, hr ⁻¹ | 1-4 |
| Relación H ₂ /HC, mol/mol | 4-8 |

En la actualidad tanto el proceso "Ultraforming" como el sistema "Powerforming" se han adaptado al desarrollo de los nuevos catalizadores. Las nuevas unidades de este último proceso poseen ya solo cuatro reactores, de los cuales operan tres. Para fines de los años '60 se habrán construido o diseñado 95 plantas "Powerforming", con una capacidad total de 1400000 Bis/d (21) y 39 "Ultraforming" para reformar más de 530000 Bis/d (19).

2.5.3. REFORMACION CATALITICA CON CATALIZADORES BIMETALICOS.

2.5.3.1. PROCESOS SEMI-REGENERATIVOS CON LECHO FIJO DE CATALIZADOR.

La aparición de los catalizadores bimetalicos (Pt-Re/Al₂O₃) trajo un nuevo cambio de estrategia en los procesos industriales de RC, ya que estos nuevos catalizadores tienen una alta resistencia a la desactivación por carbon (esto es, corridas más largas a presiones relativamente bajas), mayor estabilidad en la dispersión del metal y una capacidad superior de recuperación de sus propiedades después de la regeneración, lo que permite que se recupere su máxima actividad para el inicio de cada nuevo ciclo de operación (5). Algunos datos de la literatura (20) mencionan el hecho de que un catalizador Pt-Re/Al₂O₃ ha operado en condiciones industriales por espacio de 10 años sin que tenga que reemplazarse. Por tales motivos aparecieron los procesos semi-regenerativos, los cuales permiten la regeneración ocasional del catalizador (aproximadamente de 8-10 meses), poniendo fuera de operación la unidad y realizando el quemado de carbon y el rejuvenecimiento del catalizador en todos los reactores, por lo tanto un reactor de reserva no es necesario, lo que reduce los costos de inversión.

Por lo general se usa como carga gasolina primaria o mezclas de esta gasolina con la proveniente de los procesos termicos, con límites

de destilación entre 70-200 oC, pero cualquiera que sea la alimentación, esta debe ser hidrotratada para eliminar compuestos organometalicos, de azufre, de nitrogeno, de oxigeno e insaturados. Los catalizadores con dos o mas metales exigen niveles de contaminantes mucho mas bajos que en el caso de los catalizadores monometalicos, el azufre menor 0.5 ppm, metales en el orden de ppb, etc. (10).

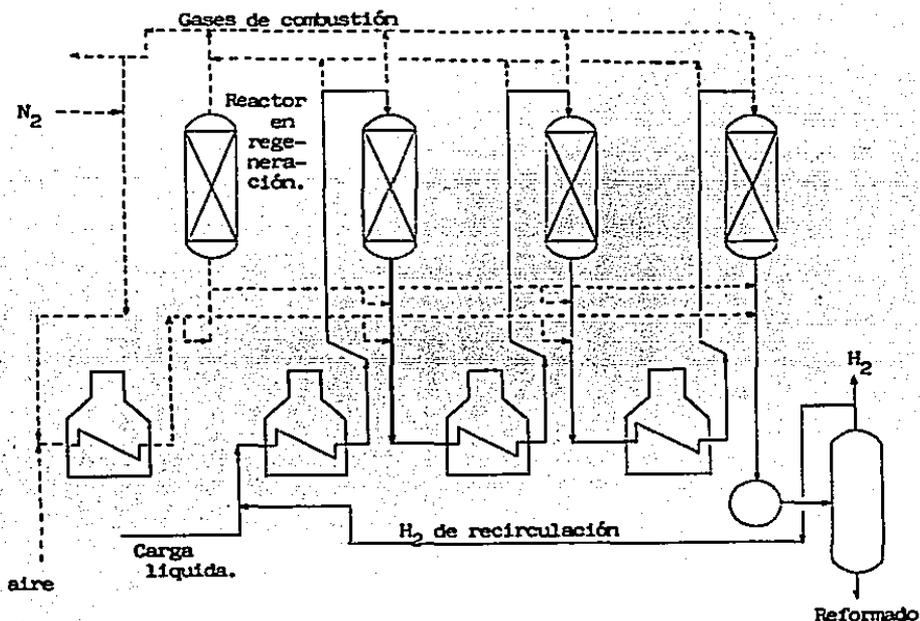


Figura 23. Esquema de una unidad del tipo "Ultraforming".

Las presiones de trabajo en estas instalaciones con catalizadores bimetalicos son del orden de 10-15 Kg/cm², llegando incluso a presiones de operacion entre 5-7 Kg/cm² (10), obteniendose un mayor octanaje en la gasolina para un porcentaje de producto liquido definido; la relacion H₂/HC en el reactor se ha podido reducir hasta 2.5-3 mol/mol con lo cual los gastos por consumo de combustible y por energia de compresion han disminuido, tomando en consideracion una misma carga a la unidad. En los procesos "Houdry" y "Powerforming" fueron rediseñados calentadores, compresores y reactores para poder utilizar los nuevos catalizadores y poder reducir gastos de operacion.

Los nuevos equipos tienen como característica principal la de reducir la caída de presión en el circuito de reacción, pues al reducirse la relación H₂/HC aumenta el tiempo de contacto, esto es el gasto real.

El modelo "Rheniforming" de la Chevron Research Co., cuyo esquema simplificado se puede ver en la figura 24 y que apareció a principio de los años '70, fue diseñado especialmente para trabajar con catalizadores bimetalicos Pt-Re/Al₂O₃, los cuales están constituidos típicamente por un 0.375% peso de cada metal, 1% de halogeno (cloro) y el resto gama-Al₂O₃ (3,11). En la actualidad existen 74 unidades con una capacidad superior a 1000000 Bbl/d (21) y pueden utilizarse estas instalaciones ya sea para producir gasolina de alto índice de octano o para aromáticos. Se obtienen resultados óptimos cuando se trabaja con cargas con límites de destilación entre 82-189 °C (sin importar que estas sean parafinosas o cicloalcanicas). Los niveles de contaminantes deben ser rigurosamente respetados (21).

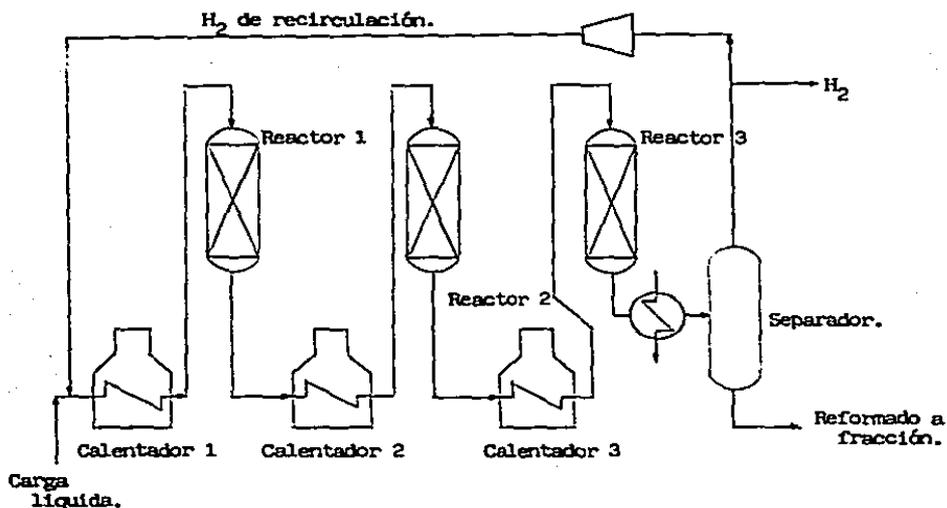


Figura 24. Esquema de una unidad tipo "Rheniforming"

Dentro de una corrida típica el usuario obtiene un rendimiento del 25% vol de gasolina reformada con un índice de octano promedio de 93. Las condiciones de operación típicas para un proceso del tipo "Rheniforming" se pueden apreciar en la tabla 13 (22).

Tabla 13

| | |
|---|----------|
| Temperatura en el reactor, °C | 470-515 |
| Presión en el reactor, kg/cm ² | 7.0-14.0 |
| Relación H ₂ /HC, mol/mol | 2.5-3.5 |
| % H ₂ S en gas de recirculación (máximo) | .0001 |

2.5.3.2. PROCESOS REGENERATIVOS.

Las necesidades cada vez mayores de hidrocarburos aromáticos para la industria petroquímica, de mayor octanaje en las gasolinas debido a las restricciones legales en el uso del TEP, y la capacidad de los catalizadores bimetalicos para recuperar su actividad catalitica despues de ser regenerados, permitieron la aparición de los procesos de regeneración continua con catalizadores bimetalicos.

Existen dos procesos de este tipo: El "Platforming" de UOP y el "Aromizing" del IFP. Estas unidades son mas flexibles en lo referente a los límites de destilación, se pueden trabajar cargas con una temperatura final de 204 °C, e incluso, en el proceso UOP, la alimentación puede ser gasolina primaria sin hidrotreatar, esto solo por lapsos cortos (24 hr).

Las ventajas de un proceso de regeneración continua aunadas a las de los catalizadores bimetalicos permiten obtener mayores rendimientos de gasolina de alto octano, mayor producción de H₂ por barril de materia prima reformada y un precio de octano mas bajo (23).

El proceso "Platforming" sera vista con detalle en sus dos variantes en la proxima seccion, por lo que nos referiremos al proceso "Aromizing", cuyo objetivo principal es el de obtener gasolina reformada con un alto contenido de aromáticos de la fracción BTX y etilbenceno para la industria petroquímica, un esquema simplificado de este tipo de unidades se puede ver en la figura 25.

Este proceso aparecio en 1976. A 10 años existen 27 unidades de este tipo con regeneración continua, el catalizador utilizado se sabe que es bimetalico y que esta dotado de propiedades mecánicas especiales para resistir la atrición que se produce en el sistema de circulación del catalizador. El catalizador fresco, entra en la parte superior del primer reactor, por gravedad lo recorre axialmente, cuando sale de el por la parte inferior, con la ayuda de una corriente rica en H₂ es transportado a la parte superior del segundo reactor y así sucesivamente hasta que abandona el cuarto reactor de donde se transporta al sistema de regeneración. Este sistema funciona por lotes y en cada uno de estos no se regenera mas del 5% del total del catalizador (23).

Dependiendo del producto que se desee obtener en mayor proporción, serán los intervalos de destilación de la carga los que

originen los resultados optimos. Para obtener benceno, la carga debe ser entre 60-85 oC; benceno-tolueno de 60-104 oC; xilenos de 104-175 oC y para la fracción BTX global, entre 71-160 oC.

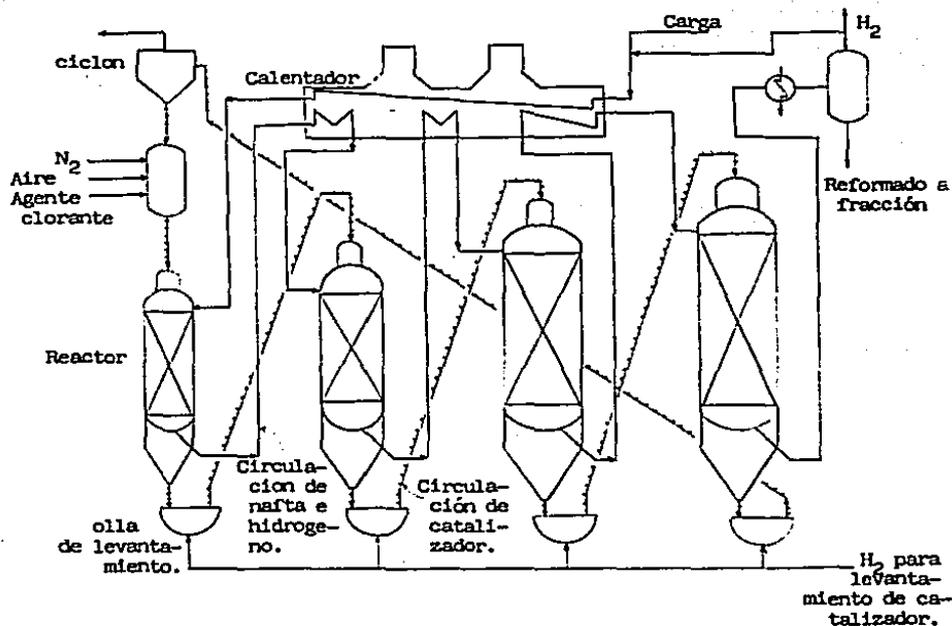


Figura 25. Esquema de una unidad tipo "Aromizing".

2.6. CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS PLATFORMING REGENERATIVO Y SEMIREGENERATIVO.

La primera unidad de "Platforming" con sistema de regeneracion continua del catalizador inicio su operacion a escala industrial en mayo de 1971, teniendo una capacidad de 20000 Bbls/d (23). En este proceso la seccion de reaccion de lecho movil se encuentra acoplada a una seccion de regeneracion, ambas diseñadas para operacion continua. La zona de reaccion puede ser operada independientemente a la de regeneracion.

La seccion de regeneracion puede ser diseñada para regenerar a una velocidad determinada. El catalizador regenerado se recircula a la zona de reaccion, con lo que esencialmente se estara reformando con catalizador fresco, o sea, con alta actividad y alta selectividad. Esto permite operar a bajas presiones obteniendo de esta manera mayor rendimiento en el producto liquido. El espacio-velocidad (LHSV) es mayor con lo que se reducen los costos de inversion y el utilizar una baja relacion H₂/HC disminuye los costos de operacion; ademas se asegura una alta produccion de H₂, la cual es practicamente constante, tanto en cantidad como en calidad.

Otra ventaja adicional del proceso de "Platforming" con regeneracion continua (CCR) es que la seccion de regeneracion puede ser acoplada facilmente con posterioridad, si en un principio se opto por un proceso "Platforming" semiregenerativo.

Existen diferentes variantes del proceso "Platforming", esto es: con cuatro reactores sobrepuestos; tres reactores sobrepuestos y uno separado; unicamente tres reactores sobrepuestos, etc., pero basicamente la operacion y sus caracteristicas son las mismas. La carga al proceso previamente hidrodesulfurada se mezcla con una corriente rica en H₂ (gas de recirculacion) e intercambia calor con el efluente del ultimo reactor (ver figura 26), pasando en seguida a un primer calentador donde la mezcla alcanza la temperatura requerida para el proceso, pasando a continuacion a un primer reactor donde se considera que la reaccion predominante es la deshidrogenacion de naftenos. Debido a la endotermicidad de la reaccion se observara una disminucion de la temperatura de la mezcla a la salida del reactor. Para ajustar nuevamente la temperatura se emplea un segundo calentador, esta secuencia de calentador-reactor se repite, requiriendose un total de 3 o 4 reactores, dependiendo del diseño de la unidad.

El efluente del ultimo reactor, despues de intercambiar calor con la carga, continua enfriandose, primero en un sistema con aire y despues en un condensador con agua. La corriente esta constituida por reformado C₅(+), hidrocarburos C₁-C₄ e hidrogeno, por lo que la siguiente etapa del proceso consiste en la separacion de los componentes.

La corriente entra a un separador en donde la fase gaseosa

constituida principalmente por H₂, y por metano, etano, propano y butano se divide, una parte se recircula con un compresor al proceso y el excedente, por un control de presión, se envia a las unidades de hidrotratamiento.

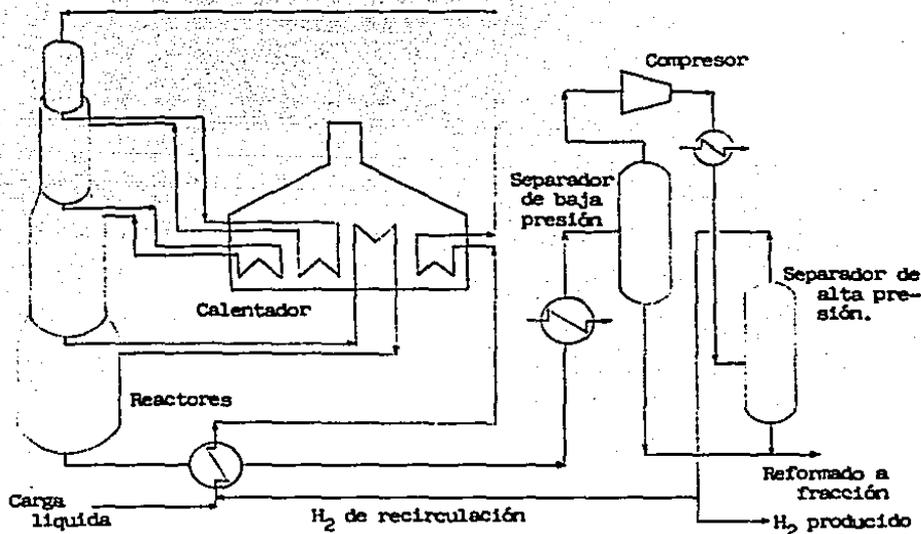


Figura 26. Esquema de un proceso "Platforming".

La fase líquida constituida por hidrocarburos C₃ a C₅(+) se bombea por control de nivel, a una torre de estabilización donde el producto de fondo será el reformado estabilizado, el cual se envía a almacenamiento, por el domo sale gas seco, que se utiliza como gas combustible, y gas licuado, el cual se comercializa.

En el diseño de los reactores se toma en consideración principalmente: tener una caída de presión pequeña a través de la cama catalítica; reducir al mínimo la atrición del catalizador y que a su vez este tenga facilidad de movimiento dentro de los reactores con una buena distribución. Los reactores de flujo radial cumplen bastante bien con estos requerimientos (23). Este tipo de reactor tiene una pequeña caída de presión y una alta relación longitud/diámetro de la cama catalítica, esta alta relación facilita el flujo uniforme de catalizador, los internos del reactor son sencillos y causan muy pequeña atrición.

La regeneración del catalizador utilizado en los procesos CCR conlleva cuatro operaciones básicas: a) Quemado del carbono; b) oxidación de los metales promotores y ajuste del balance de cloro; c) secado del catalizador y d) reducción de los metales promotores. Las primeras tres operaciones ocurren en la torre de regeneración y la cuarta en la zona de reducción que está en la parte superior del primer reactor (37).

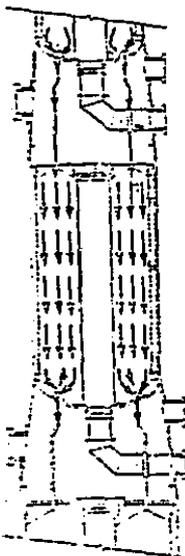


Figura 27. Flujo de catalizador en un reactor del tipo CCR.

Para ser regenerado el catalizador debe ser transferido de los reactores al regenerador. Lo anterior se logra por medio de un proceso intermitente de transferencia controlado por dos sistemas lógicos: uno para el catalizador gastado y el otro para el catalizador regenerado.

El catalizador a regenerar (figura 29) fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia una tolva de almacenamiento, y de allí a un elevador donde, por la acción de una corriente de nitrógeno es transportado a una tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración. El nitrógeno y los finos del catalizador son removidos en esta tolva, el gas inerte se recircula y el polvo de catalizador va a dar a un colector de finos. El catalizador, nuevamente por gravedad, baja al regenerador, el cual

tiene un diseño similar al de los reactores (figura 28). El flujo de catalizador cae a través de una sección anular y entra en contacto con el gas que fluye radialmente hacia el centro. La composición de este gas va variando, siendo inicialmente nitrógeno con baja concentración de oxígeno para realizar el quemado de carbón. Cuando se lleva a cabo la oxidación y la cloración del catalizador la corriente de gas se enriquece en O₂ (18-20% mol) y además se le inyecta dicloroetano. De la zona de cloración, el catalizador pasa a la zona de secado en donde se le pone en contacto con aire caliente que se inyecta en la base del regenerador. Finalmente pasa a un colector en donde se realizan las adiciones del catalizador nuevo de reposición. Por un sistema similar al utilizado para transportar el catalizador del fondo del reactor al domo de la torre de regeneración, el catalizador regenerado es transportado a la zona de reducción, solo que en este caso, el gas de transporte es hidrógeno producido durante la reacción, el cual, además de servir como medio de transporte, realiza la reducción de las especies metálicas catalíticas.

Nuevamente, por gravedad, el catalizador se desplaza por los reactores hasta llegar al fondo del último reactor y reiniciar el ciclo.

De lo anterior se pueden apreciar las siguientes diferencias entre ambos procesos "Platforming":

- a) El CCR tiene un lecho móvil de catalizador, en cambio en el proceso semiregenerativo el catalizador está en lecho fijo (figura 29)
- b) La regeneración del catalizador en el proceso semiregenerativo se realiza "in situ", por lo que se suspende la producción por no estar dotado de torre de regeneración.
- c) Para mantener la uniformidad del producto en el proceso semiregenerativo es necesario ir aumentando progresivamente la temperatura, en cambio en el CCR la uniformidad del producto se asegura solo con operar correctamente la torre de regeneración. La pérdida de actividad del catalizador producida por su envejecimiento se puede mantener con purgas y/o adiciones de catalizador.
- d) Las condiciones de operación en el CCR son más severas que en el caso del "Platforming" semiregenerativo, como se puede apreciar en la tabla 14 (25,31).

Tabla 14

| Proceso tipo | Semireg. | CCR |
|---|----------|------|
| Catalizador | R-50 | R-22 |
| LHSV, Bls/Bls-hr | 1.1 | 1.2 |
| Relación H ₂ /HC, mol/mol | 5.0 | 3.5 |
| Presión reactor, Kg/cm ² | 16.5 | 3.5 |
| Índice de octano reformado, RONC | 100 | 100 |
| % vol reformado | 75.7 | 81.7 |
| H ₂ producido, m ³ H ₂ /m ³ | 189 | 272 |

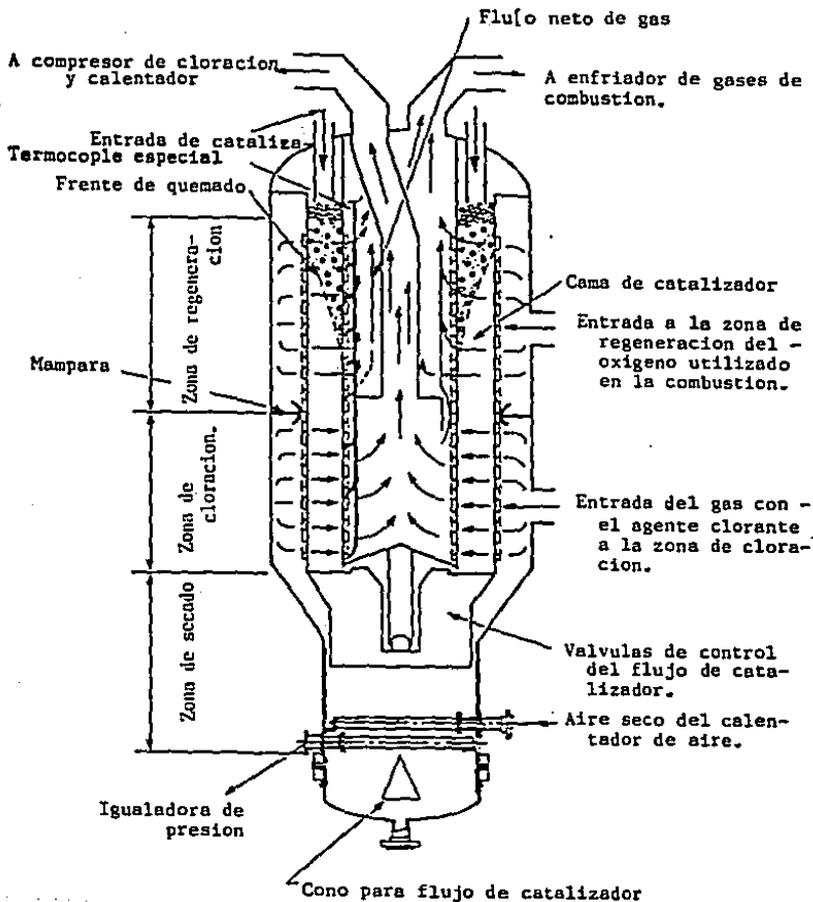


Figura 28. Diagrama esquemático del regenerador.

