

105

224



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES
PARA REFORMACION DE NAFTA.S."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MARIA DEL CARMEN SILVA AGUIRRE



FACULTAD DE
QUIMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D.F. 1991



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCION

Debido a la fuerte demanda en la industria petroquímica de productos aromáticos tales como Benceno, Tolueno y Xilenos, se ha incrementado el interés sobre el desarrollo e investigación de plantas petroquímicas para producir los compuestos antes mencionados y así satisfacer la demanda.

Hace ya varios años las plantas reformadoras para la producción de gasolinas y aromáticos eran de baja capacidad con dos o tres reactores y catalizadores monometálicos; a finales de los sesentas, surgieron los catalizadores bimetalicos revolucionando todo el proceso de Reformación, ya que se pudo incrementar la severidad de la operación, incrementar los rendimientos del producto (ya sean gasolinas de alto octano o aromáticos, dependiendo de la planta) y dando pie al desarrollo de plantas con regeneración continua del catalizador.

Para lograr todo lo antes mencionado fue necesario tener un conocimiento de las variables que afectan el proceso de Reformación como son la temperatura, presión parcial del hidrógeno, espacio velocidad, características de la carga, etc.

El principal objetivo de la presente tesis es el de analizar el efecto de las variables de operación sobre el proceso, así como evaluar el comportamiento de los catalizadores, y para tal fin ésta se ha dividido en las siguientes secciones:

Capítulo II. Generalidades. Aspectos básicos y descripción del proceso.

Capítulo III. Sistema reaccionante y Mecanismo de reacción

Capítulo IV. Determinación de rendimientos y comportamiento del catalizador.

Capítulo V. Modelos matemáticos y Análisis de resultados.

Capítulo VI. Conclusiones.

Bibliografía.

CAPITULO II

GENERALIDADES

1.-Aspectos básicos.

El propósito fundamental de los procesos de reformación de naftas (gasolinas) es, básicamente, el de incrementar el índice de octano (RON) de la carga, típicamente con un RON de 50-55, a 100 de RON en el producto reformado. Para lograr este objetivo, la alimentación a las plantas consiste de una mezcla de hidrocarburos que incluyen básicamente 65% de parafinas, 25% de nafténicos y el restante 10% de aromáticos. La reformación de esta carga consiste en transformar las parafinas lineales a isoparafinas, éstas a nafténicos y finalmente éstos a aromáticos. Al llevarse a cabo esta transformación se produce un incremento neto en el número de octano del producto.

Si se toma en cuenta que en el proceso de reformación es posible obtener una gran cantidad de compuestos aromáticos, resulta evidente que si se selecciona el tipo de carga que se usa, por ejemplo limitándola a que contenga únicamente hidrocarburos en el rango de C6 a C8, es de esperarse que la producción de la planta sea selectiva hacia la formación de Benceno, Tolueno y Xilenos; cuando una reformadora de gasolinas se opera bajo las condiciones mencionadas, se dice que es una reformadora BTX.

Para llevar a cabo las transformaciones señaladas deben ocurrir los siguientes tipos de reacciones:

- Isomerización de parafinas; para producir isoparafinas (A)
- Deshidrociclización de parafinas e isoparafinas para producir nafténicos (B)
- Deshidrogenación de nafténicos, para producir aromáticos (C)

En términos generales, para que las reacciones (A) y (B) se lleven a cabo, se requiere un medio ácido que favorezca la formación de iones carbonio, mientras que la última requiere de un metal que favorezca la deshidrogenación. De acuerdo a este razonamiento, los catalizadores que se emplean para que estas reacciones se lleven a cabo deberán tener ambas características (centros ácidos y metales) o en su defecto usar dos catalizadores, lo cual no sería recomendable. Lo anterior ha llevado al desarrollo de los catalizadores llamados "bifuncionales" en los cuales se aprovecha el soporte del metal para que contenga los centros ácidos. Para el tipo de sistema reaccionante que aquí se analiza el metal que generalmente se emplea es el platino (Pt), aunque pudiera emplearse renio, germanio o iridio soportado sobre alúmina (Al₂O₃), impregnada con cloro el cual en presencia de agua genera los centros ácidos requeridos.

Adicionalmente a las reacciones descritas, ocurren inevitablemente otro tipo de reacciones, no necesariamente deseables como son:

- Polimerización de parafinas, que generan compuestos pesados (C₉ y mas pesados) (D)
- Alquilación y desalquilación, con formación de aromáticos pesados (C₉ y mas pesados) (E)

- Desintegración térmica, que produce generalmente compuestos ligeros (C4 y mas ligeros) (F)

De estas tres reacciones las dos primeras se llevan a cabo en los centros ácidos del catalizador, mientras que la última se ve favorecida por altas temperaturas y bajas presiones.

Antes de entrar a describir los mecanismos mediante los cuales se llevan a cabo las reacciones antes mencionadas, es conveniente tener presente el hecho de que la conversión y la selectividad de la carga en el sistema depende de los siguientes factores:

- Naturaleza del catalizador
- Composición de la carga y
- Condiciones de operación (P, T, espacio velocidad, etc)

Ya que el propósito del sistema que aquí se analiza es el de producir benceno, tolueno y xilenos, que tienen índices de octano alto (del orden de 100) y no necesariamente una gasolina de alto octano, en la tabla I (5), se presentan datos del índice de octano (RON) y volumen específico para varios de los hidrocarburos que se considera intervienen en un sistema tan complejo como el que aquí se analiza.

Tabla I

Compuesto	Formula	RON Número Octano	Volumen Especifico Ft ³ /Lb mol
n-hexano	C6H14	24.8	2.07
2metil pentano		73.4	2.09
3metil pentano		74.5	2.06
2,2dimetil butano		91.8	2.10
2,3dimetil butano		104.3	2.07
n-heptano	C7H16	0	2.33
2metil hexano		42.4	2.35
3metil hexano		52	2.32
2,2dimetil pentano		92.8	2.36
2,4dimetil pentano		83.1	2.37
2,2,3trimetil butano		112.1	2.31
n-octano	C8H18	0	2.60
2metil heptano		21.7	2.60
4metil heptano		26.7	2.58
3etil hexano		35.5	2.55
2,2dimetil hexano		72.5	2.61
2,4dimetil hexano		65.2	2.59
2,5dimetil hexano		55.5	2.62
3,4dimetil hexano		76.3	2.53
3metil,3etil,pentano		80.8	2.50
2,2,4trimetil pentano		100.0	2.62
2,3,3trimetil pentano		106.1	2.50
2,3,4trimetil pentano		102.7	2.53
NAFTENOS			
Metilciclopentano	C6H12	89.3	1.78
etilciclopentano		67.2	2.04
1,1dimetil ciclopentano		92.3	2.07
Isopropil ciclopentano		81.1	2.30
ciclohexano		84.0	1.72
metil ciclohexano	C7H14	73.8	2.03
etil ciclohexano	C8H16	46.5	2.27
1,1dimetil ciclohexano		87.5	2.29
AROMATICOS			
benceno	C6H6	102.8	1.41
tolueno	C7H8	119.7	1.69
etil benceno	C8H10	111.2	1.95
ortoxileno		-	1.92
metaxileno		117.5	1.95
paraxileno		116.4	1.96

2.- Breve descripción del proceso de Reformación de Naftas para producir Aromáticos.

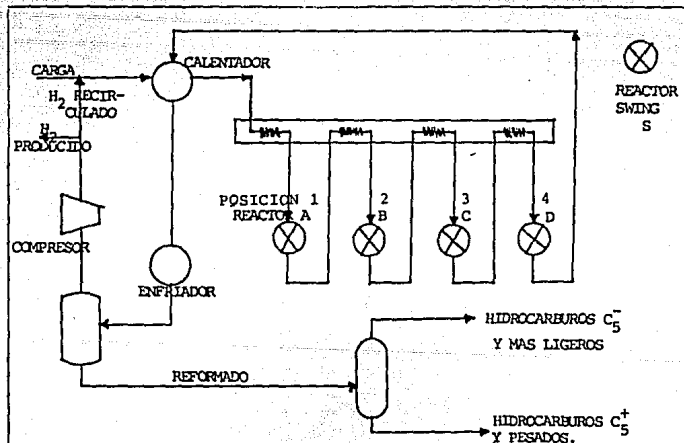
La patente del proceso para la obtención de aromáticos de EXXON Research and Engineering Company, produce altas concentraciones de aromáticos a partir de cortes seleccionados del petróleo.

Esta unidad procesa hidrocarburos de seis a diez átomos de carbono procedentes de una unidad fraccionadora de hidrocarburos, para producir un concentrado de aromáticos del que más adelante, por extracción con solvente, se recuperan los aromáticos y por fraccionamiento se separan el Benceno, el Tolueno y los Xilenos.

En la sección de preparación de carga se tiene una torre desisohexanizadora, de la cual se obtiene por el fondo una mezcla de hexano y mas pesados (C6+), que no deberá contener venenos para el catalizador como son el plomo, arsénico, azufre y nitrógeno (otros compuestos que perjudican la acción catalítica de aromatización son el agua y el cloro en cantidades mayores de las que especifica el diseño de la planta). En la sección de precalentamiento, la carga se mezcla con hidrógeno proveniente del compresor de gas de recirculación. La carga combinada se precalienta (406-437C) contra la salida del reactor y se vaporiza en el calentador para entrar a la sección de reacción; en este punto pueden inyectarse a la carga pequeñas cantidades de agua y/o compuestos químicos clorados para controlar la relación agua/cloro, cuya función en el proceso catalítico se detalla mas adelante.

Una vez que la carga ha sido precalentada se introduce a una serie de reactores conectados en serie, con recalentamiento intermedio, según se muestra en la figura 1.1. Estos reactores contienen el catalizador formado por una mezcla de Platino-Renio soportado en alúmina. (En el capítulo siguiente se describe la función de cada uno de los constituyentes del catalizador).

Para el caso particular de la planta que aquí se describe, ésta consta de cinco reactores de los cuales cuatro están en operación y el quinto se encuentra en regeneración y una vez que ésta se completa substituye a uno de los reactores en operación el cual pasa a ser regenerado: este tipo de operación recibe el nombre de semicontinua.



ESQUEMA DE UN PROCESO POWERFORMING

La mezcla reaccionante que sale del último reactor se usa para precalentar la carga a la planta y es enfriada hasta que prácticamente todos los hidrocarburos C5+ condensan; la mezcla líquido-vapor obtenida se separa y la corriente gaseosa, rica en hidrógeno se recircula parcialmente hasta la carga como ya se mencionó y el resto del hidrógeno se usa en alguna otra planta (hidrodesulfurización de la carga, por ejemplo).

Fraccionamiento

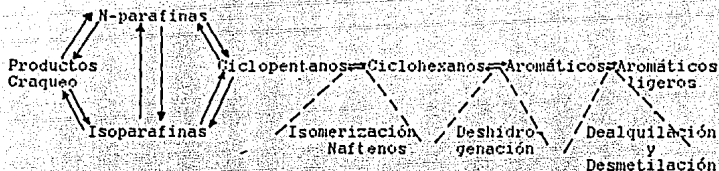
La corriente líquida del separador, rica en aromáticos, se envía a una torre despentanizadora en donde se eliminan los pentanos y mas ligeros y el producto líquido del fondo se envía a una planta de extracción de aromáticos con solvente.