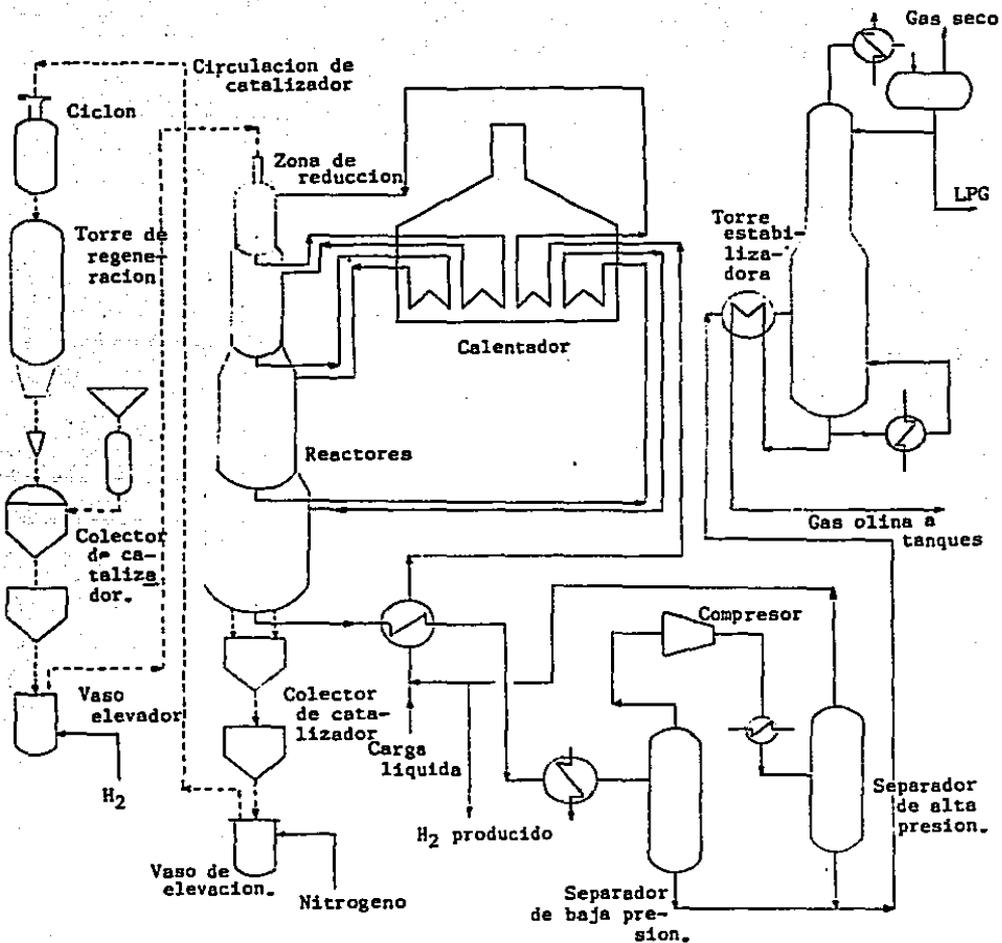


Figura 29. Esquema de una unidad "Platforming" con regeneracion continua

3. MODELOS MATEMATICOS

En el presente trabajo se decidio utilizar el modelo de Smith (45) tomando en consideracion, la simplicidad de este modelo en lo referente a la identificacion de los componentes (por medio del analisis PDNA, que es el analisis que rutinariamente se realiza en PEMEX) y a su buena aproximacion en la prediccion del comportamiento de las unidades industriales con catalizador Pt/Al₂O₃ que se ha reportado en la literatura de especialidad.

3.1. MODELO CINETICO.

3.1.1. DESARROLLO DEL MODELO SMITH.

El modelo considera que en el proceso de RC ocurren basicamente cuatro reacciones:

Naftenos → Aromaticos + 3H₂
Parafinas → Naftenos + H₂
Hidrodeseintegracion de naftenos
Hidrodeseintegracion de parafinas

Ademas, idealiza la carga a RC en tres componentes cuyas propiedades promedio representan a cada una de las clases de hidrocarburos que forman la nafta a reformar, para esto asume que las tres clases de hidrocarburos tienen el mismo numero de atomos de carbon en su molecula, lo que es razonable si observamos que las reacciones ocurren con una secuencia de un tipo similar a la siguiente

Heptano → Metilciclohexano → Tolueno
Octano → Dimetilciclohexano → Xileno

Hay alguna desproporcion causada por las reacciones de hidrodeseintegracion pero esto solo es apreciable en las fracciones mas ligeras. Solo pequeñas cantidades de C₆H₆ son producidas por compuestos de la carga cuya composicion sea de C₇H_x a C₁₂H_x (45).

El numero de atomos de carbon promedio (frecuentemente es un numero fraccionario) para las moleculas de la mezcla se obtiene como una funcion de la masa molecular promedio de la carga y lo define de la manera siguiente:

$$NN = [(Mmol \text{ carga}) - 2Xp + 6Xa] \quad (1)$$

donde:

Mmol carga = Masa molecular de la carga
Xp = Frac. mol de las parafinas en la carga
Xa = Frac. mol de los aromaticos en la carga

Para un caso general, los balances de masa y energia de los reactores son (47):

$$\underbrace{(\partial n / \partial t)}_{(1)} / \underbrace{V}_{(2)} + \underbrace{\partial C / \partial V}_{(3)} - \underbrace{D' z \partial^2 C / \partial Z^2}_{(3)} - \underbrace{D' r / r \partial / \partial r (r \partial C / \partial r)}_{(4)} = \underbrace{r'}_{(5)} + \underbrace{r''}_{(6)} \quad (2)$$

$$\underbrace{\partial T / \partial t}_{(7)} + \underbrace{u \partial T / \partial Z}_{(8)} - \underbrace{K z \partial^2 T / \partial Z^2}_{(9)} - \underbrace{K r / r \partial / \partial r (r \partial T / \partial r)}_{(10)} = \underbrace{q c / d C p}_{(11)} + \underbrace{q a / d C p}_{(12)} \quad (3)$$

donde:

V=volumen del reactor.
n=moles
t=tiempo
Q=gasto volumetrico
C=concentracion
D'z y D'r=coeficientes de dispersion
Z=longitud del reactor
r=radio del reactor
r'=velocidad de reaccion
r''=adicion
T=temperatura
u=velocidad
Kz y Kr=coef. de dispersion de calor
qc=calor generado por la reaccion
qa=calor que se transfiere
d'=densidad
Cp=calor especifico

Podemos afirmar que industrialmente los reactores de RC se comportan adiabaticamente [(12)=0], no existe un gradiente de temperatura ni de concentracion en el sentido perpendicular al flujo [(10)=0; (4)=0], la dispersion axial tanto de masa como de energia es despreciable [(9)=0; (3)=0], no hay generacion por adicion [(5)=0] y cuando se estabiliza la operacion existe un regimen estacionario [(1)=0; (7)=0]

Por lo que las ecuaciones de continuidad y energia se reducen a:

$$\frac{dQ C}{dV} = r' \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{q c}{d' C p} \quad (5)$$

Sabemos que el gasto y la velocidad son constantes y que para una aplicacion practica es preferible trabajar con el espacio-velocidad, entonces las ecuaciones quedan de la siguiente manera y que son de las que parte Smith.

$$dX_j / dV r = r' \quad (6)$$

$$dT / dV r = (H \sum r_j) / (C_p' + C_p F G R / F N C) \quad (7)$$

donde:

X_j=Frac. mol de i
j=Reaccion

Vr=Reciproco del espacio-velocidad
 ΔH =Calor de reaccion
 Cp'=Calor especifico de la carga liq.
 Cp=Calor especifico del gas a recirculacion
 FGR=Flujo del gas de recirculacion
 FMC=Flujo molar de la carga liquida.

Smith obtiene las siguientes expresiones de velocidad (pseudohomogeneas) para las reacciones de su modelo:

Deshidrogenacion de naftenos

$$-r_{NA} = -dX_{NA}/dV_r = k_{NA} * p_N [K_{NA} - p_A * p_H^{*3} / p_N] / K_{NA} \quad (8)$$

Ciclizacion de parafinas

$$-r_{NP} = -dX_{NP}/dV_r = k_{NP} * p_N * p_{H2} * [K_{NP} - p_P / (p_N * p_{H2})] / K_{NP} \quad (9)$$

Desintegracion de naftenicos

$$-r_{CN} = -dX_{CN}/dV_r = k_{CN} * p_N / F_R \quad (10)$$

Desintegracion de parafinas

$$-r_{CP} = -dX_{CP}/dV_r = k_{CP} * p_P / F_r \quad (11)$$

donde:

NA=Naftenicos a aromaticos
 NP=Naftenicos a parafinas
 CN=Naftenicos que se desintegran
 CP=Parafinas que se desintegran
 p=Presion parcial
 F_R=Presion total del sistema
 k=Constante de velocidad
 K=Constante de equilibrio

Los calores de reaccion y las expresiones de las constantes de equilibrio y de velocidad fueron determinados a partir de datos obtenidos sobre un catalizador Sinclair-Eaker nuevo y monometalico (Pt/Al₂O₃).

$K_{NA} = \exp(46.15 - 46845/T)$ en atm
 $k_{NA} = \exp(23.21 - 34750/T)$ en lbmol/hr-lbcat-atm
 $\Delta H = 30500$ Btu/lbmol de H₂ liberado

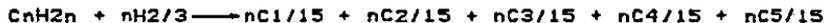
$K_{NP} = \exp(8006/T - 7.12)$ en 1/atm
 $k_{NP} = \exp(35.78 - 59600/T)$ en lbmol/hr-lbcat-atm²
 $\Delta H = -19000$ Btu/lbmol de H₂ liberado

$V_{CN} = \exp(42.97 - 62300/T)$ en lbmol/hr-lbcat
 $\Delta H = -22000$ Btu/lbmol de H₂ liberado

$k_{CP} = \exp(42.97 - 62300/T)$ en lbmol/hr-lbcat

$\Delta H = -24300$ Btu/lbmol de H_2 liberado

Para el caso de las reacciones de hidrogenación los datos experimentales demostraron que el metano, etano, propano, butano y pentano eran producidos en cantidades molares aproximadamente iguales, por lo que las reacciones se podrían escribir estequiométricamente de la siguiente manera:



Por lo que el balance global de energía queda así:

$$dT/dV_r = [-30500 * r_{NA} + 19000 * r_{NP} + 24300 * r_{CP} * (n-3)/3 + \dots + 22300 * r_{CP} * n/3] / [C_p' + C_p(FGR/FMC)]$$

Se considero más representativo trabajar con masa de catalizador en lugar del reciproco del espacio-velocidad, por lo que el sistema de ecuaciones a resolver es el siguiente:

$$-dX_{NA}/dW = [k_{NA} * p_N * (K_{NA} - p_A * p_{H_2}^{3/2} / p_N) / K_{NA}] / FMC \quad (13)$$

$$-dX_{NP}/dW = [k_{NP} * p_N * p_{H_2}^{3/2} * (K_{NP} - p_P / (p_N * p_{H_2}))] / K_{NP} / FMC \quad (14)$$

$$-dX_{CN}/dW = [k_{CN} * p_N / PR] / FMC \quad (15)$$

$$-dX_{CP}/dW = [k_{CP} * p_P / PR] / FMC \quad (16)$$

$$dT/dW = [-dX_{NA}/dW * 91500 + dX_{NP}/dW * 19000 + dX_{CP}/dW * 24300 * (n-3)/3 + \dots + dX_{CN}/dW * 22300 * (n/3)] / [C_p' + C_p * (FGR/FMC)] \quad (17)$$

La evaluación del IO del producto se calcula con la ayuda de una grafica que aparece en el artículo de Smith (45) y que relaciona el %mol de nafténicos en la carga con el IO del producto en función del %vol de los aromáticos que existe en el reformado

3.1.2. SOLUCION DEL MODELO SMITH.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se utilizo el metodo de Runge-Kutta de 4o orden (46), este metodo se eligio por la naturaleza del sistema, su reducido margen de error y su simplicidad. El tamaño de paso fue elegido por prueba y error, se tomo como base un tamaño de paso para cada reactor el cual se fue aumentando o disminuyendo hasta observar que al cambiar su dimension no afectaba los resultados del calculo, al final se observo que si el porcentaje del catalizador en el reactor era hasta un 20% (caso general para primer reactor y algunos casos para el segundo) considerar 20 intervalos era lo ideal, si el porcentaje variaba entre un 20 y un 35% (reactores 2 o 3) 25, y si el reactor tenia mas del 35% del catalizador total (ultimo reactor) 30 intervalos eran suficientes.

En la eleccion del tamaño de paso tambien se tomo en consideracion la naturaleza de las reacciones que ocurren en cada reactor.

El diagrama logico simplificado del programa utilizado para desarrollar el modelo de Smith se puede ver en la figura 36.

3.1.3. EVALUACION DEL MODELO CINETICO DE SMITH

3.1.3.1. EVALUACION CON CATALIZADOR MONOMETALICO

Para realizar una primera evaluacion del modelo de Smith, se tomaron como base los resultados que el obtiene con su modelo, ademas se hizo la comparacion con una unidad industrial cuyas condiciones de operacion, características de la carga, propiedades de productos y rendimientos aparecen en el mismo articulo, esta unidad operaba con un catalizador monometalico.

Las características de la carga, de la unidad y las condiciones de operacion se observan en la tabla 15.

Los resultados comparativos se pueden ver en la tabla 16. De donde podemos concluir que:

1) El modelo predice con bastante exactitud la composicion de la mezcla resultante, la desproporcion de la que habla Smith por el hecho de considerar la mezcla con hidrocarburos con el mismo numero de carbonos en la molecula se puede observar en los resultados del %vol de los pentanos en el reformado.

2) La diferencia mas apreciable en los resultados es en lo referente a la caida de temperatura en el sistema. En el caso de la unidad industrial la diferencia estriba en que los datos fueron tomados cuando ya existia desactivacion en el catalizador y por eso la temperatura de entrada tambien es mas elevada, ademas no hay que olvidar que los reactores industriales no son estrictamente adiabaticos.

3) En el caso de los resultados publicados por Smith y los obtenidos en el presente trabajo la diferencia es de 13 °C, se observa tambien que estas existen en tres de los cuatro reactores, la posible explicacion a esto es la diferencia en la evaluacion de los Cp's de las mezclas que se introducen al reactor, Smith no hace ninguna mencion sobre ello. En el presente trabajo la evaluacion del Cp de la nafta en estado gaseoso se realizo con la ayuda de las correlaciones que existen en la literatura (1,17), en las cuales se considera la naturaleza quimica del hidrocarburo, la presion de operacion y la temperatura del sistema; para el Cp del gas de recirculacion la evaluacion se hizo en dos partes; para el caso de los hidrocarburos se procedio de manera similar al calculo del Cp de la nafta, el H2 fue considerado como gas ideal y el Cp promedio de esta mezcla fue obtenido utilizando la expresion $Cp(prom) = \sum XiCpi$.

A pesar de estas diferencias se considera que el modelo Smith es

Tabla 15

| | |
|---|----------|
| Propiedades de la carga | |
| Composicion, %mol | |
| Parafinas | 31.6 |
| Olefinas | 6.0 |
| Nafthenicos | 58.3 |
| Aromaticos | 18.7 |
| Gravedad especifica | 0.7616 |
| Masa molecular | 114.8 |
| TFE ASTM, oC | 168 |
| Caracteristicas de la unidad | |
| Catalizador | Pt/A1203 |
| Peso de catalizador, lbs | 9708 |
| Nr de reactores | 4 |
| Distribucion de catalizador, %peso | |
| Reactor 1 | 12.12 |
| Reactor 2 | 12.12 |
| Reactor 3 | 33.33 |
| Reactor 4 | 42.43 |
| Condiciones de operacion | |
| WHSV lb carga/lb cat-hr | 2.75 |
| Presion, Kg/cm2 | 41.3 |
| Relacion molar H2/HC (100%) | 5.9 |
| %mol H2 en recirculacion | 85.3 |
| Mmol de la recirculacion | 6.0 |
| Temperatura, oC | Variable |

Tabla 16

| Resultados por reactor | Modelo Smith | | Unidad Comercial |
|------------------------------|--------------|-----------|------------------|
| | Reportado | Calculado | |
| Reactor Nr | 1 | 1 | 1 |
| WHSV del reactor | 22.69 | 22.69 | 22.69 |
| Temperatura de entrada, oC | 506 | 506 | 506 |
| Temperatura de salida, oC | 436 | 439 | 439 |
| Caída de temperatura | -70 | -67 | -72 |
| Parafinas en producto, %mol | 32.9 | 33.7 | -- |
| Naftenicos en producto, %mol | 34.7 | 32.9 | -- |
| Aromaticos en producto, %mol | 32.4 | 33.4 | -- |
| Reactor Nr | 2 | 2 | 2 |
| WHSV del reactor | 22.69 | 22.69 | 22.69 |
| Temperatura de entrada, oC | 506 | 506 | 511 |
| Temperatura de salida, oC | 460 | 464 | 472 |
| Caída de temperatura | -46 | -42 | -39 |
| Parafinas en producto, %mol | 34.7 | 35.8 | -- |
| Naftenicos en producto, %mol | 17.3 | 14.5 | -- |
| Aromaticos en producto, %mol | 48.0 | 43.7 | -- |
| Reactor Nr | 3 | 3 | 3 |
| WHSV del reactor | 8.25 | 8.25 | 8.25 |
| Temperatura de entrada, oC | 506 | 506 | 514 |
| Temperatura de salida, oC | 486 | 493 | 489 |
| Caída de temperatura | -20 | -13 | -25 |
| Parafinas en producto, %mol | 34.5 | 34.5 | -- |
| Naftenicos en producto, %mol | 5.8 | 4.6 | -- |
| Aromaticos en producto, %mol | 59.7 | 59.9 | -- |
| Reactor Nr | 4 | 4 | 4 |
| WHSV del reactor | 6.48 | 6.48 | 6.48 |
| Temperatura de entrada, oC | 506 | 506 | 511 |
| Temperatura de salida, oC | 509 | 509 | 504 |
| Caída de temperatura | +3 | +3 | -7 |
| Parafinas en producto, %mol | 22.6 | 24.9 | -- |
| Naftenicos en producto, %mol | 2.6 | 2.7 | -- |
| Aromaticos en producto, %mol | 74.7 | 72.3 | -- |
| Resultados globales | | | |
| Caída de temperatura | -133 | -120 | -143 |
| Composicion producto, %mol | | | |
| Parafinas C5 | 12.4 | 8.7 | 5.3 |
| Parafinas C6(+) | 23.0 | 27.0 | 27.1 |
| Naftenicos C5(+) | 2.6 | 2.8 | 2.5 |
| Aromaticos C5(+) | 61.2 | 61.4 | 65.2 |
| Produccion de H2, m3/B1 | 25.7 | 29.1 | 38.4 |
| Rend. en reformado, %vol | 79.5 | 80.4 | 78.7 |
| ID del reformado, RONC | 95 | 96 | 95 |

lo suficientemente bueno para ser aplicado en este tipo de unidades.

3.1.3.2. EVALUACION CON CATALIZADORES BINETALICOS.

La segunda etapa de la evaluación se realizó con datos de las refineries de Salamanca, Tula y Salina Cruz, las cuales tienen catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Re/Al₂O₃; las dos primeras operan como procesos semiregenerativos la última es un proceso CCR. Se tuvo cuidado en que los datos elegidos fueran de principio de ciclo de operación con el objeto de tener la mayor actividad catalítica posible, así como lo considera el modelo Smith.

Tabla 17

Ref. de Salamanca

| Catalizador | Pt-Sn | | Pt-Sn | | Pt-Sn | |
|---|-------|------|-------|------|-------|------|
| Peso de catalizador, lbs | 77000 | | 70100 | | 70100 | |
| Nr de reactores | 4 | | 4 | | 4 | |
| Dist. del catalizador, Xpeso | | | | | | |
| Reactor 1 | 10 | | 10 | | 10 | |
| Reactor 2 | 15 | | 15 | | 15 | |
| Reactor 3 | 25 | | 25 | | 25 | |
| Reactor 4 | 50 | | 50 | | 50 | |
| Condiciones de operación | | | | | | |
| Presión, Kg/cm ² | 13 | | 13 | | 13 | |
| Relación molar H ₂ /HC | 7.5 | | 7.0 | | 7.6 | |
| Temperatura, °C | 479 | | 479 | | 475 | |
| Propiedades de la carga | | | | | | |
| Flujo, Blz/d | 14372 | | 13069 | | 13069 | |
| Gravedad específica | .732 | | .742 | | .734 | |
| Masa molecular, gr/mol | 118 | | 114 | | 116 | |
| Composición, %vol | | | | | | |
| Parafinas | 59 | | 70 | | 70 | |
| Nafténicos | 30 | | 19 | | 20 | |
| Aromáticos | 11 | | 11 | | 10 | |
| Gas de recirculación | | | | | | |
| Pureza, %mol H ₂ | 91.2 | | 89.8 | | 88.2 | |
| Masa molecular, gr/mol | 5.1 | | 5.9 | | 5.7 | |
| Resultados globales | Smith | Real | Smith | Real | Smith | Real |
| Caída de temperatura, °C | 78 | 91 | 47 | 75 | 50 | 78 |
| Composición producto, %vol | | | | | | |
| Parafinas C ₅ (+) | 60.0 | 52 | 67.9 | 49 | 69.7 | 39 |
| Nafténicos C ₅ (+) | 1.1 | 2 | 1.0 | 4 | 1.0 | 1 |
| Aromáticos C ₅ (+) | 38.8 | 46 | 31.1 | 47 | 29.3 | 60 |
| Producción de H ₂ , m ³ /Bl | 18.8 | 29.3 | 11.7 | 22.6 | 12.3 | 24.6 |
| Rend. en reformado, %vol | 90.6 | 89.5 | 89.4 | 84.4 | 91.5 | 85 |
| IO del reformado, RONC | 62 | 88 | 74 | 83 | 72 | 69 |

Tabla 18

Refinería de Tula.

| | Pt-Re | Pt-Re | | |
|---|--------|-------|--------|------|
| Catalizador | | | | |
| Peso del catalizador, lbs | 221500 | | 221500 | |
| Nr de reactores | 3 | | 3 | |
| Dist. del catalizador, %peso | | | | |
| Reactor 1 | 20 | | 20 | |
| Reactor 2 | 30 | | 30 | |
| Reactor 3 | 50 | | 50 | |
| Condiciones de operación | | | | |
| Presión en Kg/cm ² | 18 | | 18 | |
| Relación molar H ₂ /HC | 6.9 | | 6.4 | |
| Temperatura, °C | 474 | | 475 | |
| Propiedades de la carga | | | | |
| Flujo, Bls/d | 22611 | | 25127 | |
| Gravedad específica | .727 | | .726 | |
| Masa molecular, gr/mol | 115 | | 115 | |
| Composición, %vol | | | | |
| Parafinas | 61 | | 61 | |
| Nafténicos | 29 | | 28 | |
| Aromáticos | 10 | | 11 | |
| Gas de recirculación | | | | |
| Pureza, %mol H ₂ | 78.8 | | 78.3 | |
| Masa molecular, gr/mol | 6.9 | | 6.9 | |
| Resultados globales | Smith | Real | Smith | Real |
| Caída de temperatura, °C | 78 | 74 | 75 | 71 |
| Composición producto, %vol | | | | |
| Parafinas CS(+) | 60.6 | 51 | 60.1 | 52 |
| Nafténicos CS(+) | 1.1 | 5 | 1.1 | 5 |
| Aromáticos CS(+) | 38.5 | 44 | 38.7 | 43 |
| Producción de H ₂ , m ³ /Bl | 19.9 | -- | 19.2 | -- |
| Rend. en reformado, %vol | 89.7 | 88.9 | 89.8 | 90.1 |
| IO reformado, RONC | 61 | 69 | 62 | 66 |

Los resultados que aparecen en las tablas 17 y 18 nos indican claramente que existe una gran diferencia entre los resultados reales y lo predicho con el modelo. A una misma temperatura se observa que el IO de octano del producto, el rendimiento en H₂ y el % de aromáticos en el reformado son sensiblemente mayores para el catalizador bimetalico en un proceso semiregenerativo. Se realizaron otras corridas a diferentes actividades del catalizador y se observó que la tendencia general se conservó e incluso se acentuó cuando la desactivación era mucho mayor.

Por tal motivo se debe concluir que el modelo de Smith, en versión original no puede aplicarse a catalizadores bimetalicos en los procesos semiregenerativos ni en los CCR (ver tabla 17), por lo tanto

dicho modelo no es de utilidad para alcanzar el objetivo principal del presente trabajo.

Vale la pena comentar que en el caso de los procesos semiregenerativos el porcentaje de parafinas obtenido es menor al predicho con el modelo de Smith, mientras que en el caso de los procesos CCR se observa lo contrario.

Tabla 19

Refineria de Salina Cruz

| | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|------|
| Catalizador | Pt-Sn | Pt-Sn | | |
| Peso de catalizador, lbs | 77000 | 77000 | | |
| Nr de reactores | 4 | 4 | | |
| Dist. del catalizador, %peso | | | | |
| Reactor 1 | 10 | 10 | | |
| Reactor 2 | 15 | 15 | | |
| Reactor 3 | 25 | 25 | | |
| Reactor 4 | 50 | 50 | | |
| Condiciones de operacion | | | | |
| Presion en Kg/cm2 | 11.5 | 11.5 | | |
| Relacion molar H2/HC | 3.6 | 3.5 | | |
| Temperatura, oC | 505 | 505 | | |
| Propiedades de la carga | | | | |
| Flujo Bbl/d | 20000 | 20000 | | |
| Gravedad especifica | .735 | .734 | | |
| Masa molecular, gr/mol | 120 | 119 | | |
| Composicion, %vol | | | | |
| Parafinas | 66.6 | 69 | | |
| Naftenicos | 22.2 | 20 | | |
| Aromaticos | 11.2 | 11 | | |
| Gas de recirculacion | | | | |
| Pureza, %mol | 84 | 86 | | |
| Masa molecular, gr/mol | 6 | 6 | | |
| Resultados globales | Smith | Real | Smith | Real |
| Caída de temperatura | 42 | 153 | 36 | 158 |
| Composicion producto, %vol | | | | |
| Parafinas C5(+) | 42.9 | 48 | 43.0 | 50 |
| Naftenicos C5(+) | 8.6 | 8.9 | 8.5 | 8.7 |
| Aromaticos C5(+) | 56.5 | 51.1 | 55.5 | 49.3 |
| Produccion de H2, m3/B1 | 7.75 | 24.15 | 6.3 | 20.4 |
| Rend. en reformado, %vol | 64.4 | 86.0 | 65.0 | 85.0 |
| IO reformado, RONC | 94 | 94 | 92 | 90 |

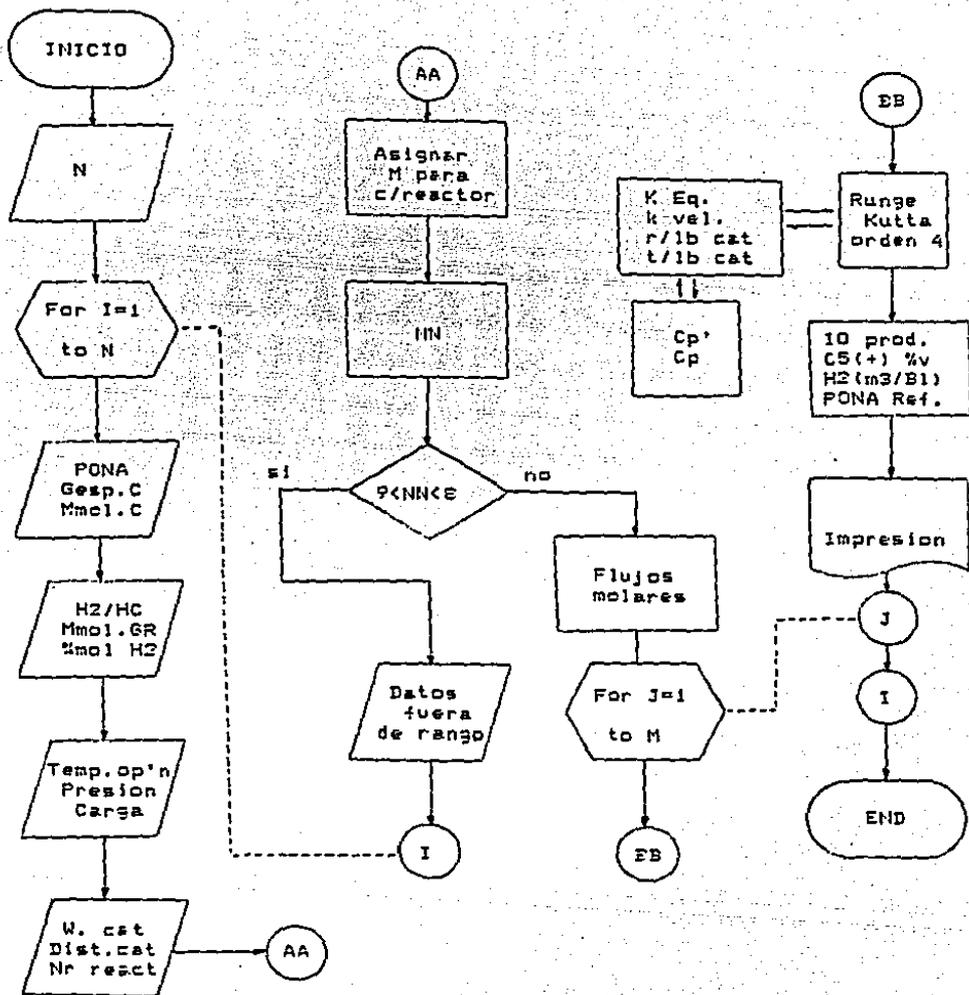


Figura 3B. Diagrama logico simplificado del modelo Smith.

3.2. MODELO ESTADISTICO.

Los modelos estadísticos son el resultado del enriquecimiento de un modelo cinético con los resultados obtenidos en plantas piloto y en unidades comerciales del proceso, estos modelos son mucho más aplicables a las necesidades de las refinerías, ya que con ellos se pueden encontrar las mejores y más rentables condiciones de operación partiendo de un número reducido de datos de las condiciones de operación, características de la planta y propiedades de la carga.

Un ejemplo típico de la forma de una ecuación para la predicción del rendimiento del reformado CS(+) se puede ver a continuación (48):

$$Y=Af(r)+Bf(n)+Cf(a)+Df(p)+Ef(d)+Ff(w)+Gf(r,n)+\dots+Kf(n,p)+\dots \quad (18)$$

donde:

A,B,C, etc=Constantes
Y=Rend. de reformado
r=IO del producto
n=Naftenos en la carga
a=Aromaticos en la carga
p=Presion del reactor
d=Destilacion ASTM
w=Agua en gas de recirculacion

Como se puede observar, esta ecuación es una suma de funciones directas de las propiedades de la carga, condiciones de operación y relaciones entre estas variables. Las constantes son evaluadas con los datos más apropiados, estas podrían ser modificadas por separado (en caso necesario) de acuerdo al origen del catalizador y a la unidad.

Una ventaja adicional de los modelos estadísticos es su facilidad de uso y aplicación lo que los ha hecho que sean preferidos a nivel industrial por una de las compañías licencificadoras más grande del mundo: UOP.

En el presente trabajo se decidió utilizar el modelo estadístico UOP como base del modelo matemático global ya que la mayoría de los catalizadores que se utilizan en PEMEX pertenecen a esta compañía o han sido utilizados como referencia por el IMP en la presentación de sus catalizadores (25,36), además de que este modelo requiere solo del análisis PDNA y de la destilación ASTM para caracterizar la carga al reactor.

3.2.1. DESARROLLO DEL MODELO.

El modelo matemático UOP no ha sido publicado en su totalidad; algunas secciones han aparecido en manuales de operación de dicha compañía (37), en seminarios y cursos; incluso una interpretación de

dicho modelo para unidades ETX aparecio en la literatura tecnica nacional (49).

En base a este material y a los datos de las refinarias de PEMEX se busco desarrollar este modelo para las unidades de RC que producen gasolina de alto octano, sin importar que operen como instalaciones semiregenerativas o CCR.

Inicialmente se busco obtener una expresion matematica que nos reproduzca el comportamiento del catalizador nuevo o recién regenerado a ciertas condiciones de operacion constantes y en funcion del tipo de carga a tratar, para posteriormente, realizar los ajustes en la expresion (evaluar constantes de la ecuacion general) en funcion de la temperatura de operacion, tiempo de residencia, presion de operacion y tipo de catalizador. Con esto se obtiene una ecuacion que nos permite determinar el IO alcanzado bajo ciertas condiciones de operacion con la alimentacion de una carga dada o el calculo de la temperatura necesaria para alcanzar un octano previsto.

Para realizar la primera fase del calculo se tomaron como base los resultados publicados por la UOP para catalizadores frescos del tipo Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃, en donde se relaciona el indice de octano del reformado en funcion de la temperatura de operacion con el contenido de aromaticos y naftenos en la carga (37), para el caso del catalizador monometalico los datos estaban referidos a una presion de 28 Kg/cm² man., niveles estandar de cloro (0.9-1.0% peso) y con una carga entre 100-165 oC al 50% del volumen destilado; los datos referidos al catalizador con estaño eran para una presion de 9 Kg/cm², con un porcentaje de cloro sobre el catalizador entre 1.0 y 1.1% y con los mismos limites de destilacion al 50%. En el caso del catalizador monometalico el fabricante proporciona factores de correccion para poder extrapolar estos resultados a catalizadores bimetalicos Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Re/Al₂O₃.

Trabajando los resultados de la UOP para un indice de octano dado se pudo observar que la relacion entre la temperatura necesaria para alcanzarlo y la composicion de la carga (referida esta por su porcentaje volumen de parafinas, naftenicos y aromaticos) es una linea recta de pendiente negativa del tipo siguiente:

$$T (oC) = -0.3906*(N+3.5A) + 493.18 \quad \text{Pt/Al}_2\text{O}_3 \quad (19)$$

$$T (oC) = -0.40339*(N+3.5A) + 477.95 \quad \text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3 \quad (20)$$

La relacion entre los IO del producto y la temperatura requerida es semilogaritmica, mientras que el IO con la composicion es una constante, lo que nos lleva a ecuaciones del tipo:

$$T = -0.42060*(N+3.5A) + 449.169 + 10*(0.01679*IO + 0.3032) \quad (21)$$

para catalizador monometalico y otra de forma similar para el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

El espacio-velocidad (recíproco del tiempo de residencia) en el proceso de RC tiene un gran efecto sobre la calidad del producto, mientras más alto sea menor será la calidad del producto y viceversa, por lo que su evaluación es indispensable para una correcta simulación del proceso. Para tomar en consideración las variaciones en la cantidad de gasolina hidrotratada de bajo octano que entra a los reactores se tomaron los datos publicados por la UOP (37) y se obtuvo que el logaritmo del espacio-velocidad (como líquido) actúa sobre la temperatura requerida linealmente, lo que permitió obtener una expresión de temperatura necesaria para alcanzar un índice de octano dado en función del tiempo de contacto y la composición de la carga para cada catalizador, a una presión dada. La expresión obtenida para un catalizador Pt-Sn es la siguiente:

$$T=449.168-0.40068*(N+3.5A)+FLHSV+10**(.01679*IO+0.3632) \quad (22)$$

donde:

$$FLHSV=(\text{Log}(LHSV)+4.1917E-4)/0.0183247 \quad (23)$$

De acuerdo a los datos publicados por la compañía Engelhard (58) en 1983, existe una relación lineal entre la presión promedio de los reactores y la temperatura necesaria para alcanzar un índice de octano dado, en base a esto se implementó en el modelo estadístico una subrutina que corrige la temperatura calculada en función de la presión de operación.

Para probar esta subrutina, inicialmente se alimentaron los datos proporcionados por la UOP y por la Engelhard en los trabajos antes mencionados, el error es de 0.45%.

Para el cálculo del rendimiento C5(+), hidrógeno y productos gaseosos se tomaron como base las correlaciones presentadas en el primer seminario de Reformación Catalítica (57). En el caso del procedimiento para el cálculo del rendimiento de reformado se hicieron algunas modificaciones con el objeto de eliminar la evaluación de las constantes que involucran la composición de la carga a través de un cálculo de prueba y error; lo que se hizo fue correlacionar los valores de las constantes con la composición de la alimentación, obteniendo ecuaciones matemáticas mediante las cuales se logra la evaluación directa de dichas constantes sin que se observe una modificación sensible del resultado, las expresiones obtenidas son del tipo siguiente:

$$FC1=74.05187+0.428475*(N+2A)-2.136988E-3*(N+2A)**2 \quad (24)$$

Todo lo publicado en este seminario se refería a los catalizadores Pt-Sn/Al2O3 por lo que para realizar el cálculo para catalizadores Pt-Re fue necesario buscar datos publicados para este tipo de catalizadores, en ellos se pudo observar que tanto UOP (31) como IMP (38,25) y Exxon (13) reportan rendimientos superiores de reformado con catalizadores Pt-Re, cuya magnitud varía con las condiciones de operación. Con ayuda de métodos estadísticos (51) se obtuvieron expresiones capaces, en principio, de calcular los

rendimientos de reformado con catalizadores Pt-Re. Vale la pena mencionar que aunque los datos de las compañías citadas muestran diferencias, estas eran mínimas y en algunos casos manipuladas.

Un proceso similar de cálculo fue seguido para el caso del rendimiento en H2 para los tipos de catalizadores utilizados, solo que en este caso prácticamente no se observó que hubieran diferencias claras en la producción de H2 con respecto a la naturaleza del catalizador por lo que la subrutina original no sufrió modificación alguna.

Al igual que en el caso del modelo cinético de Smith el presente modelo matemático tiene la ventaja que para su uso no son necesarios un gran número de datos. La caracterización de la nafta se logra a través de un análisis PDNA (%vol), de la gravedad específica y la curva de destilación ASTM. Los resultados que arroja son menos explícitos pero sí lo suficiente para evaluar la operación y el catalizador de una unidad comercial.

Las ecuaciones finales obtenidas son las siguientes:

$$C5(+) = FC1 + FC2 * (RONC - 80) + FC3 * (RONC - 80) ** 2 + (X1 + X2 * RONC) * (7 * TME - 126.67) + (5/9) * (FX1 + FX2 + FX3) \quad (25)$$

donde:

$$FX1 = X9 + RONC * (X4 * (TME * 5/9 - 220) ** 2 + X6$$

$$FX2 = (RONC * X8 + X7) * (N + 2A)$$

$$FX3 = (2112.67 - P) * [-0.74124 + (-1.6227E - 4 * RONC + \text{Log}(1.046)) \dots * RONC * (-0.426383 * (0.9639) ** (N + 2A)) \dots]$$

FC1, FC2, FC3 constantes que dependen del PDNA de la carga.

RONC es el IO del producto sin agregar TEP.

TME temperatura al 50% vol de destilación ASTM.

X1, X2, ..., X9 constantes que dependen del IO del producto

P presión promedio de operación en los reactores.

A %vol de aromáticos en la carga.

N %vol de nafténicos en la carga.

$$\text{Log}C5Re(+) = 5.37200349E - 3 * C5(+) + 1.47734255 \quad (26)$$

donde:

C5Re(+) es rendimiento en gasolina reformada con Pt-Re

$$H2 = (183.9375 - 6.96510426 * P + 0.039753527 * P ** 2) * (2.2223 - 0.132334 * N + 1.11117E - 3 * N ** 2) + FH1 + FH2 + FH3 \quad (27)$$

donde:

$$FH1 = 105.847426 + A - 0.93760107 * TME + 1.90461602E - 3 * TME$$

$$FH2 = 7.542376 - 0.9167151 * P + 6.52702E - 3 * P ** 2 + N - 8.333E - 3 * N ** 2$$

$$FH3 = (-147.9732 + 5.59937 * P - 0.039753 * P ** 2) * (-67.6668 + \dots$$

$$\dots 1.63723 * RONC - 9.736557E - 3 * RONC ** 2) - \dots$$

$$\dots 6192.037 + 134.876 * RONC - 0.6793 * RONC ** 2$$

3.2.2. EVALUACION DEL MODELO

Para realizar una primera evaluacion del modelo matematico se tomaron como base dos estudios: uno del Instituto Mexicano del Petroleo (52) y el segundo de la Engelhard (50). El primero es un estudio comparativo entre el catalizador Pt-Re/A1203 del IMP y el Pt-Sn/A1203 de la UOP, ambos catalizadores con actividad virgen. El segundo es un reporte de resultados de una simulacion realizada por Engelhard (no precisa como se realizo dicha simulacion) para las unidades de RC de PEMEX, considerando que trabajan con catalizador Pt-Re/A1203.

En el primer caso se tomo como base de calculo la Refineria de Salina Cruz, Oax., y los calculos se realizaron para determinar rendimientos a cuatro diferentes indices de octano del reformado. Las propiedades de la carga y las condiciones de operacion se pueden ver en la tabla 20.

Tabla 20

Refineria de Salina Cruz Oax.

Propiedades de la carga

| | |
|----------------------|------|
| Composicion, %vol | |
| Parafinas | 72 |
| Naftenicos | 16 |
| Aromaticos | 12 |
| Gravedad especifica, | .737 |
| Destilacion ASTM, oC | |
| TIE | 72 |
| T50% | 128 |
| TFE | 187 |
| Indice de octano | 46 |

Condiciones de operacion

| | |
|----------------------|-------|
| Capacidad, Bls/d | 20000 |
| Presion, Kg/cm2 | 11 |
| Relacion molar H2/HC | 6.5 |
| LHSV, Hr-1 | 1.8 |

Los resultados se pueden ver en la tabla 21. En ellos podemos constatar que la aproximacion tanto para el rendimiento de reformado como para la produccion de H2 es bastante buena, la desviacion mayor existe en lo referente al H2 con operacion a alta severidad y en especial para el catalizador Pt-Re/A1203, pero consideramos que aun asi la aproximacion es aceptable.

Tabla 21

Resultados

| Pt-Re/A1203 | IO=80 | | IO=90 | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Experimen | Calculado | Experimen | Calculado |
| Rend. reformado, %vol | 88.80 | 88.17 | 84.50 | 85.1 |
| Prod. H2, m3/B1 | 22.08 | 21.00 | 28.79 | 24.14 |
| | IO=95 | | IO=98 | |
| | Experimen | Calculado | Experimen | Calculado |
| Rend. reformado, %vol | 80.50 | 81.1 | 78.10 | 78.4 |
| Prod. H2, m3/B1 | 25.20 | 27.54 | 26.60 | 29.76 |
| Pt-Sn/A1203 | IO=80 | | IO=90 | |
| | Experimen | Calculado | Experimen | Calculado |
| Rend. reformado, %vol | 87.63 | 87.18 | 83.78 | 84.20 |
| Prod. H2, m3/B1 | 19.97 | 21.00 | 24.04 | 24.14 |
| | IO=95 | | IO=98 | |
| | Experimen | Calculado | Experimen | Calculado |
| Rend. reformado, %vol | 79.70 | 80.39 | 74.68 | 77.57 |
| Prod. H2, m3/B1 | 23.37 | 27.54 | 31.57 | 29.76 |

Nota:

Experimen = obtenidos por IMP en planta piloto.
Calculado = obtenidos con el modelo estadístico.

La comparacion con lo reportado por Engelhard se puede ver en la tabla 22, se tomaron las unidades de Salamanca (Reformadora II), Tula y Cadereyta que son tres de las cinco plantas que en un futuro podrian operar con regeneracion continua. La refinaria de Salina Cruz aunque aparece en el estudio tiene un error en lo referente a la carga, pues esta unidad opera con 20000 B1s/d y no con 2000 como lo reporta la compania americana.

Tambien en este caso se puede observar una muy buena aproximacion con excepcion del calculo para la refinaria de Tula a alta severidad donde la desviacion es del orden del 6%, pero tanto en el caso de Salamanca como en el de Cadereyta el error fue bajo, esto es: 1.2% y 0.13% respectivamente.

Finalmente se tomaron los datos con que se realizo la ultima evaluacion del modelo Smith: datos reales de operacion tanto de la refinaria de Salina Cruz como de la de Tula y Salamanca, las condiciones de operacion y los resultados se pueden apreciar en la tabla 23

En terminos generales se puede observar que tambien en este caso la aproximacion es bastante buena (mucho mejor que la alcanzada con el modelo Smith), lo que nos permite concluir que este modelo matematico sera la herramienta para alcanzar los objetivos del trabajo.

Finalmente se desarrollo una grafica con el objeto de mostrar el

efecto de la presencia del renio y del estaño en el catalizador de RC en lo referente a la temperatura necesaria para alcanzar un determinado octanaje. Esta grafica fue elaborada con el modelo estadístico desarrollado en el presente trabajo.

Tabla 22

| Refineria | Caderoyta | | Salamanca | | Tula | |
|-----------------------------|-----------|------|-----------|------|-------|------|
| Características de la carga | | | | | | |
| Composicion, %vol | | | | | | |
| Parafinas | 71.0 | | 72.6 | | 59.0 | |
| Naftenicos | 17.0 | | 16.8 | | 27.0 | |
| Aromaticos | 12.0 | | 10.6 | | 13.2 | |
| Destilacion ASTM, oC | | | | | | |
| TIE | 61 | | 85 | | 75 | |
| T50% | 112 | | 120 | | 115 | |
| TFE | 196 | | 190 | | 182 | |
| Gravedad, esp. | 0.735 | | 0.7353 | | 0.735 | |
| Condiciones de operacion | | | | | | |
| Presion, Kg/cm2 man | 16.5 | | 15.0 | | 16.5 | |
| Relacion molar H2/HC | 6.7 | | 6.5 | | 6.7 | |
| Resultados | | | | | | |
| | Calc. | Real | Calc. | Real | Calc. | Real |
| Rend. reformado, %vol | 90.4 | 94.2 | 89.9 | 92.5 | 92.6 | 93.4 |
| IO reformado, RONC | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Rend. H2, %peso | 0.85 | 1.2 | 0.99 | 1.3 | 1.2 | 1.2 |
| Temperatura, oC | 467 | 466 | 470 | 470 | 463 | 464 |
| Rend. reformado, %vol | 86.9 | 87.9 | 86.7 | 86.4 | 86.5 | 87.3 |
| IO reformado, RONC | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| Rend. H2, %peso | 1.28 | 1.5 | 1.40 | 1.60 | 1.40 | 1.50 |
| Temperatura, oC | 468 | 466 | 475 | 478 | 477 | 476 |
| Rend. reformado, %vol | 79.19 | 79.3 | 79.0 | 78.0 | 84.2 | 78.9 |
| IO reformado, RONC | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| Rend. H2, %peso | 1.69 | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 2.0 | 1.8 |
| Temperatura, oC | 496 | 496 | 498 | 500 | 492 | 495 |

Nota:

Calc = obtenidos con el modelo estadístico desarrollado.
Report = obtenido por Engelhard por simulacion.

Tabla 23

Refineria de Salamanca

Propiedades de la carga

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| Composicion, %vol | | |
| Parafinas | 59.8 | 70.0 |
| Naftenicos | 38.0 | 19.0 |
| Aromaticos | 11.0 | 11.0 |
| Destilacion ASTM, oC | | |
| T50% | 120 | 128 |
| TFE | 209 | 215 |
| Gravedad especifica | 0.732 | 0.742 |

Condiciones de operacion

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| Carga, Bls/d | 14372 | 13089 |
| Presion, Kg/cm2 man | 13 | 13 |
| Relacion molar H2/HC | 7.5 | 7.0 |
| Temperatura, oC | 479 | 479 |
| Vol. de reactores, m3 | 57.7 | 57.7 |

Resultados

| | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|
| | Real | Calc | Real | Calc. |
| Rend. reformado, %vol | 89.5 | 88.9 | 84.4 | 84.0 |
| Prod. de H2, m3/Bl | 29.26 | 28.4 | 23.65 | 23.90 |
| ID reformado, RONC | 88 | 89 | 88 | 89 |

Refineria de Salina Cruz

Propiedades de la carga

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| Composicion, %vol | | |
| Parafinas | 66.6 | 69.0 |
| Naftenicos | 22.2 | 20 |
| Aromaticos | 11.2 | 11.0 |
| Destilacion ASTM, oC | | |
| T50% | 124 | 124 |
| TFE | 188 | 184 |
| Gravedad especifica | 0.735 | 0.734 |

Condiciones de operacion

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| Carga, Bls/d | 20000 | 20000 |
| Presion, Kg/cm2 man | 11.5 | 11.5 |
| Relacion molar H2/HC | 3.6 | 3.5 |
| Temperatura, oC | 505 | 505 |
| Vol. de reactores, m3 | 52.4 | 52.4 |

Resultados

| | | | | |
|-----------------------|-------|------|------|------|
| | Real | Calc | Real | Calc |
| Prod. reformado, %vol | 86.0 | 84.4 | 85.0 | 84.7 |
| Prod. de H2, m3/Bl | 24.15 | 26.2 | 20.6 | 22.4 |
| ID reformado, RONC | 94 | 94 | 90 | 90 |

continua

continua tabla 23

Refineria de Tula

Propiedades de la carga

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| Composicion, %vol | | |
| Parafinas | 61.0 | 61.0 |
| Naftenicos | 27.0 | 28.0 |
| Aromaticos | 10.0 | 11.0 |
| Destilacion ASTM, oC | | |
| T50% | 110 | 116 |
| TFE | 192 | 192 |
| Gravedad especifica | 0.727 | 0.726 |

Condiciones de operacion

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| Carga, Bls/d | 22611 | 25127 |
| Presion, Kg/cm2 man | 10 | 10 |
| Relacion molar H2/HC | 6.9 | 6.4 |
| Temperatura, oC | 474 | 475 |
| Vol de reactores, m3 | | |

Resultados

| | Real | Calc | Real | Calc |
|--------------------------|------|------|------|------|
| Prod. de reformado, %vol | 89.0 | 86.1 | 90.1 | 83.3 |
| Prod. de H2, m3/Bl | --- | 24.2 | --- | 25.8 |
| IO de reformado, RONC | 89 | 90 | 90 | 90 |

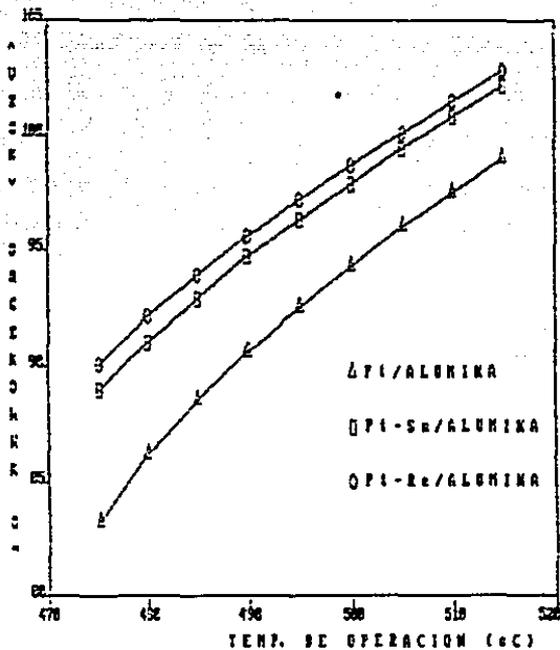


Figura 31. Comparacion esquematica del comportamiento de los diferentes catalizadores de reformacion catalitica (RC).

3.3. DESACTIVACION

La desactivacion en los procesos de RC se debe principalmente a la formacion de carbon sobre la superficie del catalizador, aunque la presencia de metales, compuestos de azufre, y de una inadecuada relacion H_2O/Cl , producen una desactivacion adicional, siendo el deposito de metales un veneno permanente, el cual no se puede retirar ni siquiera con la regeneracion del catalizador. En algunos casos la contaminacion de azufre y de cloro llega a producir cambios en el catalizador que solo son reversibles si se le regenera.