CAPITULO III

SISTEMA REACCIONANTE Y MECANISMOS DE REACCION.

3.1 Sistema Reaccionante.

Debido al amplio rango de parafinas y naftenos que se incluyen en la carga a las reformadoras y a que las velocidades de reacción varían considerablemente según el número de átomos de carbón de los reactivos, las reacciones ocurren en serie y en paralelo formando un sistema complejo de reacción que puede representarse a forma simplificada como sigue (5): (esquema puramente ilustrativo; de ninguna forma se pretende que represente la realidad).



VELOCIDADES RELATIVAS DE REACCION

Con el propósito de analizar las velocidades de reacción relativas, en la referencia 1, se describen una serie de pruebas en plantas piloto efectuadas con hidrocarburos puros.

Los compuestos empleados fueron hexano (parafina), metilciclopentano y ciclohexano (naftenos) pertenecientes al grupo de hidrocarburos con seis átomos de carbón y con siete átomos de carbón se utilizaron heptano (parafina), metilciclohexano.

La presión de operación fué variada de 5 a 21 Kg/cm² (70 a 300 psig) y la temperatura del reactor entre 450 y 550 C (840 y 1021 F). La relación hidrógeno-hidrocarburos fué del orden de 5 a 7, empleándose hidrógeno producido por el mismo sistema reaccionante. El espacio velocidad se modificó de tal manera que se tuvieran conversiones del 10 al 100%. Por otro lado, con el propósito de analizar la selectividad de las reacciones hacia la producción de aromáticos los experimentos realizados incluyeron corridas de tiempos cortos (equivalentes a reactores diferenciales) pudiéndose además determinar con mayor precisión las velocidades de reacción.

Los efectos de adsorción, desactivación del catalizador y otros factores alteran las velocidades de reacción tanto para una mezcla de hidrocarburos como para una nafta comercial; sin embargo los análisis realizados muestran los mecanismos cinéticos internos que se llevan a cabo en un proceso de Reformación. En la tabla II se muestran los resultados de los análisis cinéticos así como las velocidades de reacción relativas.

Tabla II
Velocidades de Reacción para hidrocarburos
de seis y siete átomos de carbono.

Tipo de Hidrocarburo	PARAFINA		NAFTENOS		Alquilociclohexanos	
	C6	C7	Alquilociclo pentanos C6	C7	C6	C7
CLASE DE REACCION	VELOCIDAD DE REACCION					
Isomerización de parafinas	10	13	-	-	-	-
Isomerización de naftenos	-	-	10	13	-	-
Deshidrociclización	1	4	-	-	-	-
Hydrocracking	3	4	-	-	-	-
Desciclización (apertura anillo)	-	-	5	3	-	-
Deshidrogenación	-	-	-	-	100	120

NOTA: Los datos señalados provienen de velocidades de componentes puros y mezclas de componentes puros. Todas las velocidades de reacción son relativas a la velocidad de reacción de la deshidrociclización del hexano normal.

La velocidad de deshidrociclización para el hexano es solamente un tercio de la del hidrocracking por lo que la fracción del hexano que se convierte a benceno es muy pequeña. El hidrocracking del n-heptano se lleva a cabo casi a la misma velocidad que el n-hexano y la velocidad de deshidrociclización es más rápida (cuatro veces la del hexano). Esto indica que se podría obtener una gran cantidad de aromáticos a partir del n-heptano comparado con el hexano. Ambas parafinas son isomerizadas rápidamente para obtener diferentes isómeros.

Dentro de las reacciones de naftenos se observan diferencias entre los alquilciclopentanos y alquilciclohexanos. La deshidrogenación de ciclohexanos es muy rápida obteniéndose directamente aromáticos. Los ciclopentanos reaccionan a velocidades mucho más bajas, dando lugar tanto a reacciones de isomerización como a reacciones de des ciclización para formar parafinas.

La comparación de la velocidad de isomerización con la del total de las reacciones (isomerización más des ciclización) indica la selectividad para obtener aromáticos a partir de alquilciclopentanos. Así, la proporción es de 0.67 para metilciclopentano y 0.81 para dimetilciclopentanos. La facilidad de isomerización se incrementa con el número de carbonos; los alquilciclopentanos de más de 8 carbonos presentan altas selectividades hacia aromáticos.

Las parafinas muestran las más bajas velocidades de reacción y poca selectividad para la formación de aromáticos.

Aunque los alquilciclohexanos son más reactivos y selectivos que las parafinas, generan menos cantidades de aromáticos; en cambio, los alquilciclohexanos se convierten rápidamente en aromáticos.

CALORES DE REACCION

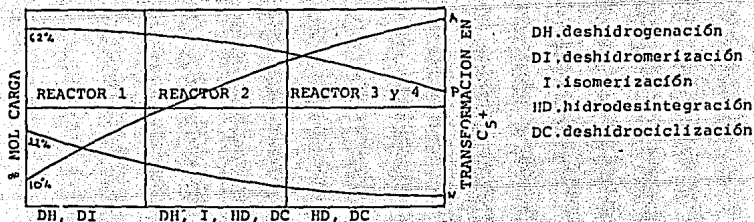
En la tabla III se muestran los calores de reacción (genéricos) para reacciones de parafinas a naftenos, naftenos a aromáticos e hidrocracking de parafinas.

TABLA III

CALORES DE REACCION GENERALIZADOS

REACCION	ΔH (Kcal/Kgmol HC)
Parafina \longrightarrow Nafteno	19.5 endotérmica
Nafteno \longrightarrow Aromático	16.9 endotérmica
Hidrocracking	-13.5 exotérmica

En las condiciones típicas de operación de un reactor comercial - (500 C y 10-20 Kg/cm²) las reacciones de deshidrociclización y la deshidrogenación de naftenos se lleva a cabo en los dos primeros reactores de la planta. Dado que las reacciones antes mencionadas son endotérmicas esto se manifiesta mediante una caída brusca de temperatura en los reactores. Por otro lado en el tercer(o cuarto reactor si acaso existe) las reacciones que se llevan a cabo preferentemente son las de hidrocracking y ya que esta reacción es exotérmica en algunas ocasiones se observa que la caída de temperatura en el último reactor es muy pequeña pudiendo llegar a existir un incremento de temperatura. Lo anterior se ilustra esquemáticamente en la gráfica 1.



Gráfica 1. Variación de componentes en reactores de reformación (Cualitativo)

Reactor	%Catalizador	Incremento en el número de octano	Decremento de temperatura
1	15	27	69
2	35	14	31
3	50	10	6

En la gráfica 1 se supuso que la alimentación contiene parafinas, nafténicos y aromáticos (C6-C10). La reacción de isomerización de

parafinas y deshidrogenación de naftenos en el primer reactor aumentan considerablemente el número de octano (RON), requiriendo éstas de altas temperaturas (495 a 500 C), en cambio la deshidrociclización de parafinas y algunas reacciones de hidrocracking logran el máximo aumento en el número de octano (RON).

CONSIDERACIONES SOBRE EL EQUILIBRIO

Los reactores modernos de lecho fijo operan en condiciones tales que el grado de conversión de la mayoría de los componentes en la carga no está limitado por el equilibrio químico. Sin embargo la nafta que se alimenta a plantas BTX contiene altas concentraciones de hidrocarburos ligeros y por esta razón el nivel de conversión se ve afectado por el equilibrio. Los hidrocarburos con seis átomos de carbono son los menos reactivos y como consecuencia son fuertemente influenciados por los factores termodinámicos. A continuación se analiza el efecto que tienen la temperatura y la presión parcial del hidrógeno sobre la conversión al equilibrio para el caso del hexano. Un análisis similar se aplicaría para hidrocarburos con siete y ocho átomos de carbono.

La técnica para calcular las relaciones de equilibrio químico se ilustra en el siguiente ejemplo. Considere la reacción de deshidrociclización de hexano para formar metilciclopentano.



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de reacción en uno y otro sentido.

La siguiente ecuación es válida en el equilibrio:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(P_{MCP})(P_{H_2})}{(P_{nC_6})} \quad \text{mcp: metilciclopentano}$$

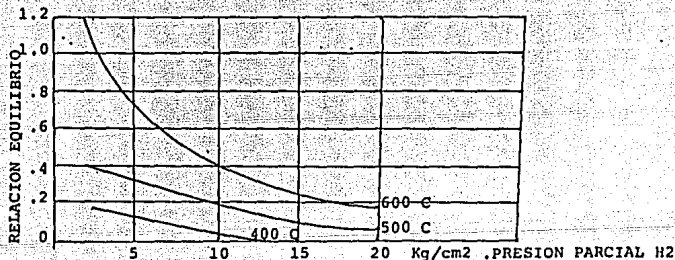
donde K_p es la constante de equilibrio químico, en términos de presión y P_i es la presión parcial del componente i ; mientras más grande sea el valor de K_p la reacción se desplaza más hacia la derecha.

La relación de equilibrio para esta reacción se define como:

$$\frac{P_{mCp}}{P_{nC6}} = \frac{K_p}{P_{H_2}}$$

donde K_p se calcula a partir de las propiedades termodinámicas de los reactantes. En la gráfica 2 se muestra el efecto de la temperatura y la presión parcial del hidrógeno sobre el valor de la relación de equilibrio químico.

En general, se observa que la relación de equilibrio, substancialmente aumenta al aumentar la temperatura y disminuir la presión parcial del H_2 . Dentro de la planta se detectaría ese aumento con la relación de equilibrio, ya que si el nivel de metilciclopentano se reduce en el reactor, este nivel es comparado con el que existe antes de que se lleve a cabo cualquier conversión del hexano.



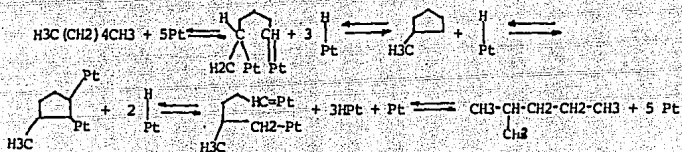
Gráfica 2. Equilibrio entre el Hexano n y metilciclopentano.

3.2 Mecanismos de reacción.

a) Isomerización de parafinas.

Actualmente se considera que la isomerización es una reacción en la cual interviene el carácter ácido de la alúmina aunque también interviene el carácter hidrogenante-deshidrogenante del metal, debido a la posible formación de olefinas como paso intermedio.

Cualquiera que sea el hidrocarburo sometido a un proceso de isomerización, la composición de los productos finales es muy cercana al equilibrio termodinámico.



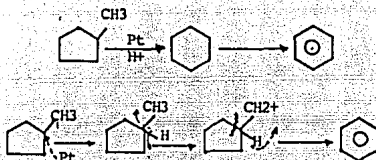
b) Isomerización de naftenos.

Los hidrocarburos nafténicos con un número impar de carbonos en el anillo pueden ser isomerizados a otro con un número par de carbono, pero cuando esto sucede inmediatamente son deshidrogenados para formar aromáticos.