Si consideramos que la temperatura minima con la cual se puede alcanzar un octano determinado es aquella cuando se utiliza un catalizador fresco, entonces, la diferencia entre dicha temperatura y la temperatura real sera una forma de medir la desactivacion del catalizador; si se toma el indice de octano del reformado como base, la diferencia entre el octano alcanzado con un catalizador fresco menos el octano real del reformado sera otra manera de medir la desactivacion.

Una de las subrutinas del modelo matematico desarrollado en la seccion precedente puede servir para determinar la temperatura necesaria para alcanzar un indice de octano dado a ciertas condiciones de operacion con catalizador fresco o para determinar la respuesta de una temperatura de trabajo en el octano del producto reformado sobre el catalizador en este estado (de maxima actividad). Por tal motivo, puede ser utilizada para determinar el grado de desactivacion del catalizador. Vale la pena recordar que dicha subrutina fue desarrollada para tres catalizadores diferentes. El diagrama logico de la subrutina se puede ver en la figura 32.

Normalmente es la temperatura el parametro que un operador maneja para alcanzar un reformado con cierto octano. Es la variable que con mayor exactitud y rapidez se puede controlar durante la operacion por ser una medicion directa. Tal es la razon por la que se prefirio utilizar la desactivacion como la diferencia de las temperaturas (WAITD).

Para alcanzar el objetivo del presente trabajo es necesario conocer el comportamiento, en lo que a desactivacion se refiere, de los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃. El primero es el catalizador mas comun para procesos semiregenerativos y los del tipo Pt-Sn para unidades tipo CCR (aunque se utiliza tambien en unidades semiregenerativas). Por tal motivo se visitaron tres refinarias del sistema PEMEX: Tula, que opera con catalizador de Pt-Re desde principios de 1984; Salamanca, que opero con catalizador Pt-Sn en forma semiregenerativa desde mediados de 1980 hasta fines de 1983; y Salina Cruz, en donde opera la unica CCR del sistema, el catalizador es de Pt-Sn, e inicio su operacion en febrero de 1983. Los datos de interes ademas de las caracteristicas de la unidad fueron los siguientes:

Cond. de operacion:
 Presion man.
 Relacion molar H₂/HC
 Carga
 Temperatura
 Caracteristicas de la carga:
 Indice de octano
 Parafinas, %vol
 Naftenicos, %vol
 Aromaticos, %vol
 Gravedad especifica
 Destilacion ASTM D-56
 Masa molecular
 Caracteristicas de los productos:
 Indice de octano
 Parafinas, %vol
 Naftenicos, %vol
 Aromaticos, %vol
 Gravedad especifica
 Rend. reformado
 Produccion de H₂
 Bis carga/lb catalizador

La frecuencia con que se realizan los analisis PDNA de la carga y del producto depende de cada centro de trabajo, pero por lo general se hace una vez por semana, así que a intervalos de siete dias se sacaron los datos de operacion necesarios. Cabe mencionar que este lapso no es grande si consideramos que hay ciclos de operacion que duran mas de un año.

En el caso de la refineria de Salamanca se tomaron datos desde el dia del arranque (junio de 1962) hasta que concluyo el 7o ciclo de operacion; estos datos se trabajaron por corridas (periodos entre dos regeneraciones) y de las siete que se tenían se elimino una, ya que durante dicha corrida de solo mas y medio se comprobó que habia un "by-pass" en los reactores por la perdida de catalizador lo que produjo el rompimiento del sello catalitico; las seis corridas restantes se trabajaron con la subrutina cuyo diagrama logico aparece en la figura 32 y se graficaron los resultados de los analisis PDNA de la carga y del producto reformado así como la temperatura real de operacion como se observa de la figura 33 hasta la figura 44. En lugar de utilizar directamente el tiempo como variable independiente se utilizo la relacion Bis de carga/lb de catalizador (Bis/lb) ya que este parametro es el que mas se usa en las refinerias para referirse a la duracion de un ciclo en las unidades de RC.

En las graficas de composicion %vol contra Bis/lb se puede observar la variacion en la calidad de la carga a reformar, siendo en algunos casos (por ejemplo la corrida tres) estas variaciones enormes, lo que produce tambien cambios en la calidad del producto y, logicamente, en la temperatura de operacion sobre catalizador fresco. Si los datos del analisis de la composicion son correctos, al

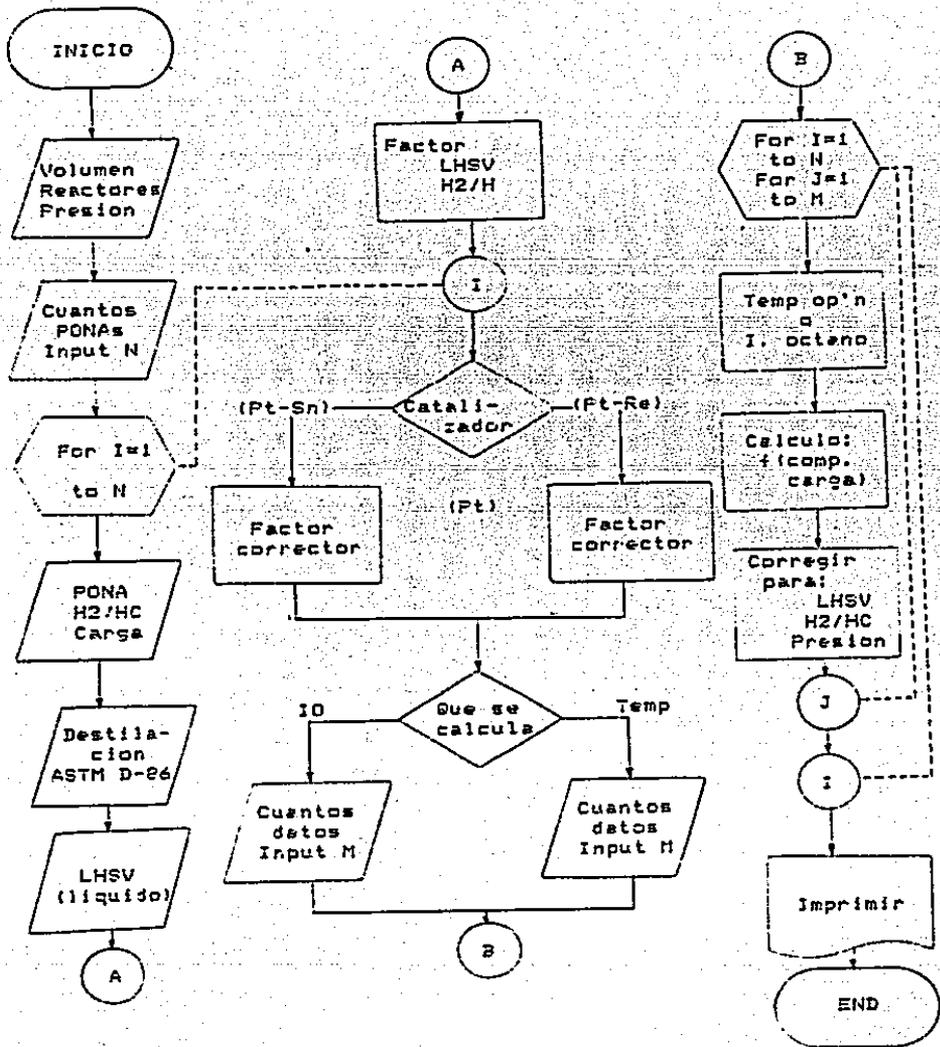


Figura 32. Diagrama logico para calculo de desactivacion

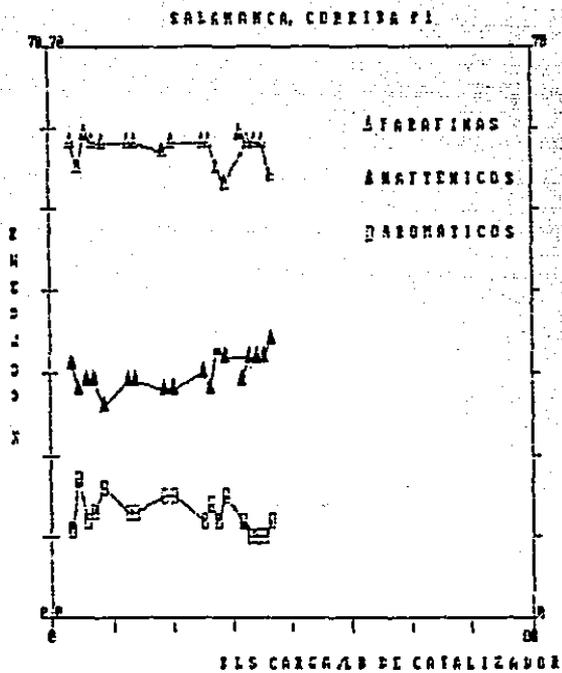


Figura 33A Analisis PONA de la carga a la planta de RC de Salamanca, Gto.

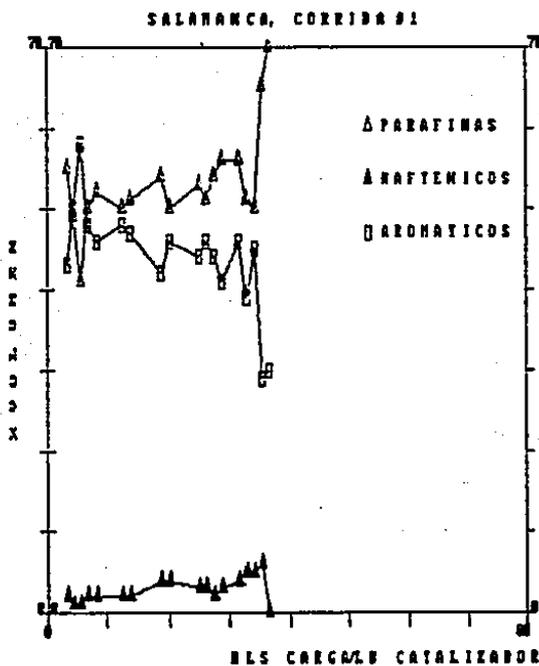


Figura 33B. Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 1 de la planta de RC de La refineria de Salamanca.

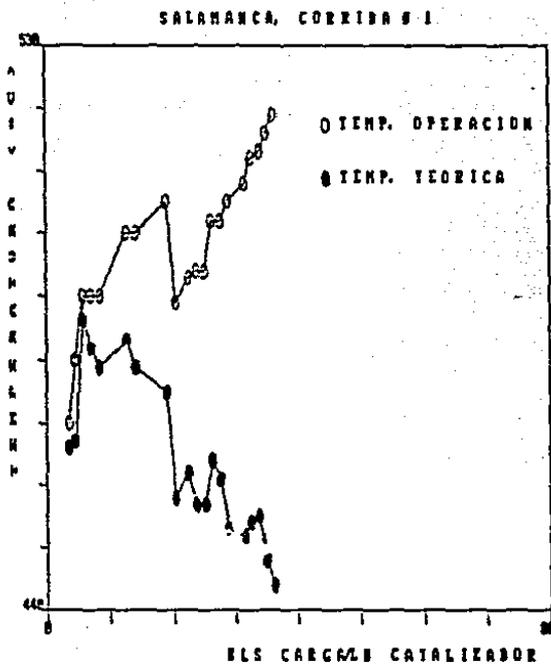


Figura 34. Comportamiento de la temperatura de operacion con respecto a la temperatura teorica necesaria, durante el ciclo No 1 de la unidad de RC de la refinaria de Salamanca.

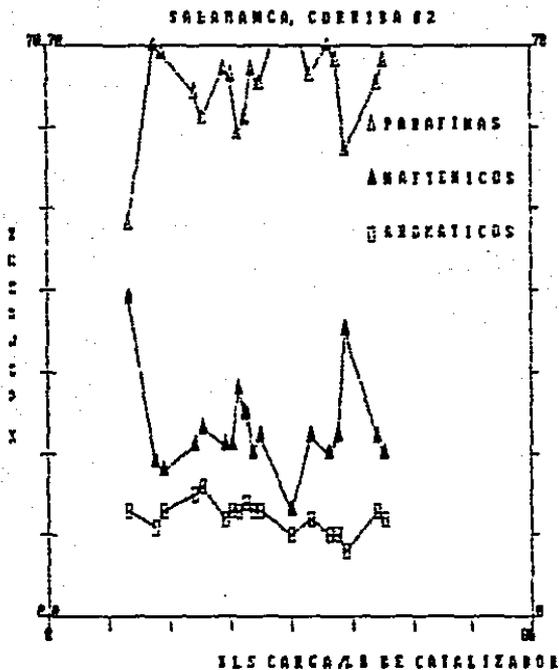


Figura 35A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salamanca, durante el ciclo No 2 de operacion.

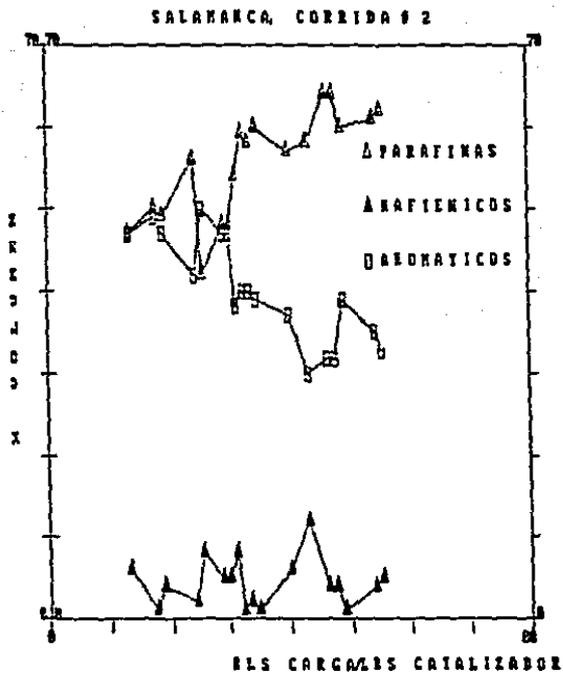


Figura 35B. Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 2 de la planta de RC de la refin eria de Salamanca.

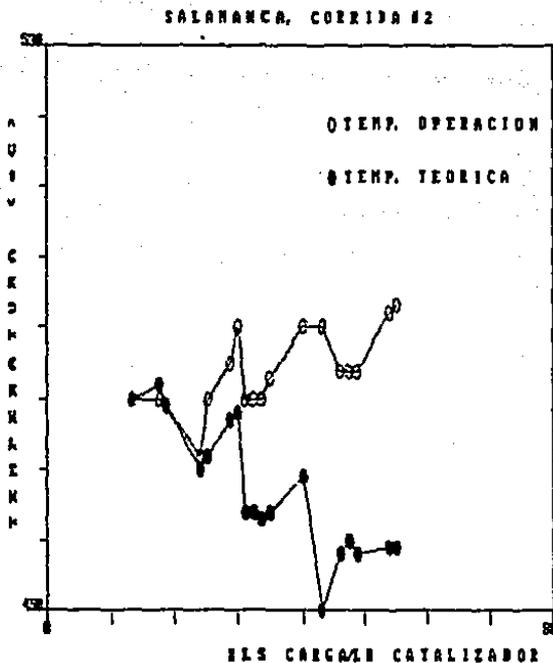


Figura 36. Comportamiento de la temperatura de operacion con respecto a la temperatura teorica necesaria, durante el ciclo No 2 de la unidad de RC de la refinaria de Salamanca.

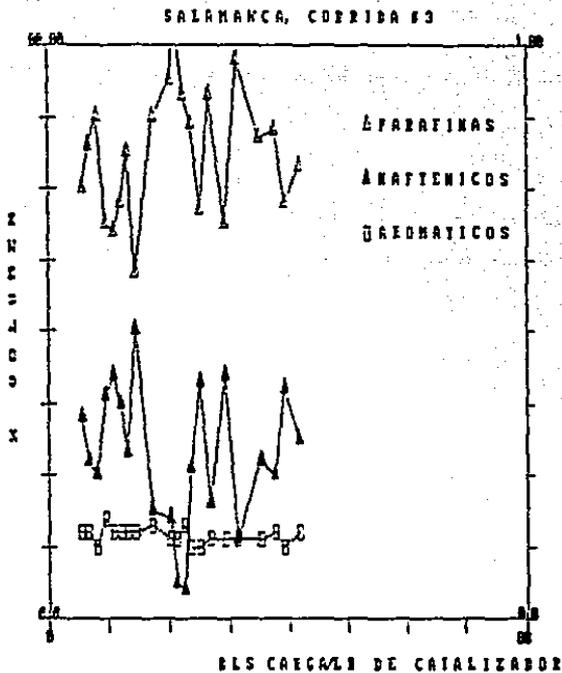


Figura 37A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salamanca, durante el ciclo No 3 de operacion.

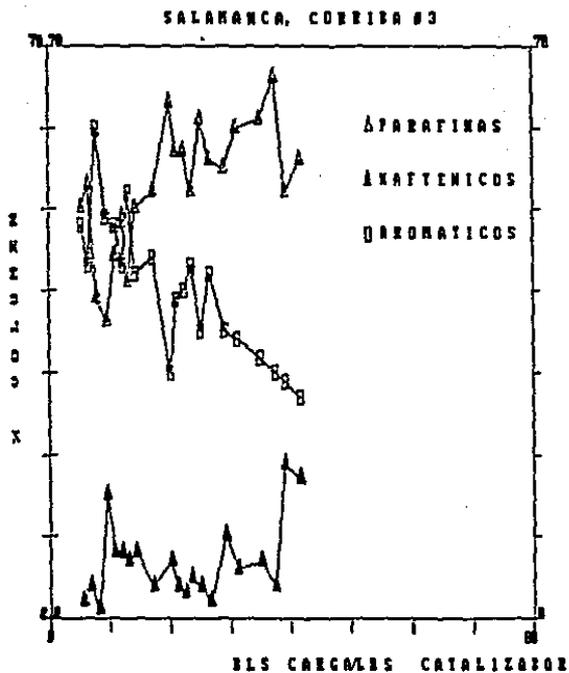


Figura 37B. Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 3 de la planta de RC de la refineria de Salamanca.

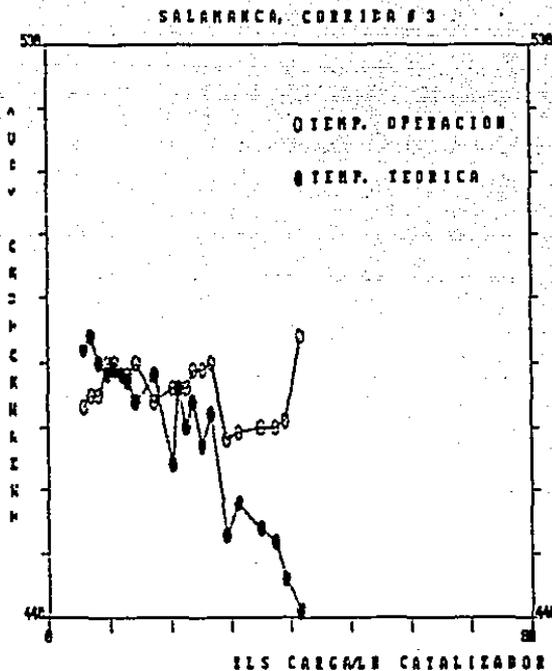


Figura 38. Comportamiento de la temperatura de operacion con respecto a la temperatura teorica necesaria, durante el ciclo de operacion - No 3 de la unidad de RC de la refineria de Salamanca.

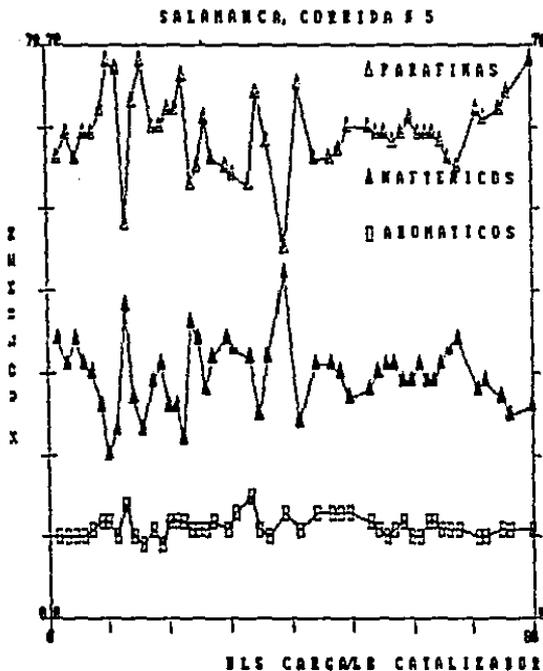


Figura 39A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salamanca, durante el ciclo No 5 de operacion.

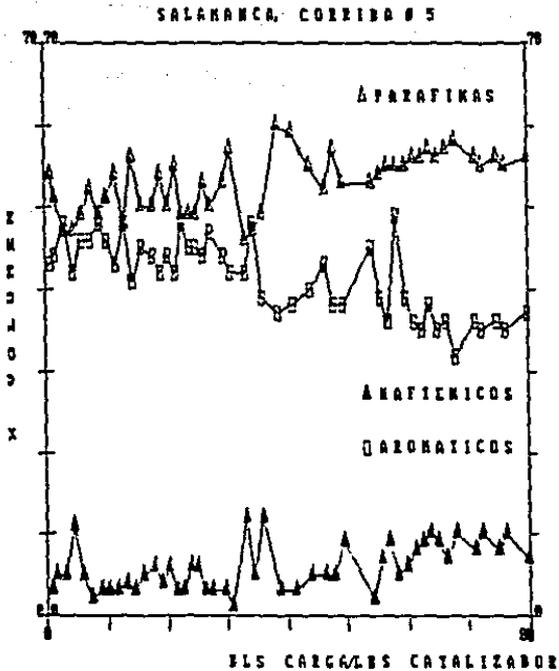


Figura 39B Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 5 de la planta de RC de la refineria de Salamanca.

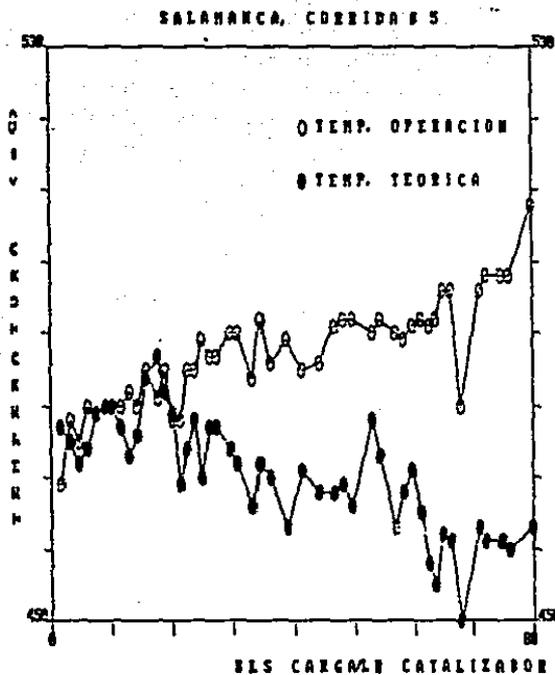


Figura 40. Comportamiento de la temperatura de operacion con respecto a la temperatura teorica necesaria, durante el ciclo de operacion - No 5 de la unidad de RC de la refinaria de Salamanca.

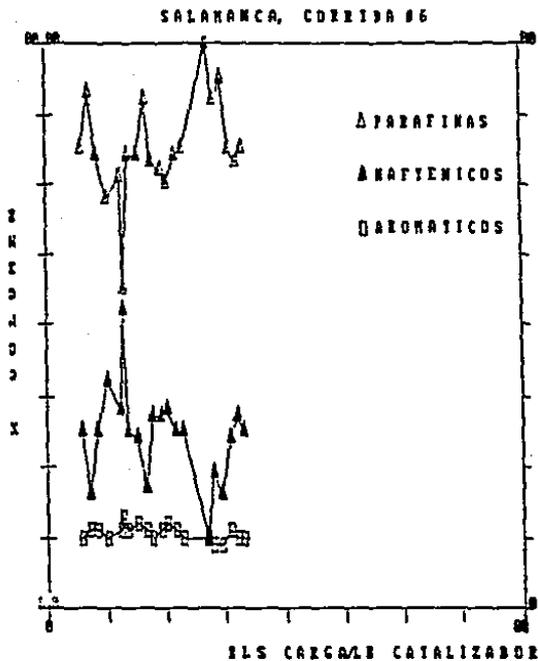


Figura 41A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salamanca, durante el ciclo No 6 de operacion.

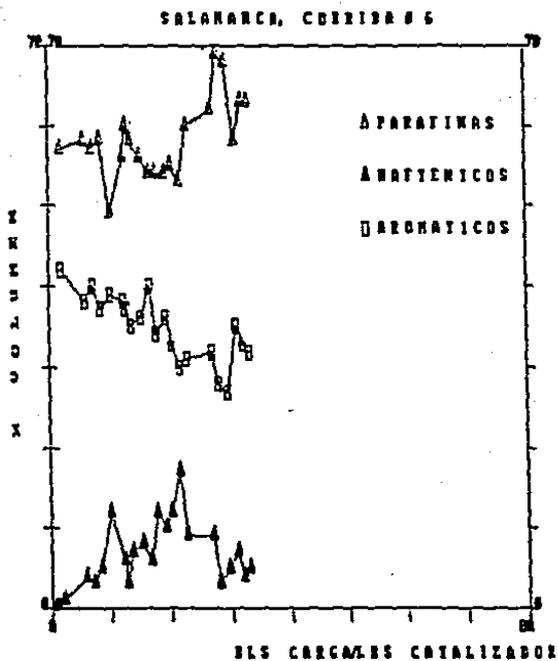


Figura 41B. Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 6 de la planta de RC de la refinera de Salamanca.