La isomerización de un metilciclopentano produce un ciclohexano; esto ocurre como primer paso en la conversión del alquilciclopentano a un aromático.

En esta reacción se produce un reacomodo del anillo, pero no se debe descartar la posibilidad de formación de parafinas. De ahí que la reacción de alquilciclopentanos a ciclohexanos no es 100% selectiva a aromáticos, pero de ciclohexanos a aromáticos si lo es.

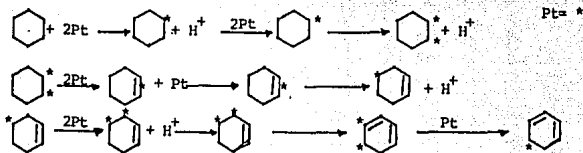
La reacción es fuertemente dependiente de las condiciones del proceso. referencia (5)



c) Deshidrogenación de naftenos.

Este tipo de reacciones tienen una velocidad de reacción alta y son catalizadas por el metal (Pt) impregnado sobre el soporte.

El paso final en la formación de un aromático a partir de un nafteno (ya sea un ciclohexano o un ciclopentano) es la deshidrogenación de un ciclohexano, la cual es extremadamente rápida. Es obvio que los naftenos sean los componentes más deseados en la carga ya que la reacción de deshidrogenación es fácil de promover, obteniéndose hidrógeno además de los aromáticos. Es una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones.

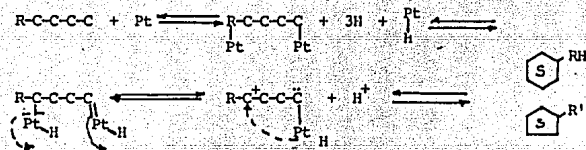




d) Deshidrociclización

Para que una reacción de deshidrociclización sea promovida se requiere de las funciones ácidas y metálicas del catalizador. Es favorecida por altas temperaturas y bajas presiones y se lleva a cabo principalmente en el último reactor, cuando la isomerización de parafinas y deshidrogenación de naftenos han terminado.

La deshidrociclización de parafinas es una reacción difícil de promover ya que consiste en un rearrreglo molecular para obtener un nafteno. En el caso de parafinas ligeras el equilibrio químico limita esta reacción mientras que para las parafinas pesadas la ciclización es más fácil, ya que se aumenta la probabilidad de la formación de un nafteno.



e) Hidrocracking

A causa de que en la carga contiene alquilciclopentanos y parafinas, se llevan a cabo isomerizaciones en los anillos saturados así como en las parafinas. Para que ocurran las reacciones de hidrocracking se requiere de una fuerte acción de la función ácida (exceso Cl) del cata-

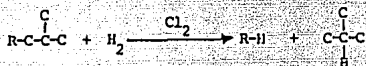
lizador y solo así la posibilidad de promover las reacciones de hidrocracking es muy fuerte.

El hidrocracking de las parafinas es relativamente rápido y favorecido por altas temperaturas.

La desaparición de parafinas en las gasolinas, por medio de la reacción de hidrocracking, concentra aromáticos en el producto contribuyendo así a un mejoramiento en el número de octano (RON).

En la reacción de hidrocracking, baja la producción de reformado y consume algo el hidrógeno producido por la deshidrogenación de naftenos.

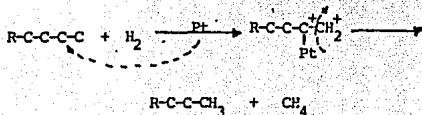
CARBOCATION: CH_3^+



ESTABILIDAD DE CARBOCATIONES: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

f) Desmetilación.

Las reacciones de desmetilación generalmente ocurren en operaciones muy severas (altas temperaturas y altas presiones). Bajo ciertas condiciones, pueden ocurrir durante el arranque inicial del reactor y después de una regeneración del catalizador. La reacción es catalizada por el metal y puede ser inhibida por la adición de azufre.



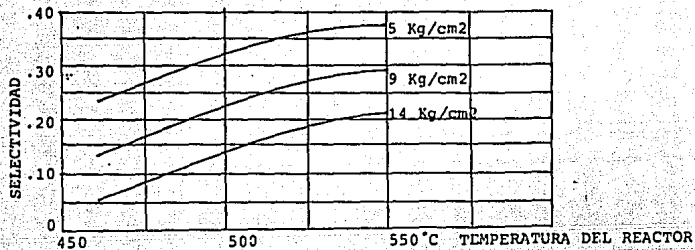
3.3 Efectos de la presión y la temperatura sobre la selectividad de las reacciones.

El efecto de la presión y la temperatura sobre la selectividad de aromáticos fué estudiada para el n-hexano, metilciclopentano y n-heptano. Estos hidrocarburos tienen bajas selectividades hacia aromáticos y la optimización de las condiciones de operación para maximizar selectividad es la clave para producir aromáticos.

El efecto de las condiciones de operación sobre la selectividad para obtener benceno a partir de n-hexano se ilustra en la gráfica 3. Definiendo la selectividad del benceno como el cociente del benceno producido y el total de moles de hexano convertido (la conversión se basa en la desaparición total del hexano y los isohexanos en el producto se trataron como n-hexano no convertido). De la gráfica 3 se observa que la selectividad del n-hexano a benceno aumenta al aumentar la temperatura y bajar la presión. Esto se debe a que al aumentar la temperatura el cambio en el equilibrio favorece la deshidrociclización. El mejoramiento de la selectividad al disminuir las presiones se debe a los efectos combinados del mejoramiento en el valor de la relación de equilibrio y a la supresión de la velocidad de la reacción de hidrocracking

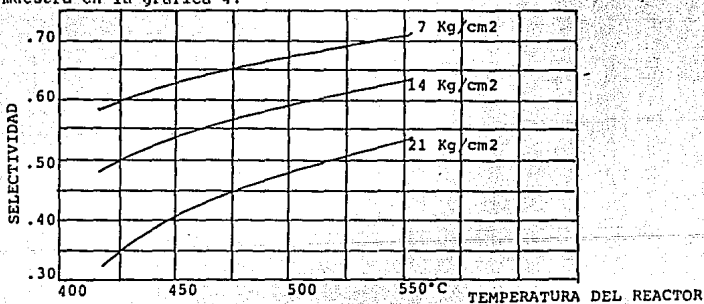
Como ejemplo, si la temperatura del reactor es de 540°C (1000°F) y se disminuye la presión de la planta de 14 Kg/cm² (200 psig) a 9 Kg/cm² (130 psig) se incrementa la selectividad del n-hexano a benceno en un 33% y con una disminución de la presión hasta 5 Kg/cm² (70 psig) se produce un 70% más que a la presión original. Teniendo altas temperaturas y bajas presiones se tienen buenos rendimientos de benceno, pero casi siempre a éstas condiciones la formación y acumulación de coque en

el catalizador es alta.



Gráfica 3. Selectividad de n-hexano a benceno

Paralelamente a los estudios anteriores, se ha experimentado con la presión en el caso del metilciclopentano a benceno, solamente que en vez de disminuir la presión, ésta se aumentó hasta 21 Kg/cm² (300psig), observándose que la selectividad disminuye en un 50%. Este efecto se muestra en la gráfica 4.



Gráfica 4. Selectividad de metilciclopentano a benceno

CAPITULO IV

DETERMINACION DE RENDIMIENTOS Y COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR.

4.1 Catálisis de la Reformación

El estudio de las reacciones mencionadas muestra que algunas de ellas son catalizadas por una función ácida mientras que las otras se promueven por una función metálica. Los catalizadores de Reformación Catalítica en general son del tipo bifuncionales, con diferentes formas y tamaños; estos pueden sufrir una variedad de cambios operacionales y continuar con el proceso de Reformación de una manera aceptable. Finalmente, cuando su funcionamiento ya no es satisfactorio puede ser rejuvenecido (regenerado o reactivado) y reusado en un nuevo ciclo de operación.

Un catalizador puede ser evaluado de acuerdo a su actividad, selectividad y/o estabilidad. La actividad de un catalizador se puede evaluar comparando las condiciones de operación reales y las teóricas. Selectividad es la obtención de un alto rendimiento de aromáticos o de algún compuesto en especial con respecto a la desaparición de la carga. Un catalizador con buena estabilidad tiene ciclos de operación prolongados.

El siguiente desarrollo se referirá a un catalizador de tipo bifuncional (Pt-Re/Al₂O₃) el cual contiene dos sitios activos distintos (ácido y metal), en donde la molécula reaccionante emigra de un sitio a otro. Existen varios métodos para la preparación de catalizadores, la mayoría son confidenciales en sus etapas de impregnación y coprecipitación. El más usado es el de impregnación, el cual consiste en precipi-

tar la alúmina.

lavarla, secarla e impregnarle el metal por medio de una sal en solución. Algunas veces se agrega un halógeno, en este caso es el cloro, junto con los metales, con el fin de proporcionar mayor actividad a los centros ácidos.

Por otro lado la alúmina contiene entre un 5 y 10 % de agua congénita y en la superficie de la alúmina se encuentran iones OH^- que le imprimen un carácter básico a la alúmina. Durante la deshidratación, los iones OH^- , vecinos de átomos de aluminio, se combinan dando agua y dejando así libre a un átomo de aluminio el cual adquiere un carácter ácido; estos dos tipos de centros ácidos (OH^- tipo Bronsted) y (Al^{3+}) deben ser considerados como los responsables directos de la actividad catalítica de la alúmina.

El carácter básico de los grupos OH^- (carácter ácido según Bronsted) presentes en las superficies de las alúminas activas puede aumentarse por la proximidad de algunos iones de cloro. A continuación se muestra esquemáticamente la estructura cristalina del empaquetamiento de doble cadena $\text{AlO}(\text{OH})$

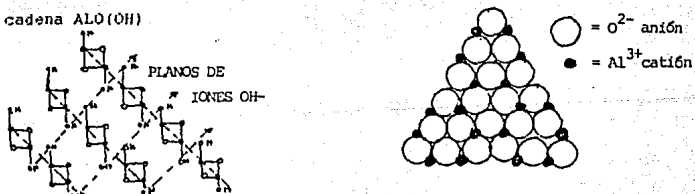


Figura 4.1. Estructura de empaquetamiento

La acidez del "soporte" crecerá con la cantidad de iones cloro que se encuentran en la superficie del catalizador. El aumento de la acidez

puede explicarse debido a que los protones son más susceptibles a ser cedidos, como resultado del enlace con el ión aluminio en lugar del enlace con el ión oxígeno.

Con respecto a la parte metálica, los cristales de metal deben ser depositados sobre el "soporte" de tal manera que se obtenga la mayor dispersión posible. Se han realizado investigaciones para determinar el tamaño adecuado que deben tener los cristales de platino y renio. Los resultados indican que su tamaño debe ser del orden de 8-50 Å, pero para un catalizador fresco con alta actividad el tamaño promedio de sus cristales es menor a 24 Å.

Acidez de alúminas.

Algunas alúminas hidratadas tienen en alguna parte de su superficie una acidez tipo Bronsted (donador de protones) ya que en la superficie existen grupos OH-. Las superficies de la alúmina θ y ζ tienen acidez tipo Lewis, probablemente no contengan acidez tipo Bronsted. En la η y \uparrow alúminas si pueden estar presentes los dos tipos de acidez, dependiendo esto del grado de hidratación. La estructura de la alúmina κ es de un paquete hexagonal cerrado al igual que en las alúminas η y \uparrow .

Por lo general las posiciones de los protones están bien definidas en las alúminas antes mencionadas. Primero, dos capas de oxígeno se apilan, una encima de la otra, con iones aluminio en medio de las capas de oxígeno, como se muestra en la figura 4.1. La capa de iones es ahora eléctricamente negativa, pero si se adiciona un protón al lado de todos los iones oxígeno se obtiene un ión OH-, como se muestra en la figura 4.2

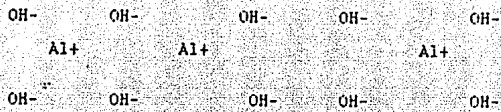
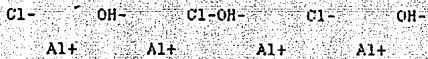
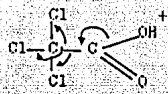


Figura 4.2.- Estructura de la γ -alúmina.

En general los hidróxidos de aluminio y por consiguiente también los óxidos hidratados no son ácidos muy fuertes. La acidez de los grupos OH- presentes en la superficie puede ser aumentada por la proximidad de iones cloro. Estudios sobre la acidez de la superficie en la alúmina demuestran que la asimetría electrónica aumenta cuando se aproximan especies que atraen electrones del enlace O-H, incrementando así la acidez del grupo, proponiéndose el siguiente mecanismo:



ESQUEMA DE LA INTRODUCCION DEL Cl- EN LA SUPERFICIE DE LA ALUMINA. que es una conversión parcial de la superficie de la alúmina hidratada a una superficie que contiene grupos Cl- y OH- (adicionando a la superficie ácido clorhídrico). La acidez puede ser incrementada progresivamente cuando los grupos Cl- reemplazan a los grupos OH-, pudiendo ser controlada la acidez de la alúmina ya que se ha notado que los grupos AlCl3 en presencia de agua son ácidos extremadamente fuertes.

4.2 Agentes que envenenan los catalizadores:

Los agentes que envenenan a los catalizadores de Reformación y que pueden existir en la carga a los reactores son los siguientes: cloruros, nitrógeno, arsénico, plomo, azufre, coque y agua.

El envenenamiento de los catalizadores resulta de la fuerte quimisorción y/o reacción química del veneno sobre la superficie del metal. A continuación y a guisa de ilustración se explica la formación de coque y el envenenamiento con azufre.

Para el sistema reaccionante que aquí se analiza la probabilidad de formación de carbón es alta, debido a las temperaturas de reacción y a los reactivos presentes. El carbón formado se deposita sobre la parte metálica activa del catalizador (Platino) inhibiendo la participación posterior de éste en la reacción, (debido a la presencia de hidrógeno en el sistema parte de éste queda oculto en el carbón formándose así el coque).

Ya que la parte metálica del catalizador es la responsable de la deshidrogenación de los nafténicos, para formar aromáticos, y al mismo tiempo promueve la formación del carbón, se ha observado que la incorporación de un segundo metal sobre el cual se deposite preferentemente el carbón formado "estabiliza" al metal activo, prolongándose así la vida activa del catalizador; experimentalmente se ha encontrado que el Renio satisface la acción estabilizadora del catalizador.

Adicionalmente a la acción ya descrita del renio, éste tiene un segundo efecto benéfico sobre el catalizador. Cuando un catalizador (reactor) gastado se saca a regeneración esta operación involucra las si-

guientes etapas:

- a) Quemado del carbón sobre el catalizador con aire. Esta operación, además de oxidar los metales (platino y renio) provoca la aglomeración de éstos.
- b) Una vez terminado el quemado del carbón se procede a la reducción (con hidrógeno) de los metales oxidados, los cuales se redispersan durante esta operación, con la cual se recupera la superficie activa del catalizador. Experimentalmente se ha observado que el renio promueve la redispersión del platino lo cual es evidentemente benéfico. Debido a esta acción del renio y a que durante la operación normal del catalizador el renio retarda la aglomeración del platino se dice que tiene una acción estabilizadora sobre el catalizador.
- c) Debido a que durante el quemado de carbón se pierde el cloro que le da el carácter ácido al catalizador (promoción de las reacciones de isomerización entre otras) es necesario reponerlo, lo cual se hace añadiendo algún compuesto clorado como sería el tetracloruro de carbono o algún policloro etano.
- d) Una vez que el catalizador ha sido reactivado, es decir que ha recuperado su actividad catalítica, queda "hiperactivo". Si el catalizador se pusiera en operación en esta forma, tendría una gran tendencia a formar carbón lo cual le daría una vida útil muy corta. Debido a esta situación la hiperactividad debe ser disminuida (pasivado del catalizador) para lo cual se le agrega al catalizador azufre el cual tiene la propiedad de envenenar temporalmente al catalizador (ver pg.31 y 32.).

Según se mencionó al principio de esta sección el azufre se considera un veneno para el catalizador de Reformación; sin embargo en el inciso (d) del procedimiento de regeneración que se acaba de describir, se le agrega azufre con el propósito de atenuar una posible "hiperactividad del catalizador. ¿Cuál es el efecto real del azufre?

Cuando entra azufre al sistema, éste se adsorbe (quimisorbe) sobre el platino evitando que este cumpla con su función como catalizador. Sin embargo ante un exceso de hidrógeno el azufre se desorbe y es eliminado del sistema como ácido sulfhídrico; en otras palabras el envenenamiento con azufre es temporal. Por otro lado cuando parte del platino se encuentra "tapado" por azufre, la temperatura del sistema reaccionante se eleva, ya que al existir menos catalizador disponible hay menos reacción y por lo tanto menos absorción de calor, de tal forma que las reacciones precursoras de formación de carbón se ven favorecidas, provocándose así la formación de carbón que tapa los poros, y por lo tanto la actividad del catalizador disminuye.

El cloro se considera un veneno cuando se encuentra en exceso sobre el catalizador, ya que favorece las reacciones de formación de coque. Sin embargo, debe ser adicionado al catalizador durante la regeneración para provocar el carácter ácido a la alúmina con lo que se favorecen las reacciones de isomerización y deshidrociclización.

CAPITULO V
MODELOS MATEMATICOS.

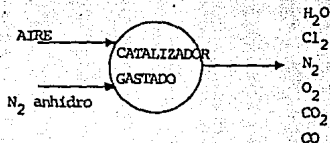
5.1 Modelos para calcular el inventario de agua y cloro en los reactores de una planta Reformadora Semicontinua.

De acuerdo a lo descrito en las secciones anteriores la parte ácida del catalizador requiere de la adición de agua con el fin de que, al reaccionar con el cloro existente, se generen iones hidrógeno que faciliten la ocurrencia de algunas de las reacciones.

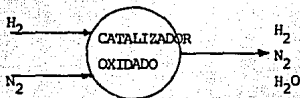
Como consecuencia de la adición del agua, parte del cloro es eliminado ("lavado") del sistema como ácido clorhídrico por lo que se requiere su reposición si se desea conservar la función ácida del catalizador.

En las plantas de regeneración continua y en las semiregenerativas (la frecuencia de regeneración del catalizador depende de la severidad y temperatura con la que históricamente se han operado los reactores) donde se para la operación de la planta para regenerar el catalizador, no existe mucho problema para mantener la cantidad de cloro y agua en los reactores. Contrariamente, en las plantas del tipo semicontinuo como la que aquí se analiza, no es fácil lograr controlar e incluso conocer el contenido de cloro y agua en los reactores, ya que durante la regeneración del catalizador se siguieron los siguientes pasos:

a) Quemado de carbón



b) Reducción del catalizador



c) Cloración y pasivación con azufre del catalizador



d)



La cantidad de agua y ácido clorhídrico que se elimina depende del tiempo que dura el reactor operación

Cuando se reduce el catalizador gastado y se le repone el cloro perdido es difícil saber con que cantidades de cloro y agua queda el reactor. Sin embargo cuando se considera que se encuentra "en las condiciones adecuadas", el reactor se vuelve a poner en operación en su posición correspondiente, según se explicó en el capítulo II.

El cloró y el agua que contiene este reactor van a afectar el conte-

nido de agua y cloro en el reactor que le sigue y se ve afectada por los reactores que le preceden. Así por ejemplo, si los cuatro reactores que están en operación no contienen ni agua ni cloro y el que se acaba de regenerar sí, y además se pone a operar en la tercera posición, la operación de los dos primeros reactores no se ve afectada pero sí la del cuarto reactor ya que empieza a recibir agua y ácido clorhídrico. Adicionalmente, como los dos primeros reactores no contienen ni agua ni cloro, el gas que pasa por ellos producirá un efecto de lavado rápido sobre el tercer reactor y lo desactivará rápidamente.

Con el propósito de modelar los fenómenos de eliminación de agua y lavado de cloro, se procedió como sigue:

En las figuras 5.1.1 y 5.1.2 se presentó la variación del contenido de agua en el gas de salida del separador después del cuarto reactor, durante los meses de noviembre y diciembre 1969; a pesar del aparente comportamiento errático de la concentración del agua, al graficar la variación temporal del logaritmo de la concentración se observa lo siguiente:

- a) En la figura 5.1.3 se observa que la respuesta del sistema para algunos periodos de tiempo es análoga a la que generaría un sistema con dinámica de primer orden, es decir:

$$\ln C = \ln C(0) - kt$$

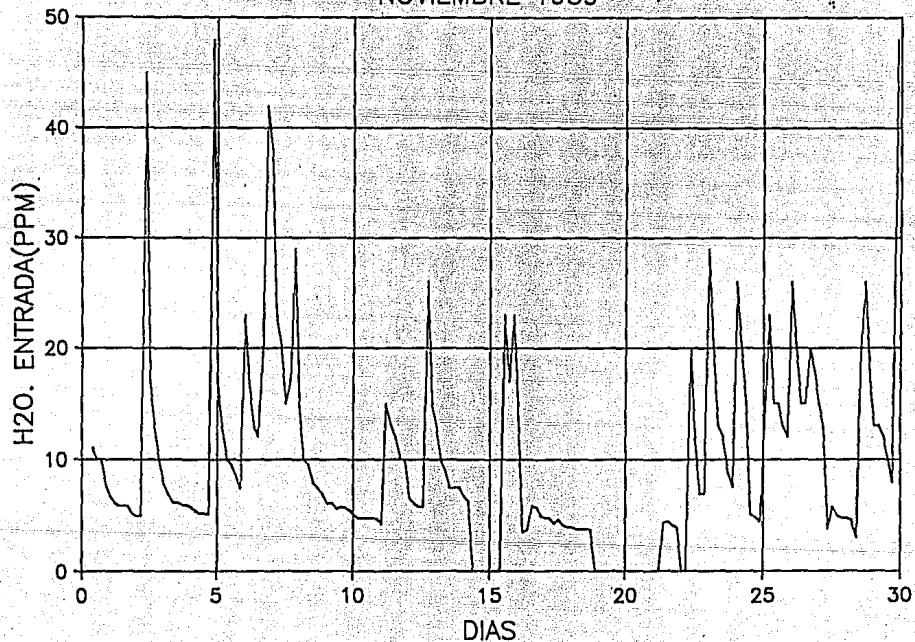
$$\text{donde } k = \frac{\ln C(0) - \ln C}{t}$$

$$\text{o bien } C = C(0)e^{-kt}$$

- b) En la figura 5.1.4, se observa el mismo comportamiento con la siguiente peculiaridad adicional: sin importar la posición en que entra un reactor regenerado la constante k en la ecuación es la misma.