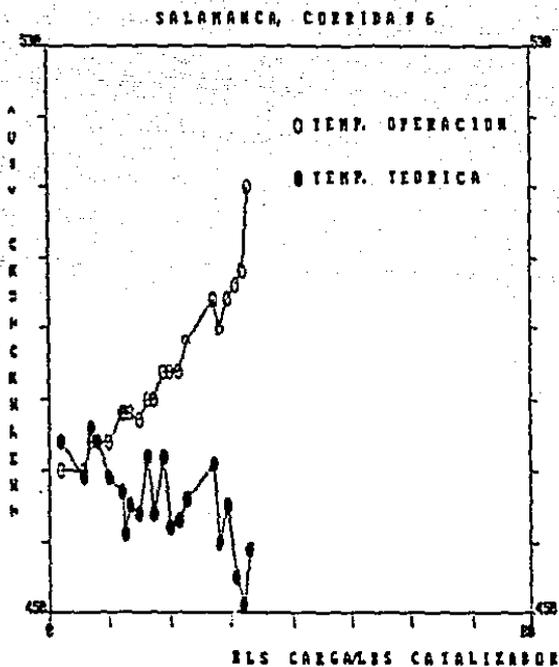


Figura 42. Comportamiento de la temperatura de operación con respecto a la temperatura teórica necesaria, durante el ciclo de operación No 6 de la unidad de RC de la refinería de Salamanca.

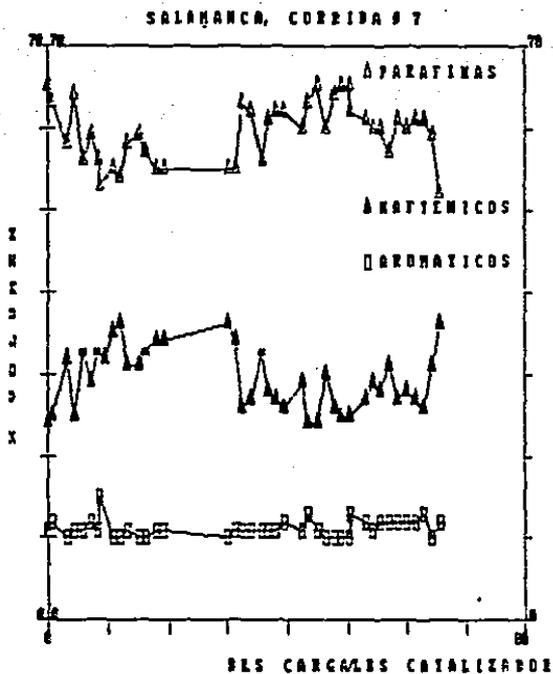


Figura 43A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salamanca, durante el ciclo No 7 de operacion.

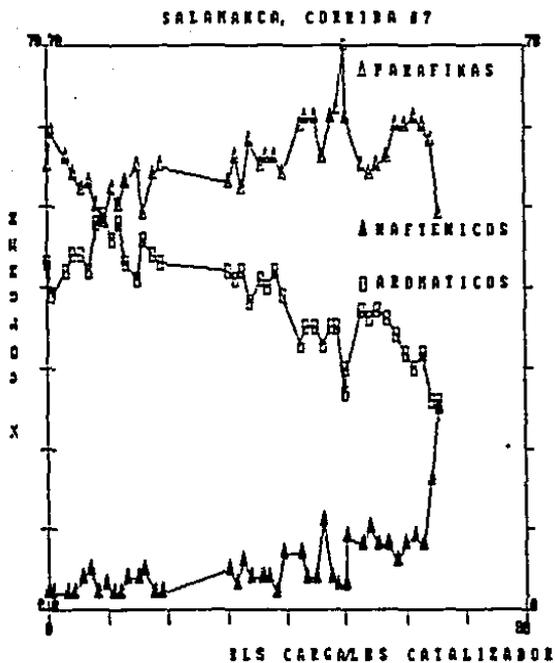


Figura 43B. Analisis PONA del reformado obtenido en el ciclo No 7 de la planta de RC de la refineria de Salamanca.

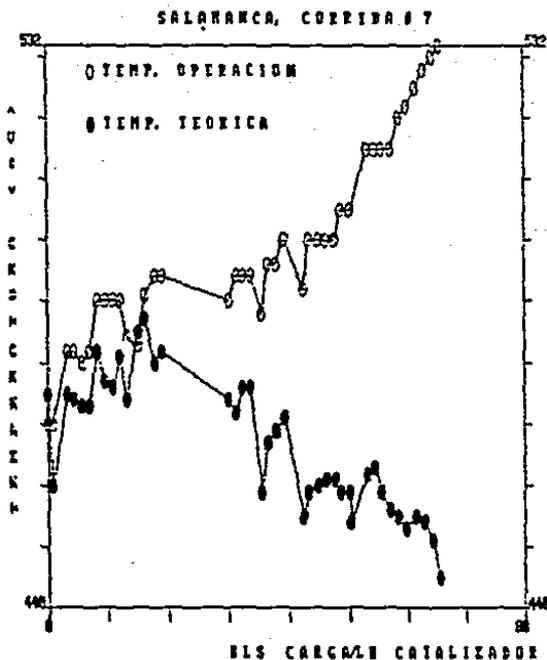


Figura 44. Comportamiento de la temperatura de operacion con respecto a la temperatura teorica necesaria, durante el ciclo de operacion No 7 de la unidad de RC de la refinaria de Salamanca.

graficar la desactivación (WAITD) contra los Bts/lb no se observan cambios bruscos (picos) que concuerden con los picos que aparecen al graficar el %vol de naftenos contra los Bts/lb (ver graficas de las corridas 1 y 7). En el caso contrario, los picos en ambas graficas son casi gemelos. Esta observación se tiene claramente en las graficas de la corrida 5, donde los picos que aparecen en la grafica del %vol de naftenos a 13.0, 19.4, 38.8 y 56.6 Bts/lb aparecen tambien en la grafica de desactivación (figura 4B), lo que nos indica que el PONA del día correspondiente es erroneo.

El objetivo principal a esta altura del trabajo es el de encontrar alguna forma de relacionar la desactivación del proceso industrial y tratar de estimar los parametros que nos permitan modelar dicha desactivación. Por lo tanto, como primer paso, se procedio a sobreponer las graficas de desactivación de cada una de las corridas consideradas (ver figura 51). La obtención de conclusiones a partir de esta sobreposición es difícil, debido a que la desactivación esta referida a las características de la carga y a las condiciones de operación que se tuvieron durante esa corrida, propiedades que varían durante el transcurso del ciclo y en cada ciclo. Donde es mas patente esta diferencia, es en lo referente al IO global solicitado.

Por lo anterior se hace necesario realizar una estandarización de los resultados obtenidos, no solo para este catalizador, sino en todos los utilizados en el presente trabajo.

La UOP ha publicado una serie de graficas (37) en donde relaciona la velocidad relativa de desactivación con: a) la relación molar H₂/HC, b) con la composición de la carga hidrotrotada, que entra a los reactores, c) con la temperatura final de ebullición de la alimentación, d) con el índice de octano del reformado producido y e) con la presión promedio de la zona de reacción. Se entiende por velocidad relativa de desactivación el cociente entre la velocidad de desactivación a las condiciones de operación y la velocidad de desactivación a ciertas condiciones dadas. Estas graficas fueron la base para elaborar un programa de estandarización de los datos obtenidos en la unidad de RC de Salamanca, programa que se puede utilizar para realizar la estandarización de los datos obtenidos en cualquier centro de trabajo. Como primer paso se busco la expresión matemática de cada una de las graficas y se obtuvo que en el caso de la relación H₂/HC, el IO del producto y la temperatura final de ebullición de la carga, tenían ecuaciones del tipo:

$$\text{Desactiv. relativa} = 0.677230754 + 10^{**} (1.33103416 - 0.26346193 * (H_2/HC)) \quad (28)$$

Mientras que la desactivación relativa con respecto a los cambios de presión de operación y de la composición obedecen a relaciones del tipo:

$$\text{Desactiv. relativa} = -0.0687279975 + 10^{**} (3.27447509 - 1.2461753 * \log P) \quad (29)$$

Basicamente, podemos afirmar que estos cinco parametros son los que mas frecuentemente se varian en los procesos industriales de RC, por lo que podemos considerar que, en conjunto, nos permiten asegurar una buena estandarizacion.

Los datos base que se consideraron fueron los siguientes:

| | |
|--|-------|
| Indice de octano reformado, RONC=93 | |
| (N+A), %vol | =58 |
| TFE, oC | =182 |
| Presion promedio, Kg/cm ² man | =31.7 |
| H ₂ /HC, molar | =7 |

Estos datos fueron tomados como base principalmente porque aparecen como referencia en algunas publicaciones de la UOP y del IMP. Dicha informacion facilito en mucho la prueba y correccion del programa cuyo diagrama logico se encuentra en la figura 52 y, ademas, porque no se estan fuera de la gama de las condiciones de operacion utilizadas por Petroleos Mexicanos.

Los resultados obtenidos al procesar los datos disponibles se pueden ver en la figura 53. A partir de estos valores se puede obtener una serie de conclusiones primarias interesantes:

a) Cinco de los seis ciclos considerados muestran que existe un periodo comprendido desde el arranque hasta mas o menos alcanzar 18 Bls/lb donde el catalizador no muestra una desactivacion. Lo anterior puede deberse a transformaciones en la superficie catalitica, las cuales no pueden ser analizadas en el presente trabajo.

b) Basicamente cinco corridas (2,3,5,6 y 7) muestran la misma "forma" de desactivacion. Al final la corrida 3 se dispara bruscamente hacia arriba. Esto coincide exactamente con la llegada de gasolina fuera de especificacion (rica en compuestos de azufre) a los reactores, lo que provoca una desactivacion diferente a la que ocurre comunmente en los procesos industriales de RC. La similitud en el comportamiento de estas cuatro corridas nos incita a pensar que esta es la tendencia persistente que hay en la desactivacion de las unidades industriales para este tipo de catalizadores.

c) La corrida 6 mostro al principio una tendencia similar a las corridas 2,3,5 y 7. A partir de los 9 Bls/lb se observa una desactivacion mas brusca. Esto coincide con la inyeccion prolongada de un exceso de cloro sin agua a los reactores, lo que seguramente desequilibra la relacion H₂O/Cl sobre la superficie catalitica produciendo un aumento en la acidez del catalizador, acidez que favorece la formacion de carbon.

d) De los reportes del personal de operacion se pudo constatar que durante el primer ciclo de operacion de la unidad de RC en la refineria de Salamanca existieron multiples problemas que iban desde fallas en los servicios auxiliares hasta contaminaciones con compuestos de azufre, lo que explica la "forma" de la desactivacion durante esta corrida.

Por lo anteriormente expuesto se tomaron los ciclos 2,3,5,6 y 7 para obtener una expresion matematica que los correlacionara. En el

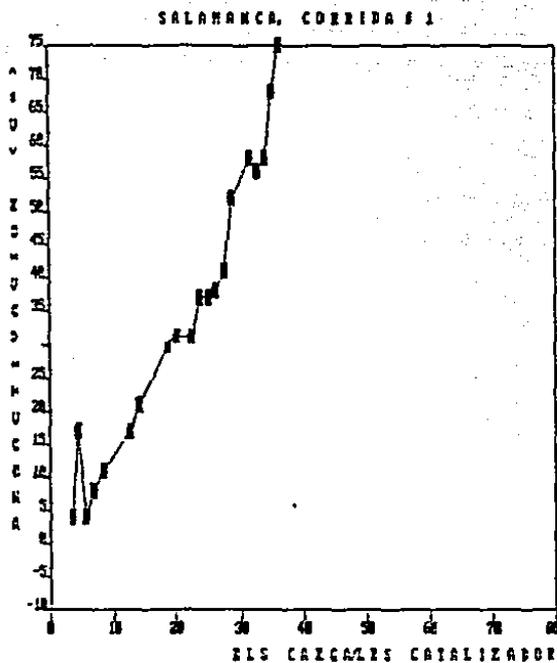


Figura 45. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el primer ciclo de operacion de la planta de RC de la Ref. de Salamanca.

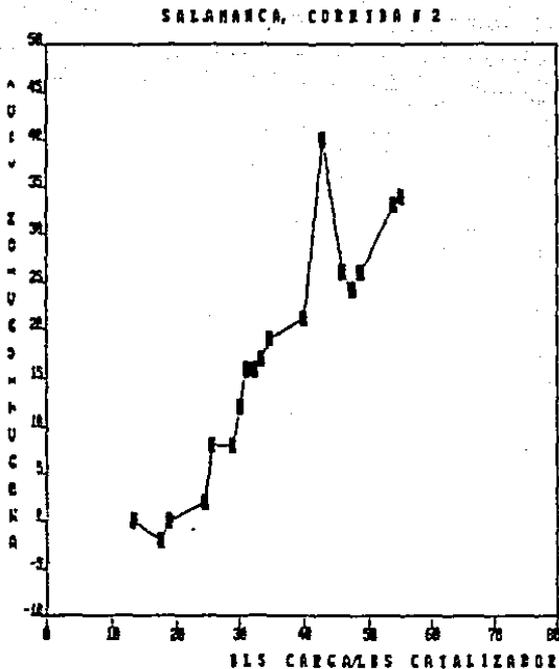


Figura 46. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el segundo ciclo de operación de la planta de RC de la Ref. de Salamanca.

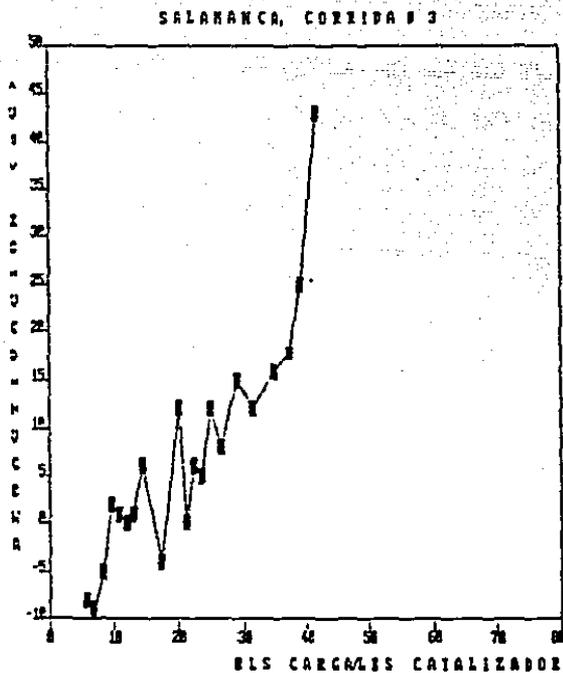


Figura 47. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el tercer ciclo de operacion de la planta de RC de la Ref. de Salamanca, Gto.

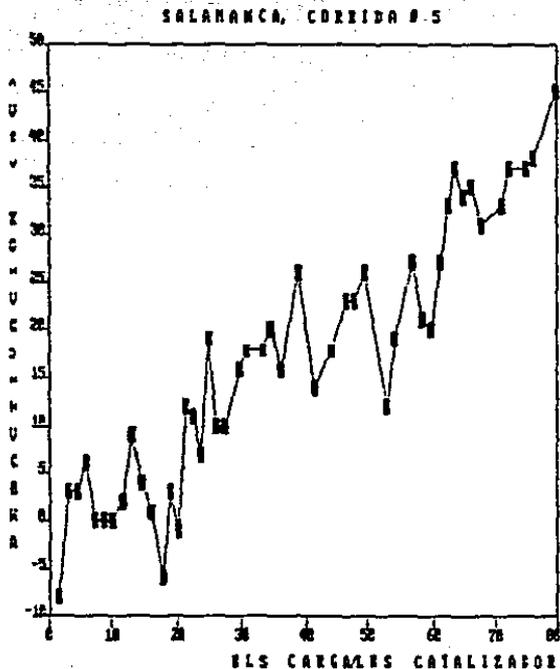


Figura 48. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el quinto ciclo de operacion de la unidad de RC de la Ref. de Salamanca, Gto.

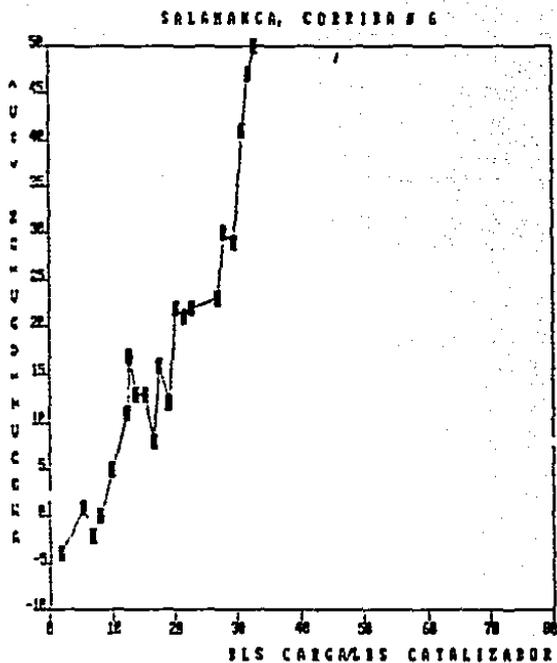


Figura 49. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el sexto ciclo de operación de la unidad de RC de la Ref. de Salamanca.

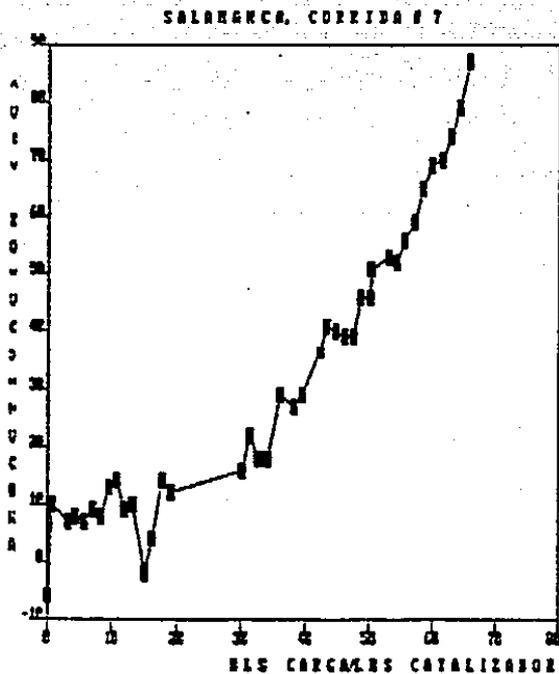


Figura 50. Perdida de actividad del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ durante el septimo ciclo de operacion de la planta de RC² de la Ref. de Salamanca, Gto.

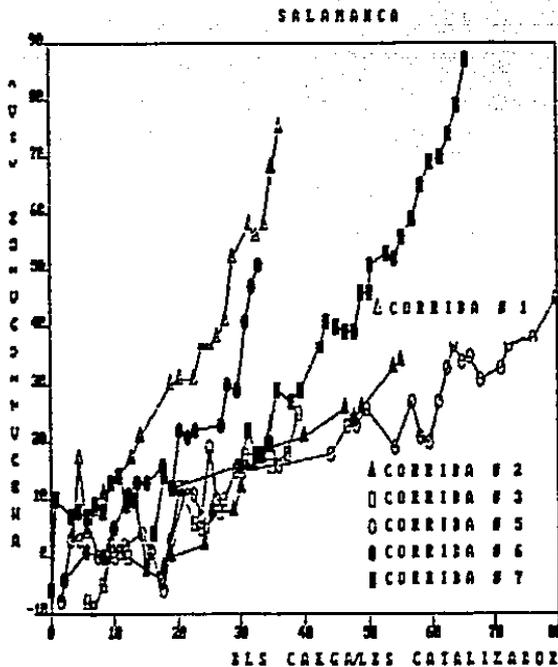


Figura 51. Desactivación del catalizador Pt-Sn/alumina utilizado en la unidad de RC de la Refinería de Salamanca (comparación del comportamiento de dicho catalizador en seis ciclos de operación).

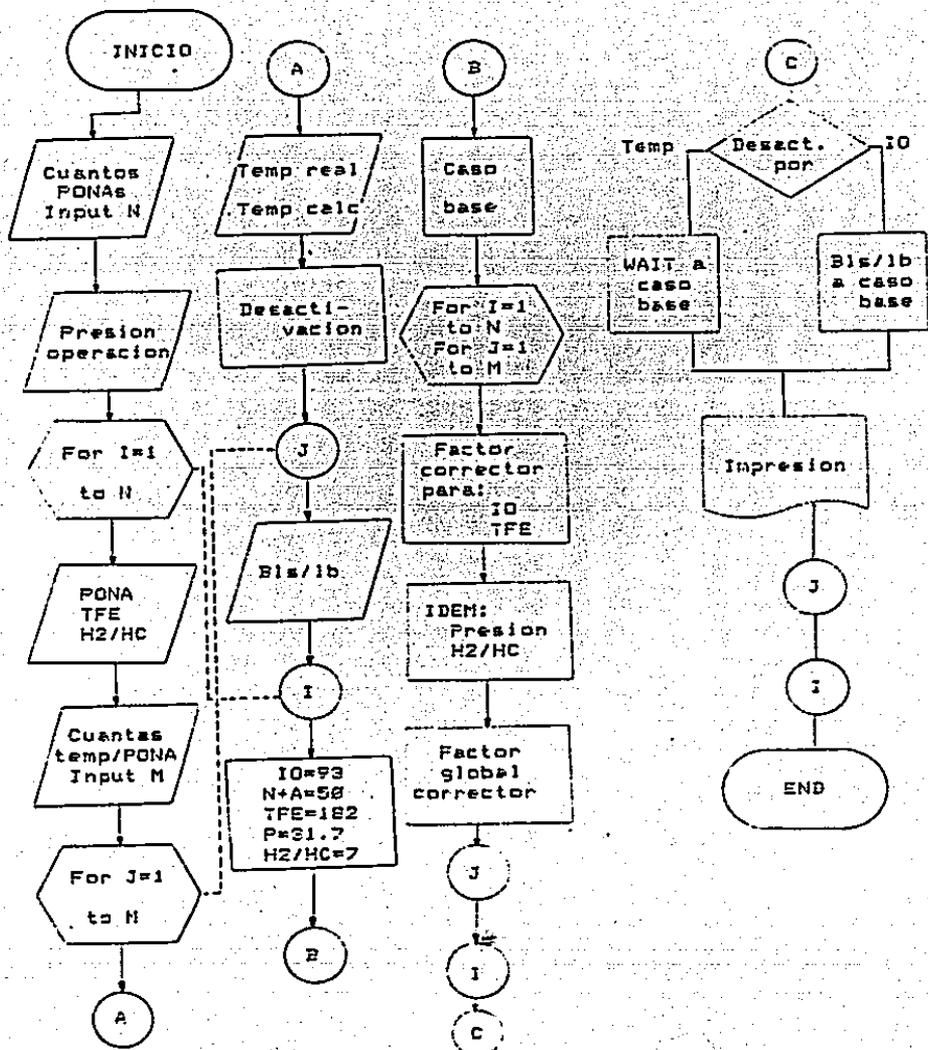


Figura 52. Diagrama logico simplificado para la subrutina de estandarizacion.

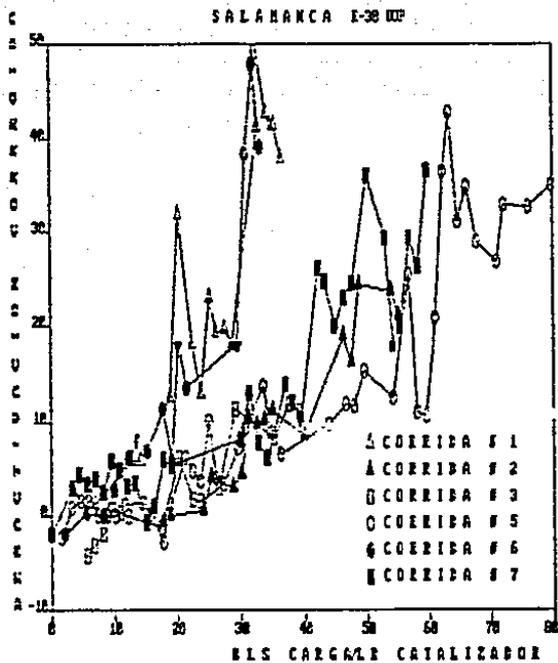


Figura 53. Desactivacion estandarizada del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃

caso de la corrida 6 se utilizaron solo los puntos anteriores a la contaminación con cloro.

Como resultado del análisis numérico, se pudo obtener una expresión matemática compuesta que representa, con una buena aproximación, el proceso de desactivación del catalizador Pt-Sn /Al₂O₃ en una unidad industrial semiregenerativa de RC.

Desde el inicio de la corrida hasta alcanzar 60 Bts/lb, la desactivación obedece a siguiente ecuación:

$$WAITC = -4.522974469 + 10^{**} (8.8147550301 * Bts/lb + 0.575268241) \quad (30)$$

Y de los 60 Bts/lb hasta los 80 Bts/lb la expresión matemática es del tipo:

$$WAITC = 8.497134435 * Bts/lb + 2.56161437E-3 \quad (31)$$

La curva promedio resultante al utilizar estas expresiones se puede ver en la figura 54.