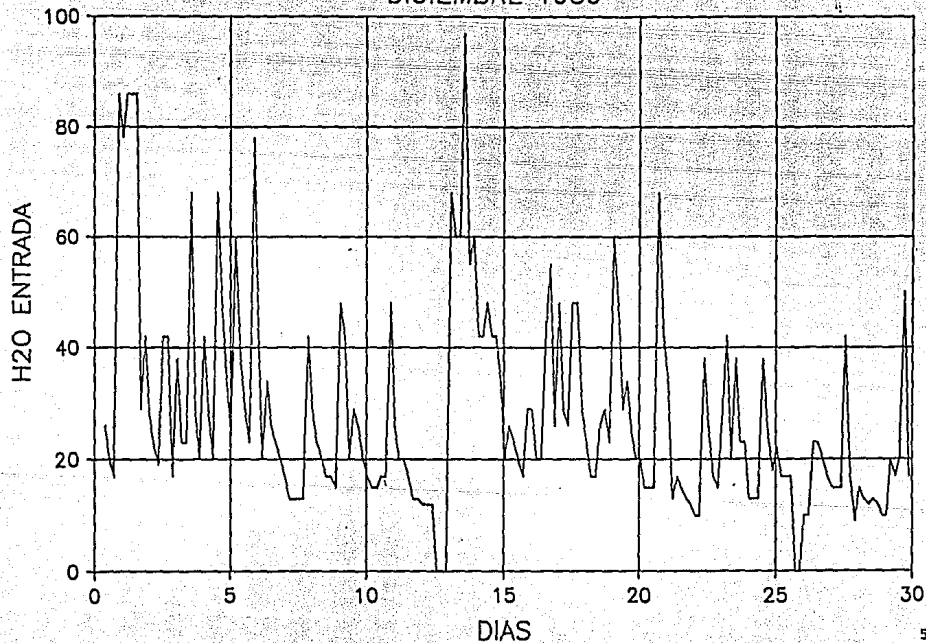
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



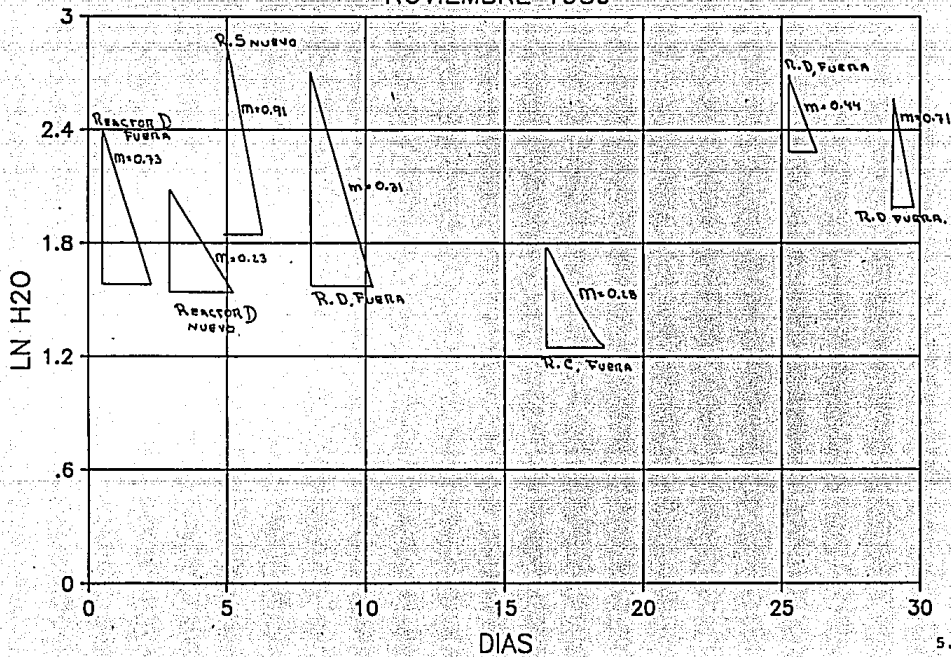
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

DICIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

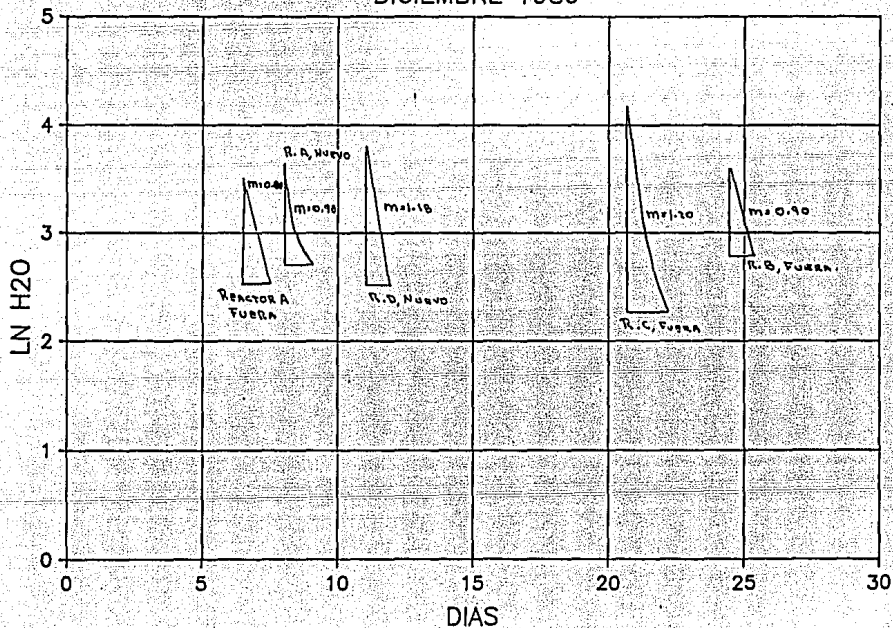
NOVIEMBRE 1989



98

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

DICIEMBRE 1989



Poniendo juntos estos resultados se propone que la variación temporal del contenido de agua en cada uno de los reactores está dada por la ecuación del siguiente tipo

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{i-1} C_{i-1} - k_i C_i$$

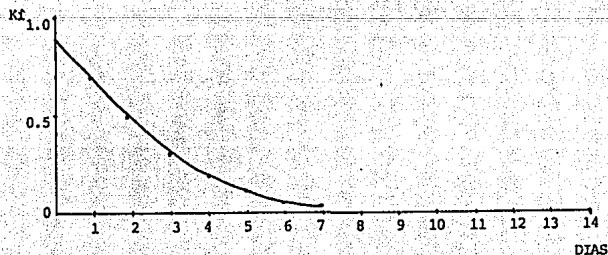
donde $i = A, B, C, D, S$ (cada reactor)

C_i : concentración de agua en el reactor i y a la salida del mismo.

k_i : constante para la "rapidez de lavado" del agua, y su variación es la siguiente:

Al entrar en operación recién regenerado	$k_i = 0.9$ (fig.5.1.3)
después de un día de operación	$k_i = 0.7$ (fig.5.1.4)
dos días	$k_i = 0.5$ (extrapolado)
tres días	$k_i = 0.3$ (fig.5.1.3)
cuatro días	$k_i = 0.2$ (extrapolado)*
cinco días	$k_i = 0.1$ (extrapolado)
seis días	$k_i = 0.05$ (extrapolado)
siete días	$k_i = 0.03$ (extrapolado)
ocho días	$k_i = 0.02$ (extrapolado)
nueve días	$k_i = 0.01$ (extrapolado)

* La extrapolación estuvo basada únicamente en los tres datos que se pudieron calcular y son tan criticables como el lector lo desee.



Para corroborar la validez de este modelo se intentó reproducir el comportamiento de la concentración del agua para el mes de noviembre lo cual se muestra en la figura 5.1.5. Al comparar las figuras 5.1.1 y 5.1.5 se observa que los puntos marcados con los números 1, 2 y 3 se reproducen en forma aproximada, aunque también es cierto que una buena parte de la curva no se reproduce. Este desajuste es debido a la falta de información sobre la condición inicial del agua cuando se pone cada reactor en operación.

Para modelar la variación de la concentración del cloro en el sistema se procedió en forma análoga a la descrita para el agua con la siguiente excepción: ya que el cloro en el catalizador se encuentra unido química y/o electrónicamente con éste, su remoción involucra su reacción con agua, lo cual se propone que se lleva a cabo de acuerdo a:



Tomando en cuenta esta suposición, la variación de cloro en los reactores está dada por:

- cloro en el catalizador;

$$\frac{dCl_1}{dt} = -k_1 Cl_1^-$$

- cloro en forma gaseosa del reactor

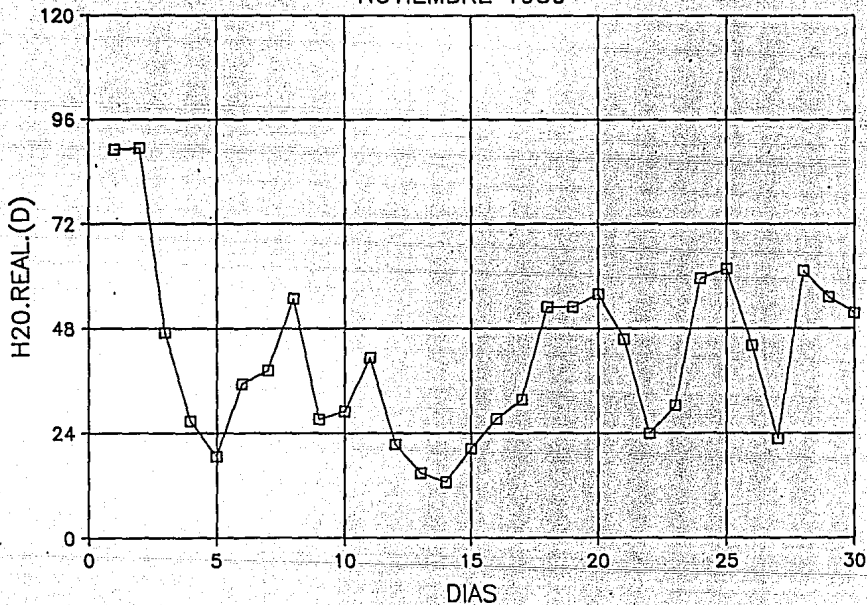
$$\frac{dCl_1}{dt} = k_{1-1} Cl_{1-1} - k_1 Cl_1 + \frac{k_1 Cl_1^-}{v. hueco}$$

- y la condición de que existe una cantidad finita de cloro sobre el catalizador cuando entra en operación,

$$k=0 \text{ si } \int_0^{\eta} \frac{dCl_1}{dt} dt \quad \text{esto es el contenido total}$$

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



de cloro (Cl^-) en el catalizador cuando entra en operación.
donde Cl^- : masa de cloro sobre el catalizador en el i ésimo reactor
 Cl^- : concentración de cloro libre en el i ésimo reactor
 k : "constante de velocidad de reacción" para el sistema
 Cl^-/H_2O (supuesta independiente de la temperatura), a de-
terminarse a partir de datos experimentales.
V.hueco: volumen hueco en cada reactor en donde el cloro que es
eliminado del reactor se "disuelve".
 k_i : constantes para la "rapidez de lavado" que se tomaron
iguales a las del agua.

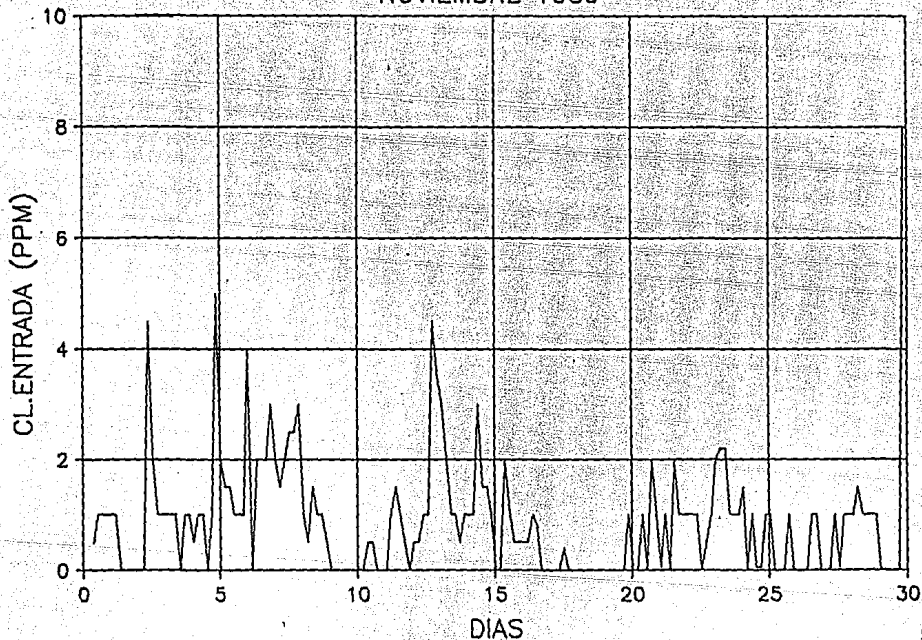
Al intentar reproducir las variaciones del contenido de cloro a la salida del cuarto reactor con el modelo (figura 5.1.6), no hubo manera de salvar las siguientes dificultades:

- a) No se conoce, ni remotamente, la cantidad de cloro que queda en los reactores durante el proceso de regeneración (se sabe cuanto se inyecta pero no cuanto reacciona con el catalizador)
- b) Con una frecuencia mayor a la deseable el medidor de cloro se encuentra descalibrado.
- c) Por último, tampoco se conoce, ni siquiera aproximadamente, la cantidad de agua con la que queda el reactor después de una regeneración.

A pesar de lo anterior se corrió el modelo propuesto para una serie de datos supuestos obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 5.1.7 (a la salida del cuarto reactor). Si bien la respuesta deja mucho que desear, los "picos" en la concentración de cloro están espaciados el mismo tiempo debido a la operación cíclica real de la planta en ambas figuras (5.1.6 y 5.1.7), por lo que puede suponerse que con

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

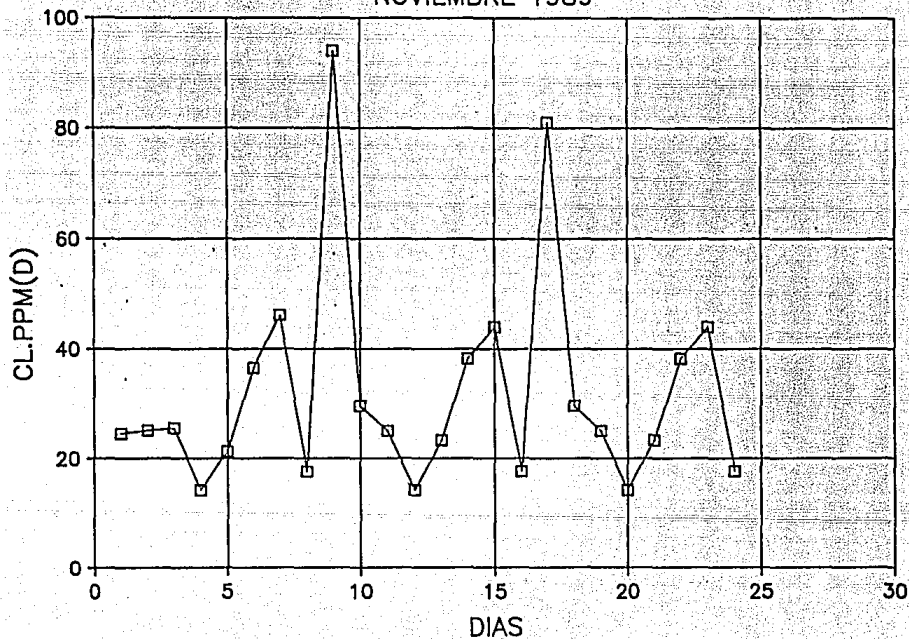
NOVIEMBRE 1989



- 42 -

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989

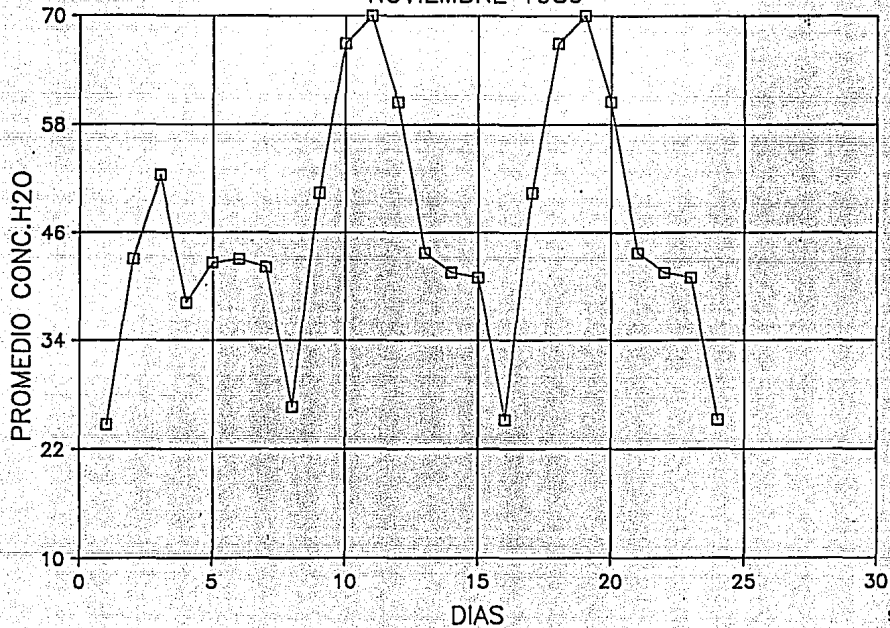


algo mas de esfuerzo (no poco por cierto) sería posible tener un modelo confiable.

Finalmente, en las figuras 5.1.8 a 5.1.17 se presenta la variación del agua y del cloro en los cuatro reactores. cuando se sigue la secuencia de regeneración marcada por el licenciador del proceso, donde claramente se observa la operación ciclica del sistema.

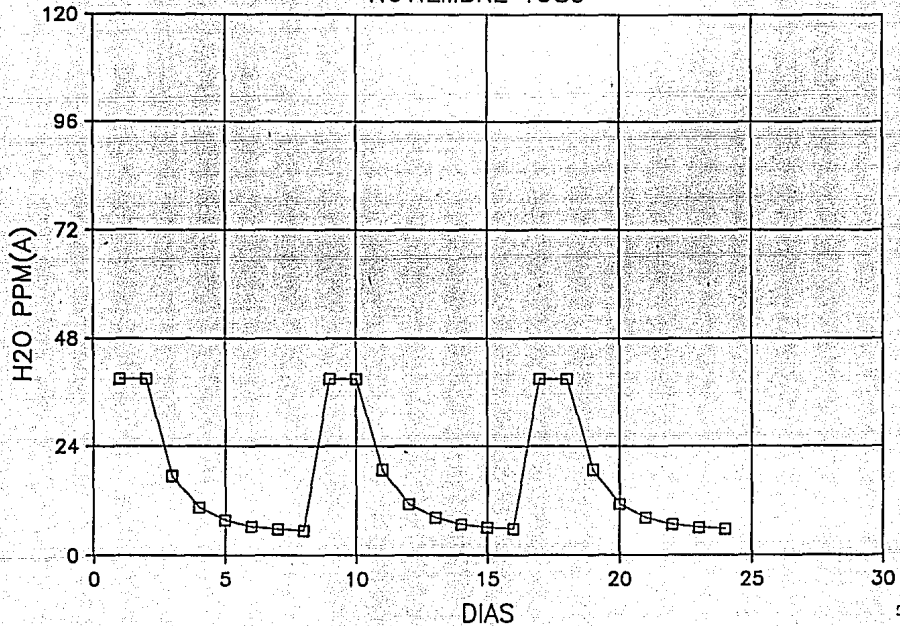
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



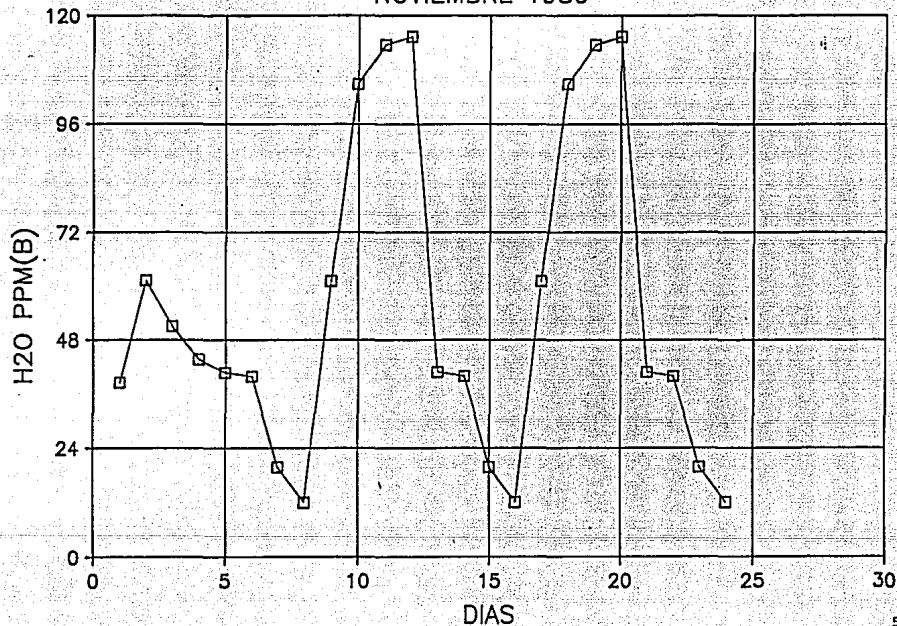
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