Para el caso de la refinería de Tula se tomaron datos de dos corridas que comprendían el periodo de febrero del '84 hasta mayo de 1987. El primer ciclo de operación de esta unidad, era también la primera experiencia con catalizador Pt-Re /Al₂O₃ de tecnología nacional y por diversas causas los resultados no fueron los esperados. Sale del contexto del presente trabajo la discusión de dichas causas. Lo concreto es que, para nuestro objetivo, esta corrida no tuvo utilidad alguna y fue desechada, realizando el desarrollo de la expresión matemática para la desactivación con los datos del segundo ciclo de operación y con los resultados de un tercer periodo (aun inconcluso) que llevaba solo 25 Bts/lb de duración. El método seguido fue el mismo que para el catalizador con estaño. La curva promedio para el catalizador Pt-Re junto con los puntos de la desactivación estándar se puede observar en la figura 55. También en este caso la curva que mejor aproximación alcanzó fue el resultado de una expresión matemática compuesta la cual se presenta a continuación:

$$\text{De } 0 \text{ a } 2.6 \text{ Bts/lb} \quad WAITC = 8.274898054 + 0.672430914 * \text{Log}(Bts/lb) \quad (32)$$

$$\text{De } 2.6 \text{ a } 45 \text{ Bts/lb} \quad WAITC = 9.896729387E-3 * Bts/lb + 3.568376674 \quad (33)$$

$$\text{De } 45 \text{ a } 85 \text{ Bts/lb} \quad WAITC = 10^{**} (8.8196455964 * Bts/lb) - 0.266227673 \quad (34)$$

Vale la pena destacar la diferencia que existe en la pérdida de actividad entre ambos catalizadores. En el caso del Pt-Sn la desactivación se inicia lentamente lo que no ocurre con el catalizador Pt-Re, en cambio, este último, tiene un largo periodo de estabilidad en el cual la desactivación se mantiene prácticamente constante para finalmente "dispararse" exponencialmente. En el caso del catalizador con estaño la desactivación crece constantemente después de su alta

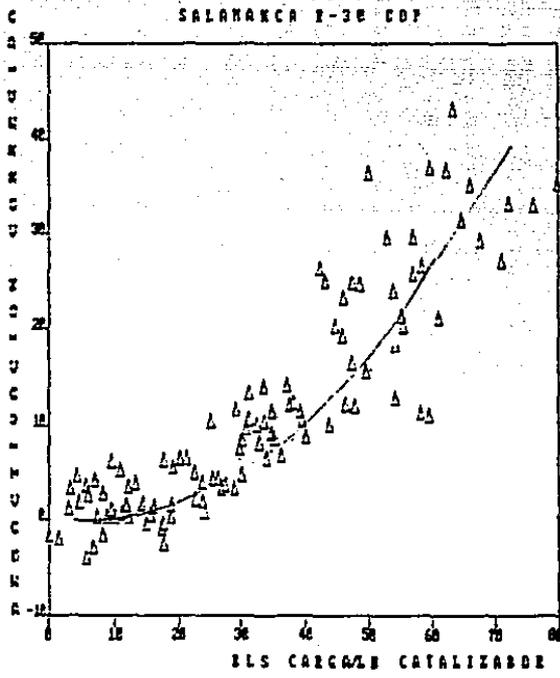


Figura 54. Curva promedio del comportamiento de la desactivacion estandarizada del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃. (proceso semiregenerativo).

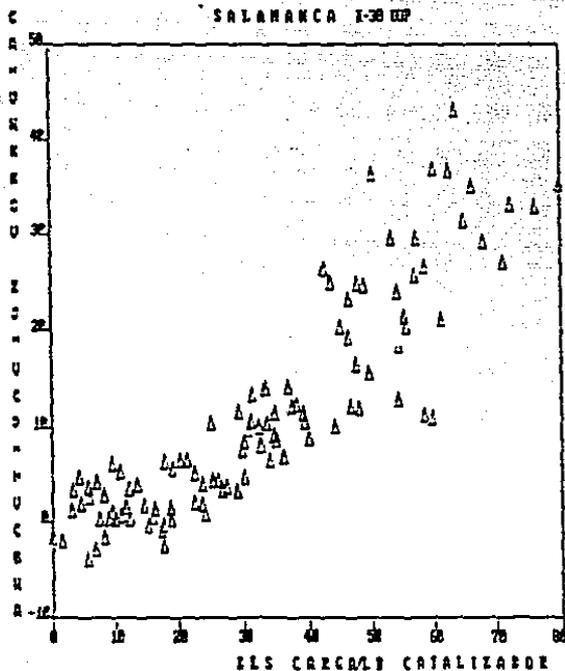


Figura 54. Curva promedio del comportamiento de la desactivación estandarizada del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃. (proceso semiregenerativo).

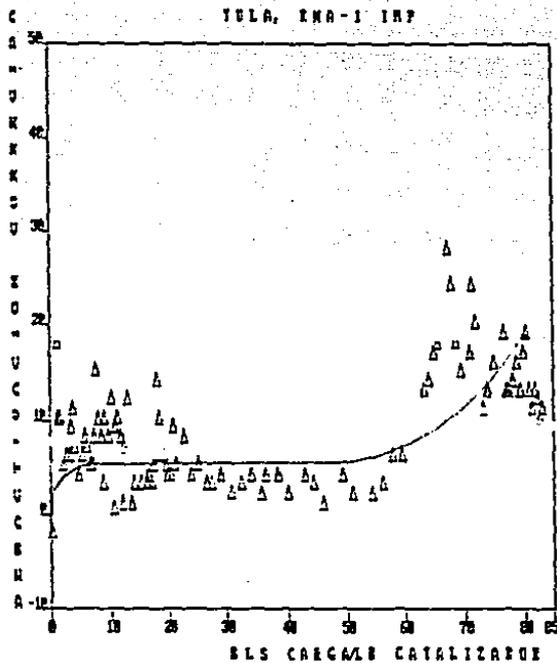


Figura 55. Curva promedio del comportamiento de la desactivacion estandarizada del catalizador Pt-Re/ Al_2O_3 .

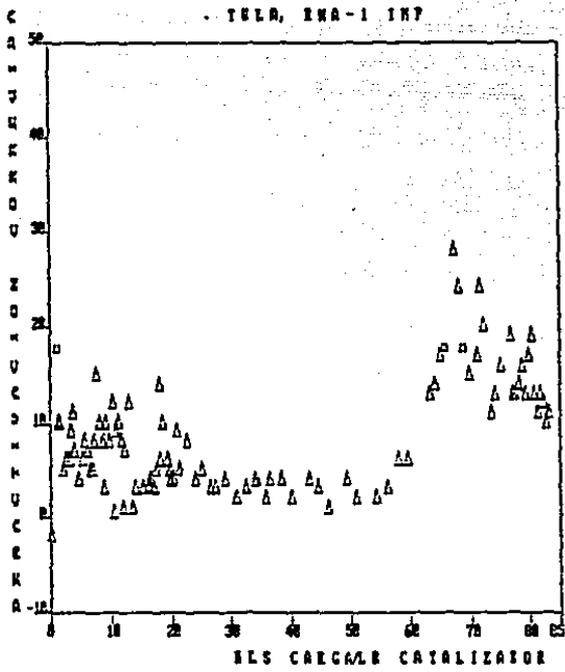


Figura 55. Curva promedio del comportamiento de la desactivacion estandarizada del catalizador Pt-Re/Al₂O₃.

estabilidad inicial.

Los datos que se obtuvieron en la refinería de Salina Cruz se pueden dividir en dos grupos: el primero, que agrupa a aquellos obtenidos a las condiciones de operación que se tuvieron desde que arranco la unidad con catalizador nuevo hasta que entro en operación la regeneración continua. Durante este periodo se procesaron aproximadamente 17.5 Bbl/lb. El segundo grupo son aquellos datos obtenidos a partir de que entro la regeneración continua hasta el ultimo día de estancia en este centro de trabajo, para entonces el total de Bbl/lb trabajados era de 53.

Los resultados respectivos se pueden ver en las figuras 54, 57 y 59, es interesante destacar que durante los primeros 10 Bbl/lb de este ciclo el comportamiento del catalizador fue de acuerdo a lo previsto: practicamente no hay perdida de actividad y a partir de este punto se observa una ligera tendencia a la desactivación hasta que esta se ve interrumpida por la regeneración del catalizador. Este primer bloque de datos nos sirvió principalmente para comprobar que la expresión obtenida al trabajar los datos de la refinería de Salamanca sirve para representar el proceso de desactivación de un catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

A partir de que opera la unidad CCR la actividad se mantiene constante y la desactivación practicamente es nula, esto se debe a que siempre vamos a tener reactores con un catalizador cuyas características de actividad no cambian en función del tiempo, sino en función de la posición a lo largo de los reactores y que además, en la parte superior del primer reactor, siempre vamos a tener catalizador recién regenerado. La unidad esta diseñada para regenerar 300 lbs/hr esto es, que en tan solo 11 días se regeneran las 77000 lbs de catalizador de los reactores y en 14 días el de toda la unidad.

Los análisis que se habian hecho del % de carbon a la entrada y a la salida de los reactores uno y cuatro respectivamente se pueden observar en la tabla 24.

Tabla 24

| | Catalizador regenerado | Catalizador usado |
|-----------|---------------------------|----------------------|
| Febrero | 0.07/0.07 | 4.5/4.5 |
| Marzo (1) | 0.06/0.06 | 5.6/5.2 |
| Marzo (2) | 0.06/0.04 | 5.7/5.6 |
| Abril (1) | 0.06/0.05 | 5.9/5.7 |
| Abril (2) | 0.06/0.06 | 4.6/4.6 |
| Mayo (1) | 0.05/0.04 | 5.4/5.1 |
| Mayo (2) | F/operacion | F/operacion |
| Junio (1) | 0.07/0.08 | 5.7/5.6 |
| Junio (2) | 0.04/0.05 | 6.5/4.5 |

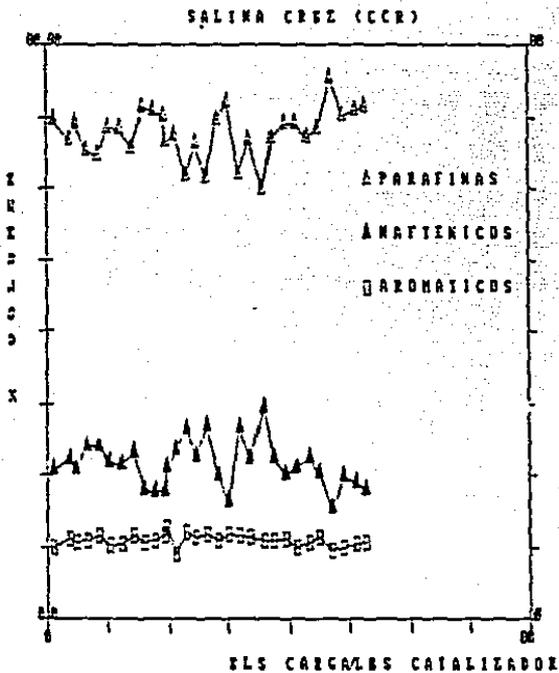


Figura 56A. Analisis PONA de la alimentacion a la planta de RC de la refineria de Salina Cruz, operacion tipo CCR.

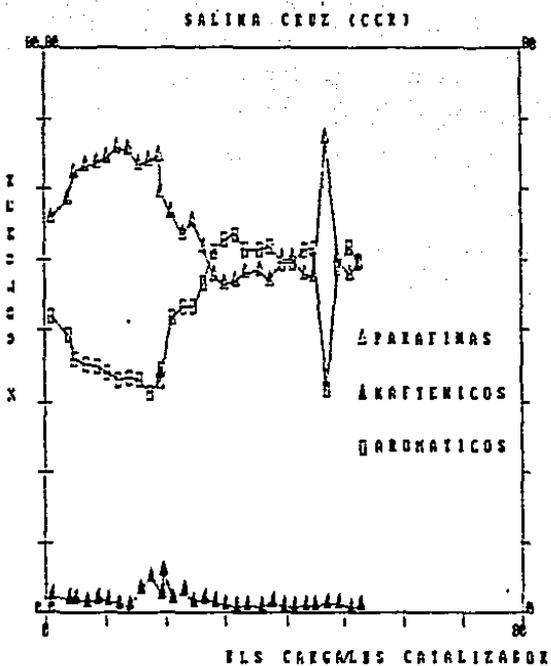


Figura 56B. Analisis PONA del reformado obtenido en la planta CCR de la refineria de Salina Cruz,

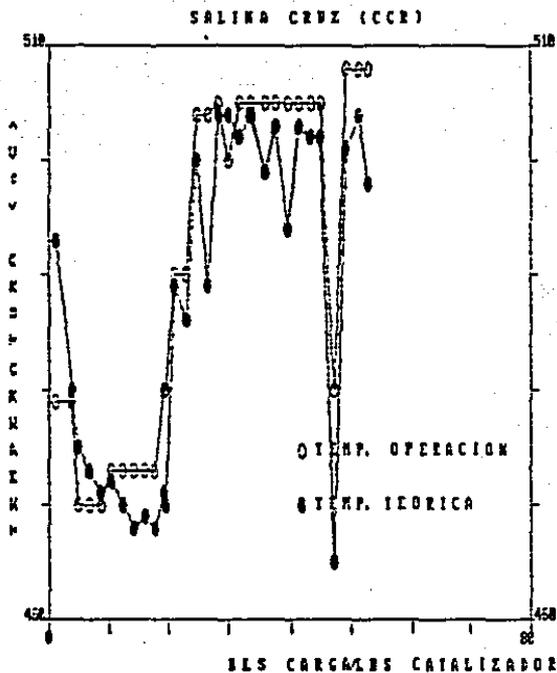


Figura 57. Comportamiento de la temperatura de operación con respecto a la temperatura teórica necesaria, unidad CCR de la refinería de Salina Cruz.

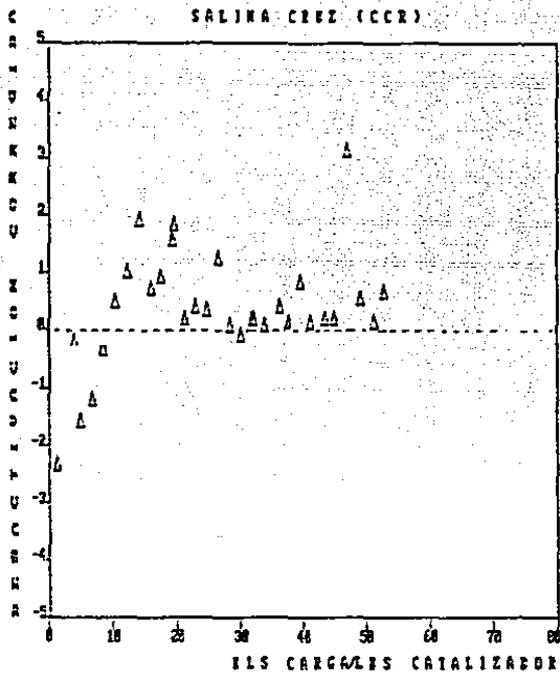


Figura 58. Curva promedio del comportamiento de la desactivación estandarizada del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃. (proceso de regeneración continuo).

De esta tabla se pueden apreciar dos cosas: 1) el porcentaje de carbon en el catalizador a regenerar es menor a la mitad del porcentaje de un catalizador que se regenera en una unidad semiregenerativa (el catalizador que se saca de Salamanca despues de la cuarta corrida tenia aproximadamente 15% de carbon), y 2) el catalizador regenerado retorna al proceso con un porcentaje minimo de carbon.

Vale la pena mencionar que el tiempo de residencia del catalizador en los reactores esta controlizado por el limite maximo de carbon para el cual esta diseado el regenerador: en el caso de Salina Cruz es de aproximadamente 4 x peso.

De lo anterior se puede concluir que:

a) El catalizador del proceso CCR de Salina Cruz al salir por el fondo del cuarto reactor ha procesado unos 2.8 lbs/lb y que su deposito de carbon es del orden del 40% del carbon depositado sobre un catalizador en un proceso semiregenerativo.

b) Se puede considerar que el catalizador globalmente se comporta como la media aritmetica entre el catalizador de entrada y el de salida.

c) Las variaciones en la calidad y en la cantidad de los productos seran menores a lo largo del ciclo de operacion, lo que no ocurre en los procesos semiregenerativos.

d) El catalizador, en lo referente a su perdida de actividad, sigue el comportamiento del modelo matematico obtenido para catalizadores (Pt-Sr)/Al₂O₃.

El siguiente problema a resolver es el de la evolucion que tiene el catalizador con respecto al rendimiento en producto reformado y a la produccion de H₂ a lo largo del ciclo de operacion.

Para esto, inicialmente se tuvo que buscar una forma por medio de la cual se determinara si los datos obtenidos en los centros de trabajo eran confiables o no, para lo cual se realizo el balance de materia de la unidad tomando como base los valores reportados. Si dicho balance no "cerraba" hasta con un 5% de error los datos eran desechados. Se anulo aproximadamente la mitad de la informacion que se tenia, solo unicamente en el caso de Salina Cruz, mas del 90% de esta informacion fue utilizada.

El modelo matematico relaciona tanto la produccion de H₂ como el rendimiento del producto reformado al 10 de este, por lo cual era necesario relacionar la desactivacion del proceso con este parametro.

La perdida en rendimiento de producto reformado y por ende en H₂ no se debe en si a la desactivacion del catalizador sino al aumento de la temperatura del proceso para mantener una calidad de producto uniforme. Como se sabe, la energia de activacion de las reacciones de desintegracion hace que estas sean favorecidas conforme se aumenta la temperatura. Por tal motivo, la mejor manera de relacionar la perdida de rendimiento liquido, para este caso, es considerando la diferencia de temperaturas en la corrida respectiva.

Para las tres refinerías se siguió el mismo procedimiento, esto es, calcular la producción de H₂ y el rendimiento en reformado con las condiciones de operación y las propiedades de la carga que se tuvieron a lo largo de toda la corrida. Considerando la actividad inicial del catalizador, los resultados obtenidos fueron comparados con los datos reales de operación, obteniéndose la diferencia. Esta diferencia se considera que se produce por el aumento de la hidrodésintegración producida a su vez por el incremento de la temperatura durante la corrida, por lo que se graficó el WAITD (desactivación puntual del catalizador en función de la temperatura) contra el incremento de C₅(+), entendiéndose por incremento de C₅(+) la diferencia del %vol de C₅(+) teórico menos el %vol del C₅(+) real.

Como se ve en la figura 59, hay una tendencia clara y similar tanto para el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ como para el catalizador Pt-Re/Al₂O₃. Si acaso se puede observar una mayor diferencia para el catalizador con renio al inicio de la corrida (WAITD=0) pero es muy difícil afirmarlo por lo que se va a considerar que el comportamiento de ambos catalizadores es similar en lo referente a la relación entre la desactivación y el rendimiento en producto reformado.

Este comportamiento se puede representar por la siguiente ecuación:

$$\text{Log}(\Delta C_5(+)+10) = 3.2901349E-3 * (\text{WAITD}+10) + 0.933700366 \quad (35)$$

Para la producción de H₂ se procedió de manera similar, la figura 60 muestra los puntos obtenidos y la línea promedio, la cual se encuentra representada por las siguientes dos ecuaciones:

$$\text{De WAITD}=0 \text{ a } 22 \quad \text{Log}(\Delta H_2+10) = 4.7531601E-3 * (\text{WAITD}+10) + 0.79164904 \quad (36)$$

$$\text{De WAITD}=22 \text{ a } 45 \quad \text{Log}(\Delta H_2+10) = 0.91732634 + 0.1445692 * \text{Log}(\text{WAITD}+10) \quad (37)$$

A) Igual que en el caso anterior es muy difícil precisar si el comportamiento de los catalizadores es diferente, pero en el caso de que así fuera, industrialmente es muy difícil detectarlo.

A partir del modelo matemático desarrollado en la sección anterior y de los resultados obtenidos sobre la desactivación se tiene todo el material necesario para realizar el balance económico de ambos procesos.

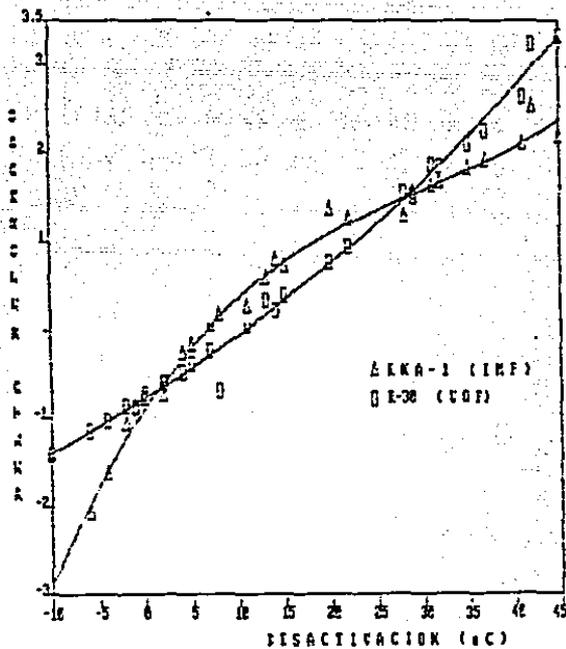


Figura 59. Perdida de producto reformado en funcion del incremento de - temperatura necesario para mantener una actividad constante en el catalizador de RC.

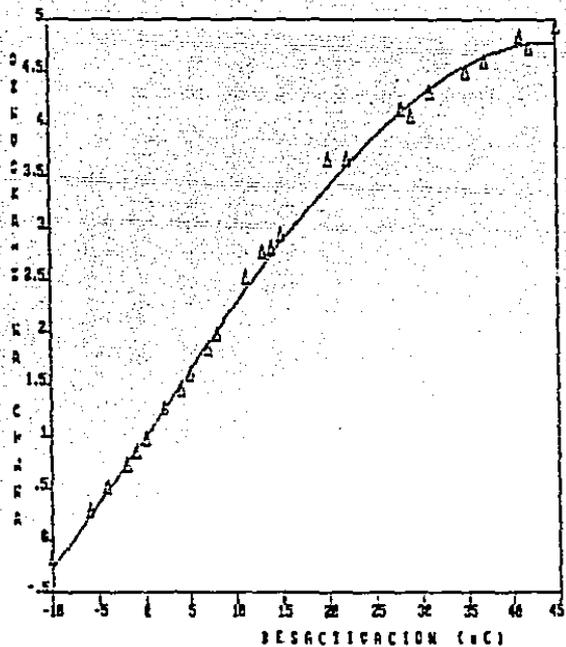


Figura 60. Perdida de produccion de hidrogeno (100%) en funcion del incremento de temperatura necesario para mantener una actividad constante en el catalizador de RC

4. ESTUDIO ECONOMICO.

Para realizar la evaluacion economica es necesario tomar en cuenta tres aspectos importantes: a) la inversion inicial; b) el costo de operacion; y c) los rendimientos. Estos tres puntos variaran dependiendo de cada centro de trabajo ya que el tamaño de los reactores es diferente en todas las unidades "Platforming" que existen en el sistema PEMEX. Por tal motivo, se tomo como base una refineria pero se puede considerar que las conclusiones seran validas para cualquiera de las tres unidades restantes.

Se tomo como punto de referencia la Refineria Miguel Hidalgo de Tula por su cercania a la capital de la Republica, lo que la convierte en un candidato fuerte para ser el siguiente proceso CCR de PEMEX, y por las necesidades cada vez mayores de gasolina de alto octano y sin TEP que reclama el Distrito Federal.

4.1. INVERSION INICIAL.

En la actualidad la planta de RC de la refineria de Tula tiene aproximadamente 220100 lbs de catalizador Pt-Re, el cual posee una densidad suelta de 0.700 g/cc y una densidad compacta de 0.721 g/cc (ver tabla 5). Si consideramos que el cargado de los reactores se hizo con maquina, podemos aceptar el uso de la densidad compacta en el calculo del volumen de los reactores, calculo que arroja un valor de $V=140 \text{ m}^3$.

El poner a operar una CCR nos obliga a adquirir un 30% mas del catalizador necesario para llenar los reactores, catalizador que estara dentro del sistema de regeneracion y en las lineas de transferencia. Los catalizadores comerciales de Pt-Sn tienen una densidad suelta de 0.510 g/cc y una densidad compacta de 0.541 g/cc. De acuerdo a lo discutido sobre el proceso CCR, tendremos en los reactores una cama movil de catalizador y por lo tanto esta masa nunca sera compacta por lo que se tomo como densidad del catalizador el valor de 0.510 g/cc.

Considerando las características de los catalizadores RNA-1 IMP (Pt-Re)/Al2O3 y R-32 UOP (Pt-Sn)/Al2O3 se puede obtener la tabla 25, donde se observa la inversion total inicial tanto para el proceso semiregenerativo como para el CCR. Por inversion inicial se considero el costo necesario para poner a operar la unidad, sea como proceso semiregenerativo o como CCR, partiendo de una planta tipo "Platforming" vacia (sin catalizador) y sin modulo de regeneracion.

4.2. COSTO DE OPERACION.

En el presente trabajo se tomaron como base de la evaluacion tres

productos de calidad diferente, esto es, gasolina reformada con índices de octano de 85, 90 y 95, estos valores fueron elegidos ya que entre ellos se encuentran las gasolinas que produce PENEX, ya sea para venta o para mezcla.

Si bien es cierto que con el proceso CCR existe la posibilidad de incrementar la capacidad de operación de las plantas esto no se tomó en cuenta ya que prácticamente ninguna de las unidades de RC del sistema trabajan a capacidad de diseño, sea por la falta de disponibilidad de materia prima o por las necesidades del "pool" de octano de las refinerías. Incluso en el caso estudiado, se tomó como carga de referencia la alimentación que tuvo la planta de Tula como promedio en la última corrida, esto es 27000 Bbl/día.

En ambos casos al llenar los reactores el estado del catalizador es el mismo, por lo que en el rejuvenecimiento (oxidación y reducción) no habrá diferencias notables en costos ni en procedimientos de operación. Considerando que el objetivo principal del presente trabajo es el de realizar un estudio comparativo entre ambos procesos esta parte de la operación no se considera en el balance.

Tabla 25

| | Semiregenerativo | CCR |
|---|------------------|----------|
| Vol. total reactores, m ³ | 140 | 140 |
| Tipo de catalizador | Pt-Re | Pt-Sn |
| Catalizador reactores, lbs | 220100 | 157300 |
| Catalizador para torre de regeneración, lbs | - | 47200 |
| Catalizador total necesario, lbs | 220100 | 204500 |
| Costo maquila catalizador, US\$/lb | 6.45 | 9.76 |
| Platino total necesario, lbs | 616.28 | 766.87 |
| Costo Pt total necesario, US\$ | 5400000 | 6710000 |
| Costo modulo de regeneración (700lbs/hr), US\$ | - | 5650000 |
| Costo total inicial, US\$ | 6819445 | 14151420 |
| Diferencia | - | 7331775 |

La primera diferencia que existe entre ambos procesos es que el catalizador con Re debe ser presulfurado, lo que no es necesario para el catalizador de Pt-Sn. El porcentaje de azufre sobre la superficie debe de ser de 0.86%, lo que representa 132.06 lbs de azufre, que es equivalente a 152.7Kg de Butilmercaptano para cada corrida iniciada.

Ya en operación normal existe, en el caso de la unidad CCR, equipo extra, que se utiliza para transportar el catalizador desactivado de los reactores a la torre de regeneración, para calentar el aire con que se regenera, para inyectar el cloro necesario y para

el transporte del regenerador a los reactores. A partir de los datos publicados por la Subgerencia de Planeacion Industrial (54) se obtuvieron una serie de factores con el objeto de evaluar en funcion del barril de carga-octano producto los requerimientos adicionales de servicios auxiliares al cambiar el sistema de regeneracion.

Durante la operacion normal del proceso CCR el consumo de nitrogeno crece considerablemente, ya que este gas se utiliza como gas de arrastre y purga del catalizador usado. En el caso de la refineria de Salina Cruz se pudo calcular un promedio de 12 lbs de catalizador transportadas y purgadas por kilogramo de N_2 consumido, lo que se puede considerar como valido en el caso de la refineria de Tula, ya que el control de consumo de N_2 se debe a la velocidad de fluidizacion del catalizador, que al ser el mismo, no tiene porque cambiar. En el caso del cloro añadido al sistema, se observa un comportamiento contrario, o sea que durante la operacion de la unidad CCR el consumo de dicloroetano se redujo a un 10% del consumido en el proceso tradicional. Esto se explica por el hecho de que en el CCR la adicion del promotor se hace en la torre de regeneracion en donde se puede tener un control total sobre el porcentaje de halogeno en el catalizador, y debido a que el tiempo de residencia de este en los reactores es corto no es necesario agregar solucion de Cl/H_2O en la carga a reaccion. En el caso de los procesos semiregenerativos es necesario intentar mantener el equilibrio Cl/H_2O sobre la superficie catalitica lo que se logra inyectando constantemente solucion de $C_2H_4Cl_2/H_2O$, la concentracion de dicha solucion variara en funcion del contenido de agua y cloro de la carga liquida y del gas de recirculacion.

Tomando de nueva cuenta los consumos de la unidad CCR de Salina Cruz y considerando que seria el mismo catalizador para la planta de Tula, la extrapolacion de los datos nos dice que se consumiran 10.4 lt/dia de dicloroetano para un proceso continuo en lugar de los casi 70 lt/dia que se consumen en la actualidad con el catalizador Ft-Re.

Posiblemente uno de los detalles que mas preocupan o atraen la atencion cuando se habla de un proceso de regeneracion continua es la atrision o el consumo de catalizador, ya que este tiene un precio elevado y se ve sujeto a impactos durante el transporte y a rozamientos durante su estacion en el reactor.

Tanto en el proceso tradicional como en el CCR el catalizador sufre atrision y en ambos procesos hay consumo de este, solo que cuando hablamos de una unidad como la de la refineria de Salina Cruz debemos aclarar que este tipo de procesos tienen un sistema de recuperacion de finos donde practicamente queda todo el catalizador que se rompe, lo que no existe en el proceso semiregenerativo en el cual una buena parte del polvo de catalizador se pierde ya que aqui no hay forma de recuperarlo.

En la unidad de Salina Cruz, despues de cinco meses de operacion, se habian agregado 410 Kg de catalizador nuevo al proceso; durante este mismo lapso se recuperaron 250 Kg de polvos y 145 Kg de

catalizador en buen estado, que se reintroduciria al proceso en la primera oportunidad. La perdida real de catalizador y Pt fue del 0.003% del catalizador regenerado por dia y el catalizador reemplazado fue un 0.051%. En el caso de la refineria de Tula estas perdidas crecerian en relacion a la velocidad de regeneracion por lo que el consumo calculado seria de 0.23 Kg/dia para perdida total y 3.9 Kg/dia para el catalizador recuperado como polvo.

Para los procesos semiregenerativos se tomaron como base los datos obtenidos en la refineria de Cadereyta donde, despues de tres regeneraciones (aproximadamente un año y seis meses de operacion), hubo que reponer 2.4% del catalizador (por medio de una aspiradora se habian recuperado 700 Kg de catalizador en polvo, lo que representa un 1.43%), lo cual llevado a la capacidad de la planta de RC de Tula, representan 3.0 Kg de catalizador/dia recuperado como polvo y 1.4 Kg/dia de perdida total.

Finalmente resta evaluar el costo de la regeneracion del catalizador (Pt-Re)/Al2O3. Para esto se tomaron como base los datos obtenidos en la refineria de Salina Cruz (55) cuando aun trabajaba como planta semiregenerativa.

La unidad tenia 70000 lbs de catalizador R-30 y se consumieron:

- 1) 2120 litros de dicloroetano.
- 2) 1740 Kg de NaOH.
- 3) 3150 m3 estandar de H2 electrolitico.
- 4) 7000 m3 estandar de N2.
- 5) 1240 Ton de vapor.
- 6) 34.56 KW.

Practicamente todos los consumos (excepto el vapor y la energia electrica) se encuentran relacionados a la carga de diseño, por lo que, para considerar el consumo en el caso de Tula, se tomara un factor que es el cociente entre la alimentacion de diseño de ambas plantas:

$$FCR=30000/20000=1.5$$

Un resumen de los consumos de ambos procesos para obtener una gasolina de 50 octanos se puede observar en la tabla 24, en la cual tambien se muestra el precio unitario de los productos consumidos.

4.3. RENDIMIENTOS.

En esta seccion se tratara de evaluar el rendimiento de ambos procesos no solo a la maxima actividad del catalizador sino a lo largo de la operacion, por lo que se hizo un calculo aproximado de la duracion de un ciclo para una unidad CCR. Segun el fabricante el catalizador Pt-Sn soporta sin ningun problema 50 regeneraciones tipo CCR (6% de carbon). Si consideramos que el regenerador tiene una capacidad de 700 lbs/hr y que la planta de Tula como unidad de

regeneracion continua necesita 204500 lbs de catalizador, sin dificultad podemos calcular la duracion del ciclo, el cual es de aproximadamente 1000 dias.

Logicamente esta duracion estara sujeta a las condiciones de operacion a las que el catalizador trabajara, ya que la perdida de area superficial durante la regeneracion esta en funcion de la temperatura en el catalizador y esta a su vez es funcion del porciento de carbon depositado.

Tabla 26

| Consumos (27000 Bls/d) | Semireg. | CCR | US\$/unidad |
|-------------------------------|----------|---------|-------------|
| Energia electrica, kWatt/hr | 412.2 | 567.9 | 0.033 |
| Combustible, MMBTU/hr | 178.8 | 195.6 | 0.043 |
| Agua de enfriamiento, Gls/min | 745.2 | 608.6 | 0.018 |
| Agua tratada, Mlbs/hr | 29.5 | 31.1 | 5.89 |
| Vapor generado, Mlbs/hr | 27.1 | 28.6 | 7.95 |
| Nitrogeno, Kg/corrida | 0.0 | 1563.E3 | 0.068 |
| Dicloroetano, Kg/dia | 27.9 | 13.4 | 0.108 |
| Catalizador en polvo, lbs/dia | 3.6 | 0.6 | 6.45/9.76 |
| Catalizador perdido, lbs/dia | 3.1 | 0.5 | 40.0/41.6 |
| Regeneracion "in-situ" | | | |
| Dicloroetano, Kg/reg | 3994 | | 0.108 |
| Hidroxido de sodio, Kg/reg | 2610 | | 0.242 |
| H2 electrolitico, m3/reg | 10177 | | 2.97 |
| Nitrogeno, Kg/reg | 12025 | | 0.068 |
| Vapor de media, Ton/reg | 1240 | | 9.95 |
| Corriente electrica, KW | 34.56 | | 0.033 |

El tiempo de evaluacion se fijo en 1000 dias, que seria la corrida de una unidad CCR. Para el calculo de rendimientos de reformado y producciones de hidrogeno se utilizo el modelo matematico desarrollado en la seccion 3.3 y las ecuaciones obtenidas durante la evaluacion de la desactivacion.

Los calculos se efectuaron en base a los datos que se observan en la tabla 27. La carga fue elegida de acuerdo a las caracteristicas de la nafta desulfurada alimentada durante la ultima corrida, las condiciones de operacion son las que se usan en la actualidad en la unidad. Si bien es cierto que en el proceso CCR se disminuye la relacion H2/HC y la presion, estas condiciones se fijan de acuerdo al comportamiento del regenerador, por lo que de momento no se puede tener un criterio para modificar en el calculo la relacion H2/HC y la presion. Es bueno, sin embargo, hacer notar que ambas se reduciran en la practica para tener el 5% de carbon sobre el catalizador despues de pasar este por los reactores, lo que repercutira en un mayor rendimiento y una mayor produccion de hidrogeno.

A manera de ejemplificación se detalla el cálculo para la gasolina reformada de 90 octanos.

Inicialmente se calcula la temperatura necesaria para alcanzar con un catalizador fresco este índice de octano, tanto para el catalizador Pt-Re como para el Pt-Sn. La máxima temperatura que se puede alcanzar razonablemente en un proceso de reformación catalítica es 510-515 °C, siendo esta última considerablemente alta, por lo que para el cálculo se fija en 510 °C. De las unidades visitadas solo Salamanca alcanzó temperaturas superiores de operación, y esto solamente en periodos muy cortos.

Tabla 27

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Características de la unidad | |
| Nr de reactores | 3 |
| Vol. de los reactores, m ³ | 140 |
| Peso catalizador (RNA-1), lbs | 220100 |
| Peso catalizador (R-32), lbs | 157300 |
| Distribución del catalizador, % peso | |
| Reactor 1 | 20 |
| Reactor 2 | 50 |
| Reactor 3 | 50 |
| Propiedades de la carga | |
| Composición, %vol | |
| Parafinas | 61 |
| Olefinas | 0 |
| Nafténicos | 27 |
| Aromáticos | 12 |
| Destilación ASTM, °C | |
| T1E | 65 |
| T10 | 93 |
| T50 | 120 |
| T90 | 157 |
| TFE | 202 |
| Gravedad esp. | 0.730 |
| Masa molecular | 120 |
| Características gas de recirculación | |
| Pureza, %mol | 73 |
| Mmol | 9.56 |
| Condiciones de operación | |
| Carga, Bis/día | 27000 |
| Presión, Kg/cm ² | 18 |
| Relación molar H ₂ /HC | 5.0 |

Al fijar la mayor temperatura de operación y calcular la

temperatura minima e inicial del ciclo, la maxima desactivacion posible queda definida (ver tabla 28). Posteriormente se calcula el WAITC con la ayuda de la subrutina de estandarizacion de la desactivacion con la cual se puede obtener la cantidad de Bts/lb a condiciones estandar que se pueden manejar, para que de nueva cuenta, con la ayuda de la subrutina, se obtengan los Bts/lb que se van a trabajar a las condiciones reales de operacion antes de alcanzar la desactivacion establecida

Tabla 28

Para gasolina reformada con $IO=90$

| Catalizador | Temp. minima (°C) | Temp. maxima (°C) | WAITD (°C) | WAITC (°C) | Bts/lb |
|---------------|----------------------|----------------------|---------------|---------------|--------|
| (Pt-Re)/Al2O3 | 476 | 510 | 34 | 8.00 | 60 |
| (Pt-Sn)/Al2O3 | 479 | 510 | 31 | 7.54 | 35 |

Para el proceso semiregenerativo, como se esta considerando que la unidad trabaja constantemente con 27000 Bts/día se obtiene la duracion real de la corrida en dias calendario. Utilizando el subprograma para el calculo de rendimientos con catalizador fresco y las ecuaciones 35, 36 y 37 se obtienen los rendimientos a lo largo de la corrida, los cuales se pueden graficar como se observa en las figuras 59 y 60.

Si consideramos que los dias calendario calculados para un proceso semiregenerativo con catalizador Pt-Sn son suficientes para depositar un 14% (o mas) de carbon sobre el catalizador, su media aritmetica, conservadoramente, nos puede situar en el punto donde tengamos un catalizador con un 6% de carbon. Esta suposicion se hace de esta manera (y no por relacion directa de porcentajes) para asegurarnos que en todo caso se tiene un catalizador mas carbonizado.

Teniendo el comportamiento del proceso, en lo que a rendimiento y produccion de H2 se refiere, podemos establecer cual va a ser el comportamiento general de una unidad CCR, ya que como se discutio anteriormente en forma global, el catalizador opera como si tuviera un 2% de carbon. Ademas, este comportamiento es practicamente uniforme solo al principio, cuando esta recién iniciada la corrida el catalizador se va a comportar como si fuera un catalizador nuevo. El resultado del calculo se puede observar en las figuras 61, 62 y 63 donde comparativamente se pueden apreciar los rendimientos de ambos procesos.

Se consideraron 15 dias para realizar la regeneracion del catalizador (Pt-Re)/Al2O3 y para la tercera regeneracion se consideran 45 dias, pues es recomendable, despues de tres regeneraciones, revisar niveles de catalizador e incluso sacarlo y cribarlo.

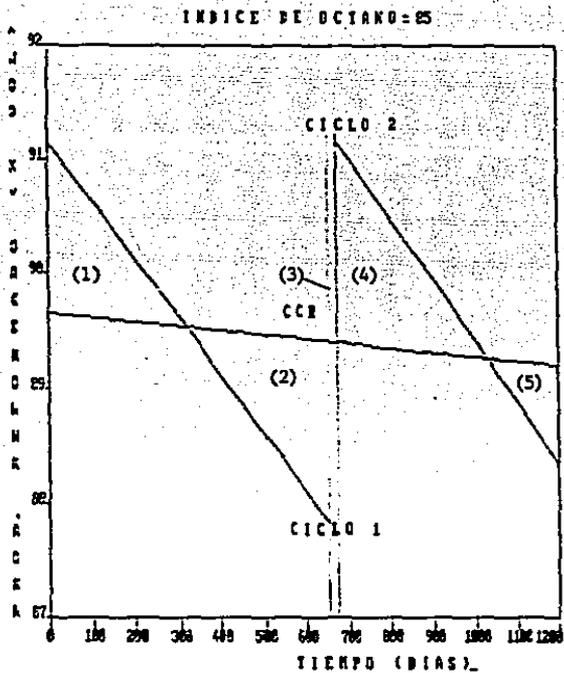


Figura 61A. Perdida comparativa de producto reformado con 85 octanos — entre un proceso semiregenerativo (ciclo 1 y ciclo 2) y un proceso de regeneración continua (CCR).

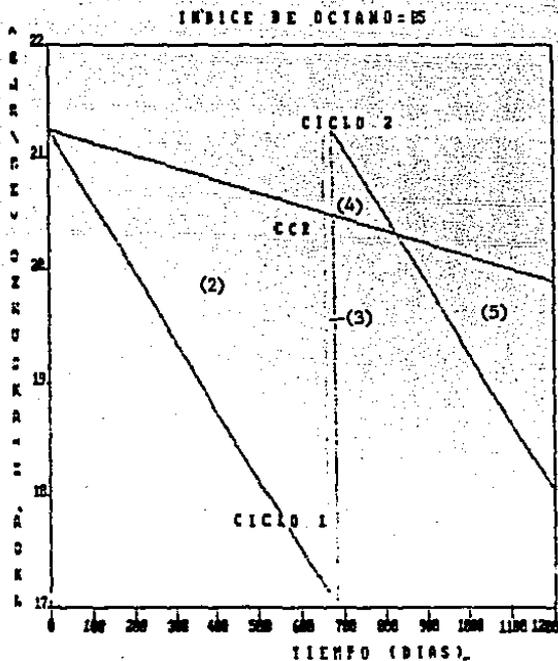


Figura 61B. Perdida comparativa de H_2 durante la operación de una unidad - semiregenerativa y una instalación de regeneración continua de RC para la obtención de un producto reformado con 85 octanos.

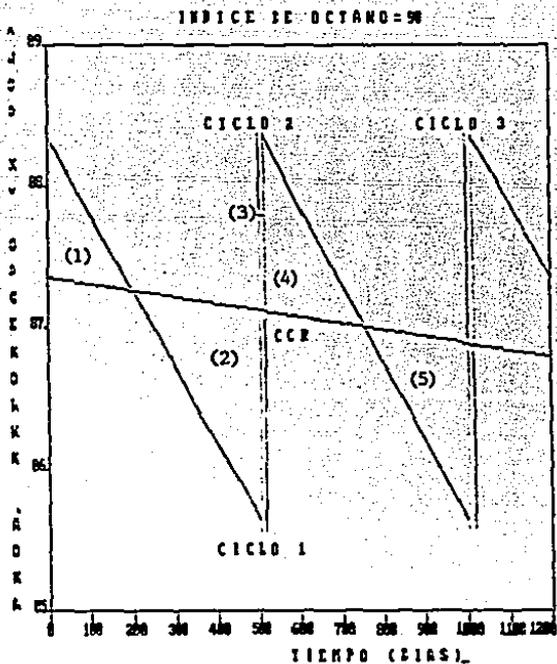


Figura 62A. Perdida comparativa de producto reformado con 90 octanos entre un proceso semiregenerativo y uno de regeneracion continua.

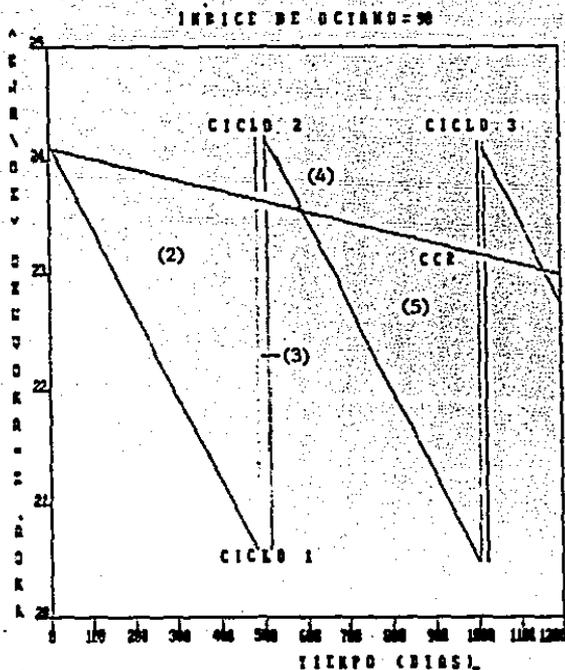


Figura 62B. Perdida comparativa de H₂ durante la operacion de una unidad semiregenerativa y una instalacion de regeneracion continua de RC, para la obtencion de un producto reformado con 90 octanos.

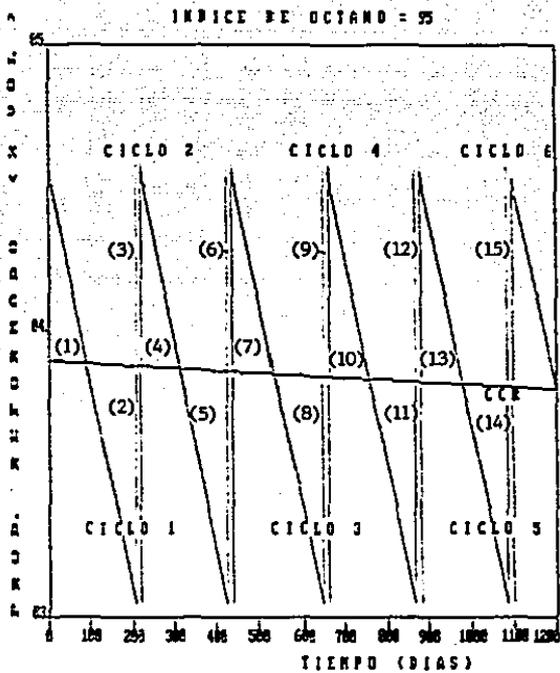


Figura 63A. Perdida comparativa de producto reformado con 95 octanos entre un proceso semiregenerativo y uno de regeneracion continua.

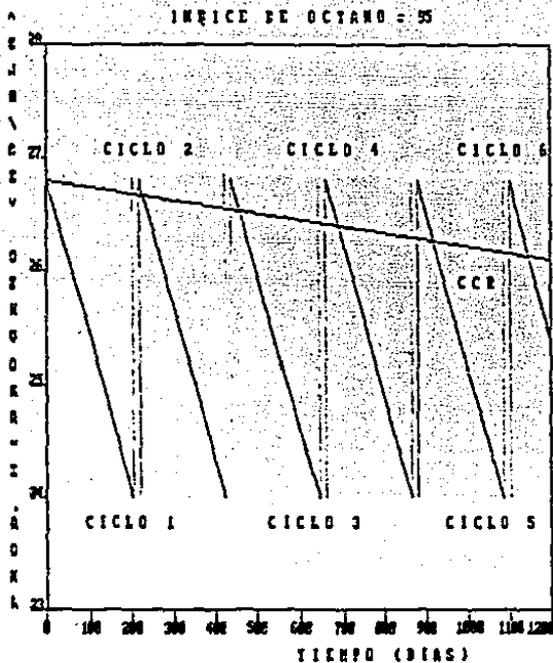


Figura 63B. Perdida comparativa de H₂ durante la operación de una unidad semiregenerativa y una instalación de regeneración continua de RC para la obtención de un producto reformado de 95 octanos.

4.4. BALANCE ECONOMICO GLOBAL.

A partir de las graficas 61, 62 y 63 se puede calcular la diferencia de producciones que existe entre ambos procesos. Como se

Tabla 29

Para IO=90

| Area numero | Diferencia en C5(+), %-dia | Diferencia en H2, m3-dia/31 carga |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | -100 | - |
| 2 | 217.5 | 787.5 |
| 3 | 1312.5 | 354.8 |
| 4 | -142.2 | -16.5 |
| 5 | 152.5 | 573.7 |
| Global | 1436.5 | 1699.5 |
| Precio, \$US/dia | 5236.0 | 4038.0 |

Para IO=85

| | | |
|------------------|--------|--------|
| 1 | -234.3 | - |
| 2 | 274.0 | 1168.0 |
| 3 | 1338.0 | 312.9 |
| 4 | -284.8 | -48.0 |
| 5 | - | 76.0 |
| Global | 1093.0 | 1508.8 |
| Precio, \$US/dia | 3541.3 | 3584.9 |

Para IO=95

| | | |
|------------------|---------|--------|
| 1 | -29.2 | - |
| 2 | 48.9 | 276.7 |
| 3 | 1258.5 | 400.0 |
| 4 | -29.2 | -0.25 |
| 5 | 46.7 | 241.4 |
| 6 | 1258.0 | 390.3 |
| 7 | -32.5 | -1.5 |
| 8 | 44.0 | 251.1 |
| 10 | -38.5 | -6.0 |
| 11 | 40.9 | 240.0 |
| 12 | 1257.7 | 394.5 |
| 13 | -32.5 | -10.5 |
| Global | 3792.7 | 2204.5 |
| Precio, \$US/dia | 15360.0 | 5237.9 |

Observa en la grafica de rendimiento de reformado, al principio el proceso semiregenerativo produce un volumen mayor de gasolina

reformada, a partir de los 200 días de operación esta tendencia se invierte y el proceso CCR produce mayor cantidad de producto líquido. Un cálculo global de la producción de H₂ y gasolina de alto octano está en la tabla 29.

Finalmente, en las tablas 30 y 31 se pueden observar los balances globales del estudio comparativo entre ambos sistemas de regeneración para las gasolinas consideradas en el estudio.