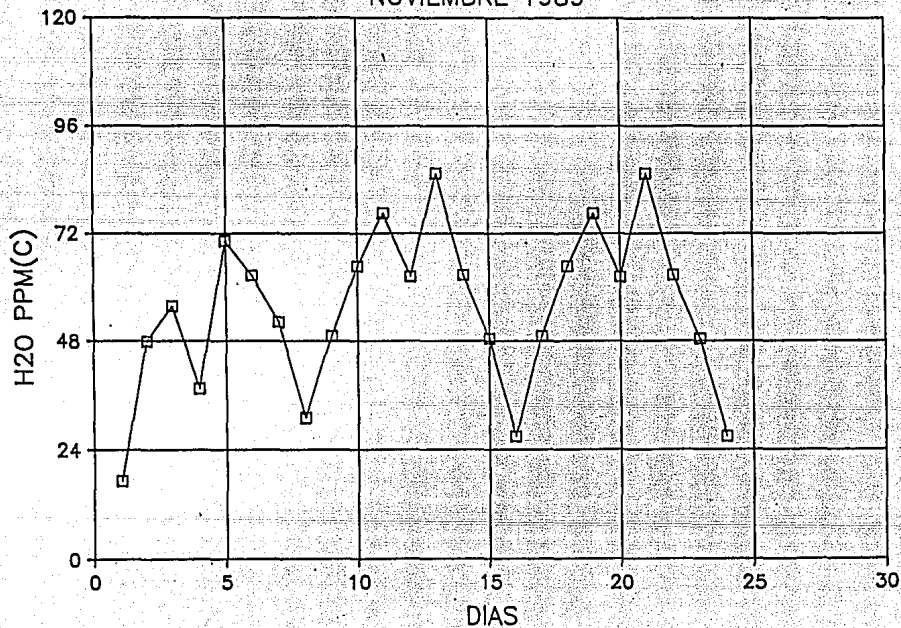
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



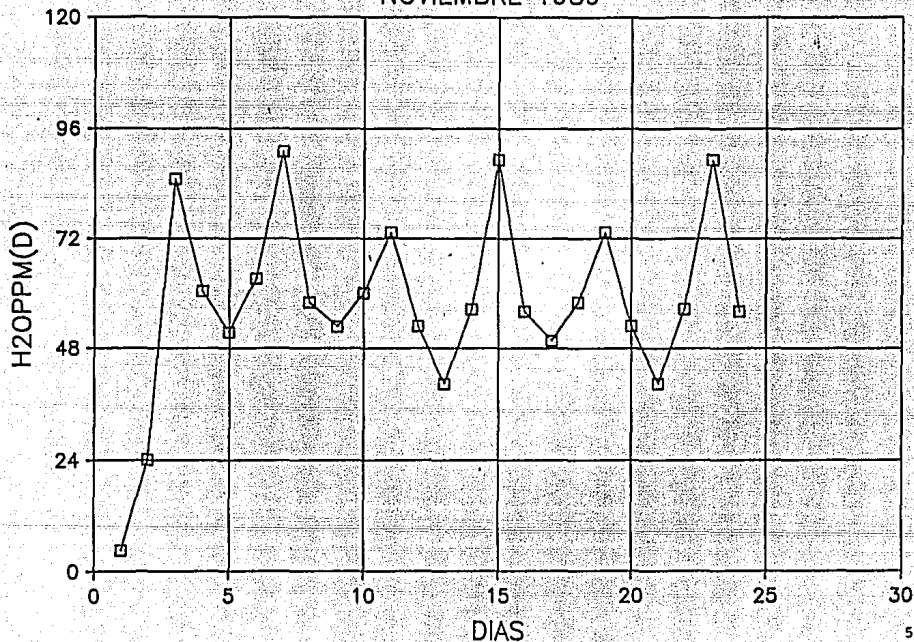
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



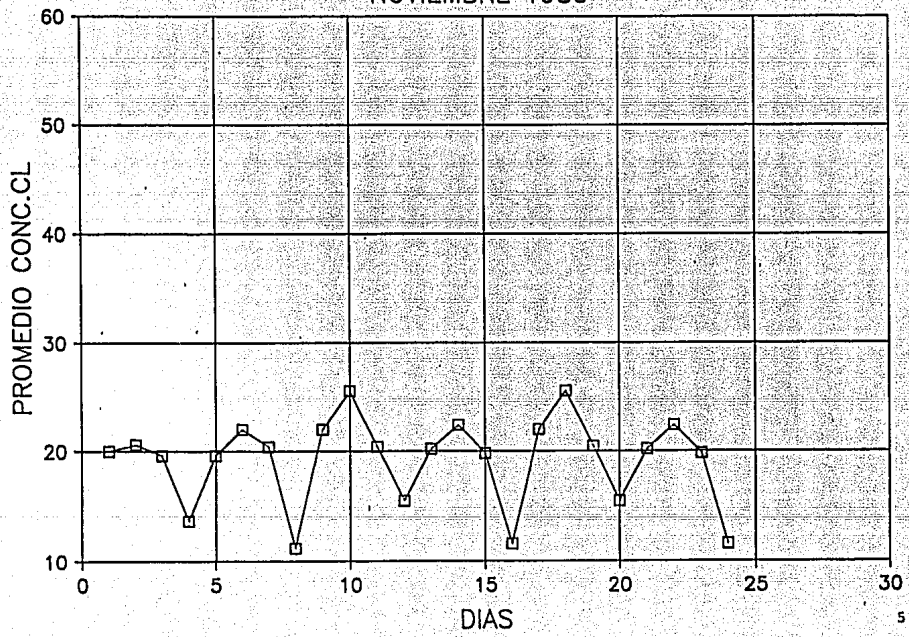
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

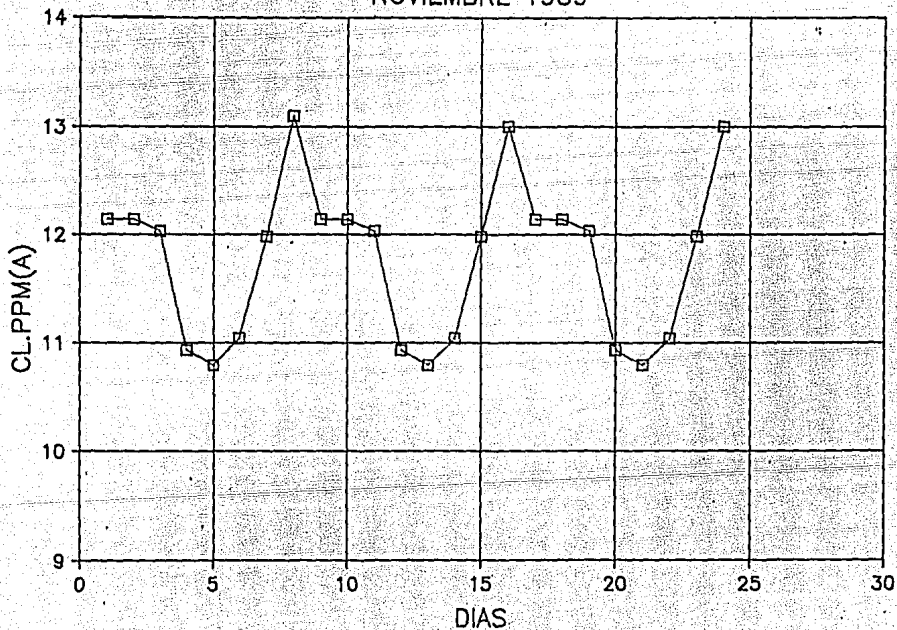
NOVIEMBRE 1989



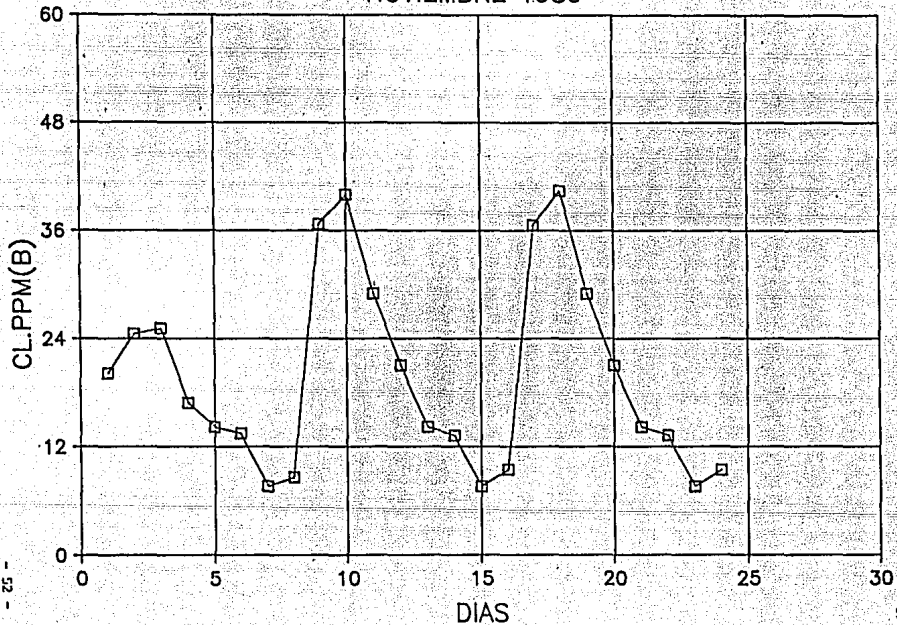
- 50 -

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



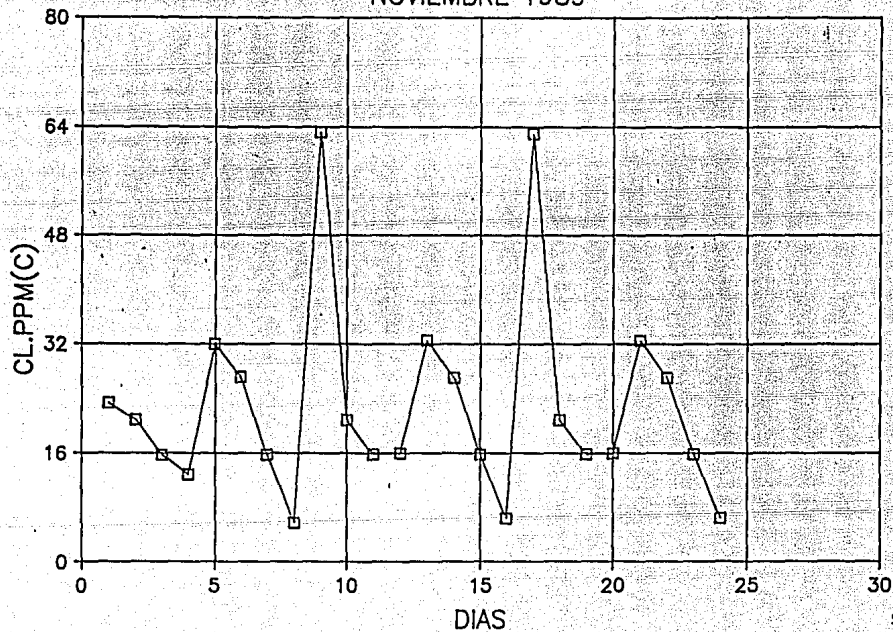
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA
NOVIEMBRE 1989