Tabla 30

Para IO=90

| | Semiregenerativo | CCR |
|-------------------------------|------------------|-----------|
| Inversión inicial, \$US | -6819645 | -14151420 |
| Diferencia, \$US/día | | -7331.7 |
| Consumos, \$US/día | | |
| Energía eléctrica | -326.4 | -460.1 |
| Combustible | -288.4 | -295.0 |
| Agua de enfriamiento | -321.9 | -242.9 |
| Agua tratada | -4174.4 | -4399.1 |
| Nitrogeno | 0.0 | -95.2 |
| Dicloroetano | -9.5 | -1.4 |
| Catalizador polvo | -42.6 | -75.2 |
| Catalizador perdido | -123.2 | -20.0 |
| Total consumos | -5286.7 | -5610.5 |
| Diferencia | | -323.8 |
| Regeneración "in-situ" | | |
| Precio, \$US/día | -44.45 | 0.0 |
| Rendimientos, \$US/día | | |
| Vapor generado | | |
| zona conveccion | 6390.6 | 6332.1 |
| Diferencia de C5(+) | 0.0 | 5236.0 |
| Diferencia de H ₂ | 0.0 | 4030.0 |
| Diferencia de LPG | 3236.0 | 0.0 |
| Total rendimientos | 9576.0 | 15700.0 |

Ganancia global por operación (rendimientos-consumos)=4289.3 \$US/día

Tabla 31

| | 85 | | 95 | |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | Semireg | CCR | Semireg | CCR |
| Indice de octano, RONC | | | | |
| Inversion inicial, MMSUS | -3.62 | -14.15 | -6.92 | -14.15 |
| Diferencia, MMSUS/dia | | -7.33 | | -7.33 |
| Consumos, \$US/dia | | | | |
| Energia electrica | -208.0 | -434.5 | -344.6 | -485.5 |
| Combustible | -272.5 | -279.3 | -304.5 | -312.1 |
| Agua de enfriamiento | -304.4 | -248.2 | -339.8 | -277.4 |
| Agua tratada | -3741.2 | -4153.9 | -4404.8 | -4641.7 |
| Nitrogeno | 0.0 | -95.2 | 0.0 | -95.2 |
| Dicloroetano | -9.5 | -1.4 | -9.5 | -1.4 |
| Catalizador polvo | -42.6 | -75.2 | -42.6 | -75.2 |
| Catalizador perdido | -123.2 | -20.8 | -123.2 | -20.8 |
| Total consumos | -5001.4 | -5308.5 | -5549.0 | -5909.3 |
| Diferencia | | -307.1 | | -348.3 |
| Regeneracion "in-situ" | | | | |
| Precio, \$US/dia | | -44.45 | | -44.45 |
| Rendimientos, \$US/dia | | | | |
| Vapor generado | | | | |
| zona conveccion | 6129.7 | 6453.6 | 6851.1 | 7211.4 |
| Diferencia de C5(+) | 0.0 | 3541.3 | 0.0 | 15360.0 |
| Diferencia de H2 | 0.0 | 3584.9 | 0.0 | 5237.9 |
| Diferencia de LPG | 1925.5 | 0.0 | 4200.0 | 0.0 |
| Total rendimientos | 8078.8 | 13272.8 | 10917.7 | 27469.1 |
| Diferencia global \$US/dia | | 5201.8 | | 16551.4 |

5. DISCUSION DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo se pueden discutir desde dos enfoques diferentes: el economico y el tecnico.

Por lo que respecta al estudio economico, se observa que en el caso de la unidad semiregenerativa se considera un catalizador Pt-Re/Al₂O₃, mientras que para la unidad CCR se tomo catalizador Pt-Sn/Al₂O₃, esto se debe a que cuando se compara un catalizador Pt-Re/Al₂O₃ con un Pt-Sn/Al₂O₃ en unidades semiregenerativas se observa una mayor estabilidad en el primero (ver figuras 54 y 55), por tal motivo sus ciclos de operacion son mas largos y es el catalizador que aumenta la rentabilidad de este tipo de unidades, en cambio la alta estabilidad que se observa en un catalizador con estaño al inicio de un ciclo de operacion, lo hace ideal para procesos CCR. Es por esta razon que el estudio economico se hizo comparando ambos procesos con el catalizador idoneo para cada uno de ellos.

Los resultados obtenidos en el estudio economico, llaman la atencion por la forma como crece la rentabilidad del proceso CCR con respecto a las unidades semiregenerativas al pasar de un reformado de 90 octanos a uno de 95 (ver tabla 29). Esto es el resultado directo de la falta de produccion que existe cuando un catalizador de un proceso no continuo se encuentra regenerandose, ya que conforme el producto reformado sube de calidad (mayor octanaje) la vida del catalizador se acorta.

La desactivacion relativa de un catalizador de RC crece en un 100% entre estos indices de octano, lo que puede representar que la duracion de un ciclo para obtener reformado de 95 octanos sea la mitad de una corrida con producto de 90 octanos. Una unidad en proceso de regeneracion no produce ni una ganancia, en cambio, si aumenta los precios de produccion y por ende disminuye la rentabilidad de la unidad. Al estar regenerandose el catalizador en una forma continua los tiempos "muertos" de produccion no existen y se puede absorber con cierta facilidad una inversion inicial superior.

Es cierto que la inversion inicial de un proceso CCR es muy elevada en el primer ciclo de operacion, pero sera mucho menor en los siguientes ciclos, ya que tanto el modulo de regeneracion como el platino del catalizador no tendran que ser adquiridos nuevamente.

Vale la pena subrayar que el proceso CCR trabaja en optimas condiciones cuando en el catalizador a regenerar hay aproximadamente un 4% de carbon, por lo que por prueba y error se buscan las condiciones optimas para tener este porcentaje, en general, es la presion parcial del hidrogeno la que se modifica (presion del sistema y relacion H₂/HC) o mejor dicho, la que se reduce, con lo que se acelera la formacion de carbon, pero se reduce la hidrodeseintegracion, se incrementa la produccion de aromaticos y por lo tanto se mejora el IO, lo que en otras palabras quiere decir: mayor produccion de H₂ y

mayor rendimiento en reformado.

En el calculo del presente trabajo se utilizaron las mismas condiciones de operacion para los dos procesos debido a que no se tiene una base firme para fijar las condiciones de operacion de la unidad CCR, por lo que se puede afirmar que los rendimientos en gasolina reformada y la produccion de H₂ calculados en el caso del proceso continuo son resultados conservadores, lo que nos hace suponer que en realidad la diferencia de rentabilidad entre ambos procesos es mayor.

Los resultados arrojados al resolver el modelo cinetico de Smith nos obligan a hacer una serie de reflexiones en lo que respecta a la validez de este modelo.

En lo referente a los catalizadores monometalicos se puede observar que la reproductibilidad del modelo es muy buena, puesto que predice con bastante exactitud la composicion de la mezcla resultante. La desproporcion de la que habla Smith por el hecho de considerar la carga como una mezcla de hidrocarburos con el mismo numero de atomos de carbon en la molecula, se puede observar en el % volumen de los pentanos en el reformado, esto se debe a que, al considerar un solo compuesto tipo se desprecia la influencia que la masa molecular tiene en reacciones del tipo de la desmetanacion. Ahora bien, globalmente esto es practicamente despreciable ya que la suma del porciento de parafinas totales coincide con el de la unidad comercial, si ademas consideramos que industrialmente las secciones de estabilizacion se modifican de acuerdo a las necesidades de la mezcla comercial, podemos decir que el modelo cinetico de Smith es ideal para unidades comerciales con catalizador monometalico.

Quando se comparan los resultados del modelo con los obtenidos con catalizadores bimetalicos la situacion cambia, en el caso del catalizador Pt-Sn (ver tabla 17) se puede observar lo siguiente:

- 1) La caida de temperatura a lo largo de los reactores es mucho mayor (un 30%) en la unidad industrial que lo predicho.
- 2) En la produccion de H₂ y en el IO del reformado la desviacion es del orden de 47% y 14% respectivamente, siendo mayor el valor real que el calculado.
- 3) Practicamente, el porcentaje de parafinas en la carga y en el reformado segun Smith es el mismo lo que en realidad no sucede.
- 4) En el caso del rendimiento en producto reformado existe una ligera tendencia a que los valores calculados por el modelo cinetico sean mayores.

La complejidad del sistema de reacciones que ocurren en la RC hace dificil evaluar por separado las observaciones anteriores, si analizamos en conjunto el comportamiento del catalizador industrial se puede pensar que la reaccion de deshidrogenacion es la "culpable" de la desviacion existente. Si consideramos que esta reaccion es muy rapida y alcanza el equilibrio termodinamico, no es la velocidad de reaccion la que se ve afectada, sino la disponibilidad de reactivos

(naftenos), en otras palabras la produccion global de naftenos de las otras tres reacciones es baja.

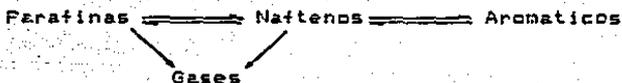


Figura 64. Modelo de Smith esquematizado

El hecho de que la concentracion de parafinas se mantenga constante y que el rendimiento en producto liquido sea ligeramente mayor para el modelo Smith nos hace pensar que una mayor cantidad de parafinas que las que considera el modelo, pasan a naftenicos, en otras palabras que las parafinas que se desintegran son menos en un catalizador del tipo Pt-Sn que aquellas que se rompen en una unidad con catalizador monometalico.

Cuando se realiza la comparacion con el catalizador Pt-Re (ver tabla 13) se observa:

- 1) Una buena concordancia en lo que respecta al rendimiento en gasolina reformada.
- 2) Una aceptable aproximacion para el delta T total, el valor calculado es superior al obtenido industrialmente.
- 3) Al igual que en el caso anterior las parafinas obtenidas en el proceso industrial son menos que las calculadas, en el caso de los aromaticos la situacion se invierte.
- 4) El IO predicho es mucho menor que el obtenido industrialmente (8 octanos).

Basicamente se puede observar que "faltan" aromaticos e indice de octano en los valores calculados por el modelo, por lo tanto "faltan" deshidrogenacion de naftenicos. Es una lastima que en este caso no se disponga de las producciones de hidrogeno de la planta de la refineria de Tula, ni una mayor informacion del numero de carbonos de los anillos naftenicos, ya que esto nos daria una mayor claridad sobre el comportamiento del catalizador. Ahora bien, si consideramos que por cada mol de aromatico formado se producen tres moles de H₂, no es aventurado suponer que la produccion de H₂ es mayor en el caso del catalizador bimetalico, lo que nos hace pensar que al igual que en el caso del catalizador Pt-Sn, las parafinas se transforman con mayor velocidad en naftenicos que en el caso de un catalizador Pt/Al₂O₃.

Finalmente debemos comentar el hecho de que con este tipo de catalizador el delta T global calculado es bastante aproximado con el obtenido industrialmente, lo que no sucede con el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃, si consideramos que en identicas condiciones de operacion y de carga el catalizador con Re da un mayor octanaje que su similar

con Sn, se puede pensar que las reacciones de alquilacion de aromaticos y de isomerizacion de los alquilociclopentanos a alquilociclohexanos son "mas" importantes, ambas reacciones son ligeramente exotermicas y aumentan el octano del producto, y ambas reacciones no son consideradas por el modelo cinetico de Smith.

Finalmente al observar la tabla No 19, en la cual se comparan los resultados del modelo cinetico con los de una unidad CCR, se aprecia que solo en lo referente al indice de octano hay buena concordancia, en lo demas no hay ni la mas remota aproximacion, es claro que a esta temperatura (505 °C) la velocidad de hidrodeseintegracion en el modelo de Smith es muy zita.

Por su misma naturaleza, el modelo estadistico nos ofrece una cantidad de resultados menor (%CS(+), H₂ producido y octano del reformado) pero que son suficientes para evaluar el comportamiento de una unidad industrial.

Es interesante observar los resultados obtenidos con el modelo estadistico que se reportan en las tablas 21, 22 y 23. Tanto para el catalizador Pt-Re/Al₂O₃ como para el Pt-Sn/Al₂O₃ en procesos semiregenerativos (tabla 21 y 22) se observa una muy buena concordancia entre los resultados calculados y los obtenidos en la unidad industrial, tambien es cierto, que conforme se aumenta el IO requerido aumenta ligeramente la desviacion del modelo en lo que respecta a la produccion de H₂ (ver resultados para IO=98), pero esta no llega a ser mayor a un 7%. Es probable que el comportamiento del modelo estadistico se deba a que en general la experiencia industrial de los procesos de RC semiregenerativos para obtener gasolina de alto octano se desarrolla entre 90-95 octanos y por lo tanto la retroalimentacion de datos a mayores octanos es mas pobre y el modelo mas inexacto, aunque es evidente que la desviacion no es importante.

Para el caso del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ en procesos CCR (tabla 23), se observa que el valor del IO predicho, es el que industrialmente se obtiene y que el rendimiento de reformado calculado es bastante aproximado con el real. La desviacion mayor se observa en la produccion de H₂, en donde la desviacion es del orden del 7%.

Tanto para el catalizador Pt-Sn como para el Pt-Re en procesos semiregenerativos la desviacion es menor al 3%; si consideramos la exactitud de los medidores industriales esta es una desviacion despreciable, e incluso el 7% obtenido en el proceso CCR no se puede considerarse como una mala aproximacion.

Comparando los resultados obtenidos con ambos modelos se observa con facilidad porque se eligio el modelo matematico estadistico para realizar el estudio economico.

Los resultados obtenidos durante el estudio de la desactivacion nos muestran la complejidad de las reacciones de carbonizacion que ocurren sobre la superficie catalitica. Reacciones que se ven afectadas tanto por las condiciones de operacion como por la calidad

de la alimentacion y del producto obtenido, esto se puede ver con claridad cuando la desactivacion de cada una de las corridas de la refineria de Salamanca se sobreponen (figura 51), no se observa una tendencia clara, esto se debe a que: el producto obtenido era de diferente octanaje, la composicion de la carga era distinta y algunas condiciones de operacion se tuvieron que modificar, no solo en cada uno de los ciclos de operacion, sino incluso a lo largo de cada ciclo.

Debido a esto fue necesario buscar una manera de estandarizar la desactivacion, ya que de otra forma la comparacion del comportamiento del catalizador a lo largo de un ciclo o de varios ciclos de operacion no seria real y menos seria posible comparar el comportamiento de dos catalizadores diferentes.

Despues de realizar la correccion se observa una tendencia clara en cuatro de los seis ciclos de operacion considerados y que ademas son los ciclos mas largos.

Tanto la corrida No 1 como la corrida No 6 muestran una desactivacion anormal para un proceso semiregenerativo, comportamiento que se puede explicar por un nivel inadecuado en la funcion acida del catalizador; lo que provoca un incremento anormal en la velocidad de carbonizacion. El estudio de este problema sale de los alcances del presente trabajo y por lo tanto se desecharon estos dos ciclos de operacion y se trabajo con aquellas corridas cuyo catalizador, aparentemente, tenia un buen equilibrio de sus funciones cataliticas.

En el caso del catalizador Pt-Re/Al₂O₃ la curva concuerda con las conclusiones de C.A. Guerini, N.S. Figoli y J.M. Parera (56) en el sentido de que el carbon se deposita inicialmente sobre el metal alcanzando un valor estacionario y que sobre el soporte se deposita continuamente durante toda la corrida, esto lo concluyen de entre otras cosas por la forma que tiene la curva de desactivacion para este tipo de catalizador (figura 55); al principio la desactivacion es violenta, para que posteriormente, practicamente sea constante y volverse a "disparar" al final de la corrida.

Para el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ se observa una curva de desactivacion diferente (figura 54) lo que nos invita a pensar que el mecanismo de carbonizacion es otro y que por lo tanto el efecto del estaño sobre el platino es diferente al que produce el renio. Lo palpable es que, inicialmente, el estaño retarda sensiblemente la desactivacion del catalizador y que a pesar de multiples regeneraciones este efecto se mantiene, lo que lo hace ideal para los procesos tipo CCR.

6. CONCLUSIONES.

- El modelo original de Smith no reproduce el proceso de RC con catalizadores bimetalicos, los resultados obtenidos señalan claramente que las velocidades de reaccion se modifican cuando se agrega un segundo metal al catalizador.

- El modelo estadístico desarrollado en el presente trabajo puede ser utilizado para simular el proceso de RC con catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ o Pt-Re/Al₂O₃ tanto en unidades semiregenerativas como en las tipo CCR; si acaso en estas ultimas habrá que hacer pequeños ajustes en lo referente a la producción de H₂.

- En el caso de una unidad semiregenerativa el catalizador Pt-Re/Al₂O₃ ofrece mayor estabilidad que el catalizador con estaño, lo que nos asegura ciclos de operación mas largos y por lo tanto mas rentables. Por lo que en este tipo de unidades no se debe utilizar catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

- Un sensible exceso de cloro en el catalizador produce una aceleración en su velocidad de desactivación.

- Durante los primeros 7 ciclos de operación en las unidades semiregenerativas la duración de la corrida no está determinada por la pérdida del área superficial del catalizador.

- Una ventaja técnica importante del proceso CCR es el hecho de que se puede tener un control casi total sobre el cloro depositado en el catalizador lo que nos asegura una relación de los centros metal/ácido óptima.

- El hecho de que el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ no necesite presulfuración nos permite reducir el peligro de corrosión en el sistema.

- Otra ventaja técnica importante del proceso CCR es que no se utiliza NaOH en ningún momento, lo que elimina un peligro latente de envenenamiento permanente del catalizador (en los procesos semiregenerativos durante la regeneración del catalizador se usa solución de NaOH para proteger el equipo contra a corrosión).

- Las pérdidas de catalizador en US Dis/día en las unidades CCR son menores que las que ocurren en las unidades semiregenerativas, siempre y cuando el sistema de recuperación de finos opere correctamente.

- Conforme crece el IO del reformado requerido, las unidades CCR son económicamente mas ventajosas, parece ser que un producto de 98 octanos es ya mas atractivo obtenerlo con CCR.

- A partir del estudio técnico-económico resulta que la CCR es superior al proceso semiregenerativo tradicional y que por lo tanto

las unidades de RC de PEMEX con reactores sobrepuestos deben ser convertidas a unidades CCR para obtener gasolina reformada de cuando menos 90 octanos.

7. BIBLIOGRAFIA.

1. Pierre Wuthier.
El petroleo, refino y tratamiento quimico.
Editorial CECSA, S.A., 1971.
2. Răzeev-Ionescu.
Reformarea Catalitica.
Editura Tehnica, 1967.
3. Braun, A. D. and colaborators.
UDP Process Division.
UDP Platforming Process, dic., 1977.
4. Germain J. E.
Conversion catalitica de hidrocarburos.
Ed. Trillas, 1968
5. Gates, Katzer and Schuit.
Chemistry of catalitic processes.
Mc. Graw Hill, 1979.
6. Oblad A., Messenger J. and Brown N.
Industrial and engineering chemistry.
Vol. 39, pag. 1462, 1947.
7. Hansel V., Linn C. B., Ipatief V. N.
Paper presented before the shreveport section of the
American Chemical Society.
December, 1948.
8. Ciapetta F. G. and Hunter H.
Industrial and engineering chemistry.
Vol. 45, pag. 147, 1953.
9. Myers C. G., Lang W. H. and Weisz P. B.
Industrial and engineering chemistry.
Vol. 53, pag. 299, 1961.
10. Suciu Gh. C.
Progrese in procesele de prelucrare a hidrocarburilor.
Ed. Tehnica, 1977.
11. Subdireccion de Transformacion Industrial.
Gerencia de Operacion de Refinerias (FEMEX).
Manual de Reformacion de Naftas.
Editorial INP, 1985.
12. Kugelman, A. M.
Hydrocarbon processing.
Pag. 95, enero 1974.

13. Suciu Gh. C.
Progrese in prelucrarea hidrocarburilor.
Ed. Tehnica, 1984.
14. Graziani and Ramage.
Cinetica y catalisis en procesos de tratamiento de petroleo.
Review papers (10o Congreso Mundial del Petroleo), 1979.
15. Proskuriakov V. A. y Drabkin A. E.
Quimica del petroleo y del gas.
Ed. MIR. Moscu, 1984..
16. Verner R. E.
Chemical engineering
Vol. 62, No 7, pag. 175, 1955.
17. Hughes E. C. and co.
Ind. engineering chemistry.
Vol. 44, pag. 572, 1952.
18. Refining Process Handbook.
Hydrocarbon processing.
No 9, pag. 166, september 1980.
19. Tunescu R.C. si Suciu Gh. C.
Ingineria prelucrarii hidrocarburilor, Vol. 2.
Ed. Tehnica, 1984.
20. Refining Process Handbook.
Hydrocarbon processing.
No 9, pag. 146, september 1984.
21. Refining Process Handbook.
Hydrocarbon processing.
No 9, pag. 100, september 1986.
22. Hughes T. R., Jacobson R. L., Gibson K. R., Schornack L. G. and
McCabe J. R.
Hydrocarbon processing.
No 5, pag. 75, mai 1976.
23. Sutton E. A., Greenwood A. R., Adam F. H.
Oil and gas journal.
Vol. 70, No 21, pag. 52, mai 1972.
24. Jenkins J. H. and Stephens T. W.
Hydrocarbon processing.
Vol. 59, No 11, pag 163, nov. 1980.
25. * * * * *
Instituto Mexicano del Petroleo.
Pag. 21, abril 1985.

26. Peri J.
Journal physics chem.
Vol. 69, pag. 211, 1965.
27. Popescu A. și Angelescu E.
Procese catalitice în chimia hidrocarburilor.
Ed. Didactica și Pedagogica, 1976.
28. Tsang C. M., Butt J. B. and Sachtler W. M. H.
Symposium on advances in naphta reforming.
New Orleans Meeting, august, 30 to september, 4, 1987.
29. Anderson J. R. and Eoudart M.
Catalysis science and technology.
Springer, verlang, New York, 1981.
30. Sinfelt J. H.
Bimetalic catalysis. Discoveries, concepts and applications.
John Wiley and Sons, 1969.
31. Peer R. L., Weiszmann J. A. and Bennett R. W.
UOP technology conference.
Platforming: Its flexibility meets today's changing requirements.
September 1985.
32. Mc Nicol B. D.
The reducibility of Re on gama-alumina and
Pt-Re on gama-alumina catalysts.
Journal catalysts.
Vol. 46, pag. 438, 1977.
33. Freel J.
Journal catalysts.
Vol. 25, pag. 149, 1972.
34. Goodman W. and Co.
Chemical engineering.
Pag. 17, february, 3, 1984.
35. Maldonado C. y Gastelum R.
Seminario de reformacion catalitica.
Tula, Hidalgo, 1979.
36. Ionescu C. Rodriguez Otal L. M.
Studiul comparativ despre cocsarea catalizatorilor de
reformarea catalitica.
Tesis de Postgrado.
IPG-Ploiesti, 1981.
37. UOP Process Division.
CCR-Platforming training manual.
CCR-Platforming process.
october, 1979.

38. Instituto Mexicano del Petroleo.
Pruebas de actividad de catalizadores a escala laboratorio.
Seminario de reformacion catalitica en la
Refineria Miguel Hidalgo, Tula, Hgo.
40. Wei J. and Prater C. D.
Adv. catal.
Vol. 13, pag. 203, 1962.
41. Tyson C. W., Gronowski J. E. and Nicholson W. E.
Petrol refining.
Vol. 33, No 5, pag. 163, 1954.
42. Heinemann H. and Hattman. J. B.
Industrial engineering chemistry.
No 4, pag. 735, 1955.
43. Forrester J. H., Conn A. L. and Malloy J. B.
Petrol refining.
Vol. 33, No 4, pag. 153, 1955.
44. Kmak W. S.
Junta Nacional de la AIChE.
Houston, Tex., 1977.
45. Smith R. B.
Chemical engineering progress.
Vol. 55, No 4, pag. 74, 1959.
46. Lute R. Olivera A. y Schutz F.
Metodos numericos.
Ed. Limusa, 1976.
47. Carberry J. James.
Chemical and catalytic reaction engineering.
Mc Graw Hill, 1976.
48. Kellist T. F.
Reaction kinetics and mathematical models.
UDF Co.
49. Bravo Medina M. y Carrillo Villa M.
Revista del Instituto Mexicano del Petroleo.
Vol. XVIII, No 1, enero 1984.
50. Engelhard Industries Division.
Catalytic reforming and hydrodesulfurization.
Engelhard Co., New Jersey, USA.
51. Montgomery E. J. and C.
Detailed analysis of experimental data.
John Wiley and Sons, 1977.

52. Ramirez S., Schack, F. and Bermudez O.
Estudio comparativo tecnico-economico de los procesos de
reformacion semiregenerativa y regeneracion continua
del catalizador.
Actas XI Simposio Iberoamericano de catalisis
Vol. III, pag. 749, junio 1988.
53. Lester F. Smith Jr.
UOP Process Division, UOP Inc.
Continuous Platforming.
54. Petroleos Mexicanos.
Subgerencia de Planeacion Industrial de Refinerias.
Mayo, 1988.
55. Rodriguez Otal L. M.
Reporte a la Gerencia de Operacion de Refinerias sobre la
reparacion y regeneracion de la planta de RC de Salina Cruz, Oax.
Julio, 1986.
56. Querini C. A., Figoli N. S. y Parera J. M.
Sitios activos en catalizadores bifuncionales.
Actas del XI Simposium Iberoamericano de Catalisis
Vol. I, pag. 329, junio 1988.
57. Memorias del primer seminario de reformacion catalitica.
Ref. 19 de marzo.
Julio, 1985.