- 25 -

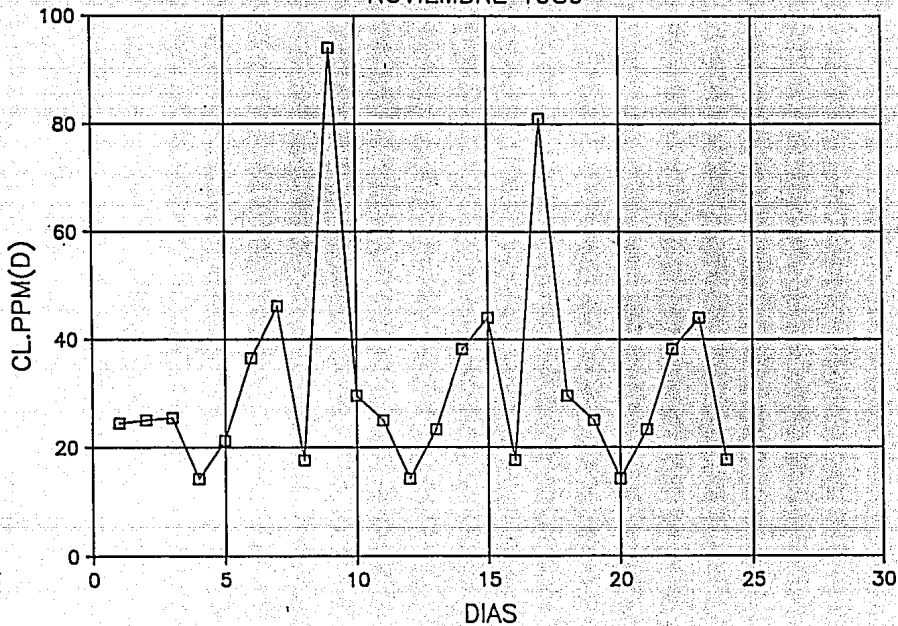
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



5.2 Procedimientos de Evaluación de la actividad del catalizador en función de las variables de proceso.

Como ya se mencionó en el capítulo IV, la actividad del catalizador puede interpretarse como una medida de como está funcionando el catalizador en relación a como debiera estar funcionando (lo que hace contra lo que debiera hacer).

Para estimar la actividad del catalizador se usaron dos procedimientos de cálculo desarrollados por las compañías EXXON (licenciador del proceso) y por UOP (una de las compañías líderes en el ramo). Ambos procedimientos emplean una serie de correlaciones desarrolladas por las compañías mencionadas y los datos básicos son condiciones de operación de la planta tales como, el espacio velocidad, características de la carga (PONA, destilación ASTM), hidrógeno recirculado, temperatura, presión, octano (RON) del producto, etc.

(NOTA: no fué el propósito de esta tesis el desarrollo de un procedimiento para la evaluación de catalizadores de reformación de naftas, si no el de comparar y validar aquellos que las compañías licenciadoras han puesto a disposición de Petróleos Mexicanos, con cláusulas de secrecía, siendo esta la razón por la cual ni siquiera es posible describir los procedimientos).

El procedimiento desarrollado por EXXON genera como dato evaluatorio del catalizador un número que denomina CPH (Catalyst Performance Number) el cual debe ser comparado contra un valor de referencia de 37 (CPH de referencia) proporcionado por el licenciador.

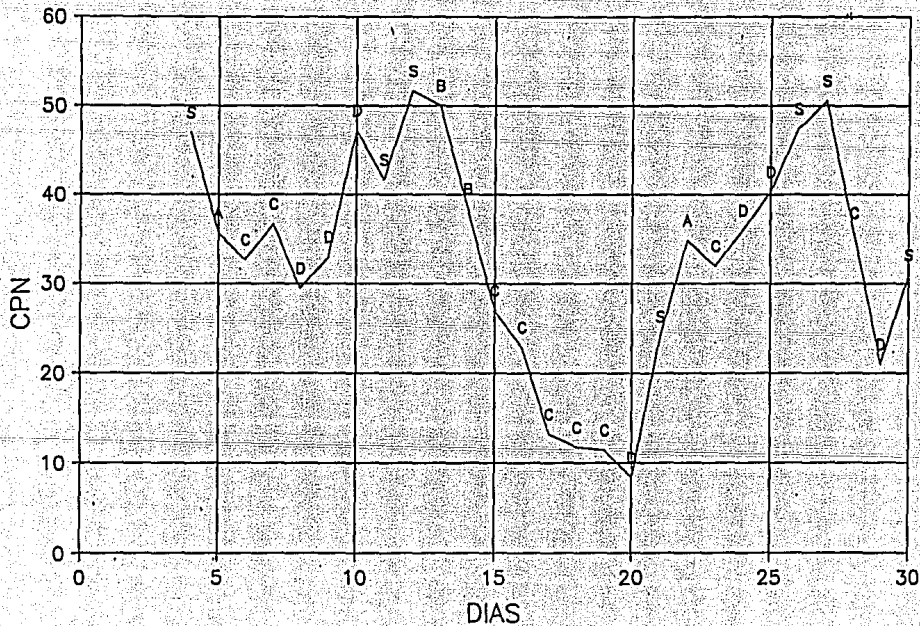
Por otro lado el procedimiento de UOP genera como dato evaluatorio

un número parecido, en cierta forma, al concepto intuitivo que se tiene de actividad, así que si este número tiene el valor de 1.0, el catalizador está haciendo lo que debiera, mientras que si es menor o mayor de 1.0, está haciendo menos o más de lo que de él se esperaría.

En las figuras 5.2.1 y 5.2.2 se presentan los resultados que generan ambos programas para la actividad del catalizador y según se observa puede decirse que ambos procedimientos dan los mismos resultados ya que la "forma" de las curvas que se presentan son análogas, de aquí que con cualquiera de los dos procedimientos que se use las conclusiones que puedan obtenerse serán las mismas.

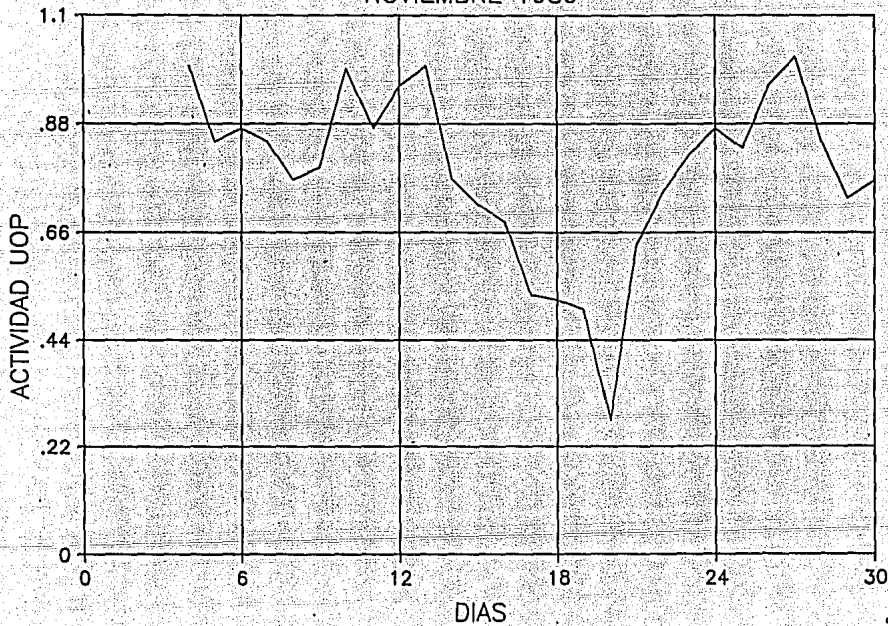
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



5.3 Evaluación de la operación de la planta y comportamiento del catalizador.

Usando como procedimiento para evaluar la actividad del catalizador el desarrollado por EXXON, se analizaron varios meses de operación de planta como a continuación se describe (ver inciso 5 pag. 45).

CPN del catalizador.- Adicionalmente a la figura 5.2.1 presentada en el inciso anterior, en las figuras 5.3.1, 5.3.2 y 5.3.3, se presenta la variación del CPN durante tres meses de operación (las letras en cada punto de la gráfica indica cual de los reactores estaba en regeneración). Según se observa en las figuras 5.2.1 y 5.3.1 cuando un reactor está en regeneración más días de la cuenta (el C en la figura 5.2.1 y el D en la figura 5.3.1) la actividad del sistema cae monótonamente y vuelve a subir cuando el reactor que fué regenerado entra nuevamente en operación; esta interpretación es bastante evidente e inmediata además de esperada, ya que acaba de entrar un reactor regenerado.

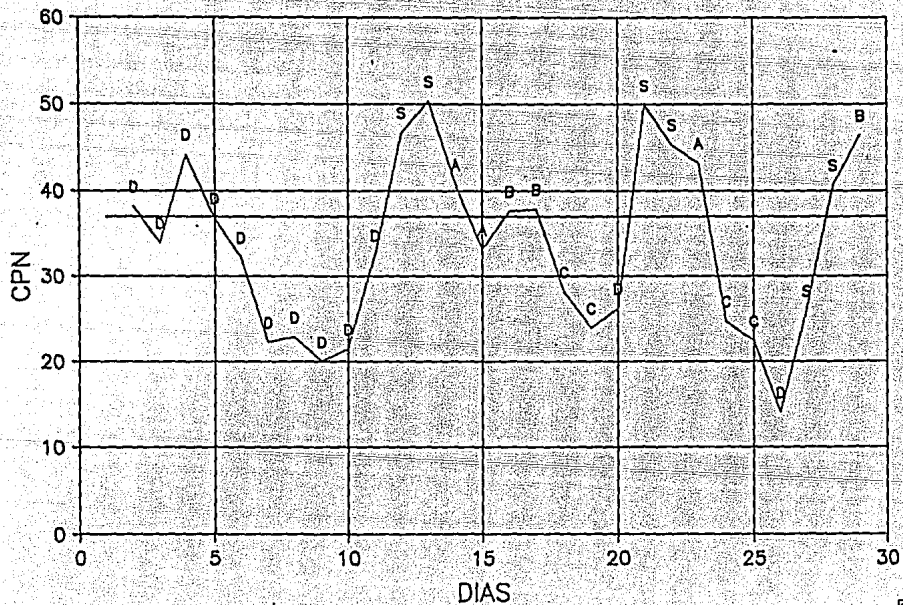
De acuerdo a las condiciones de severidad fijadas por EXXON la regeneración de un reactor debe durar un día; en la práctica y debido a diversos problemas operacionales el tiempo varía en 36 horas y varios días.

La variabilidad del CPN en el resto de la información presentada es bastante mas difícil de interpretar debido, básicamente, a la falta de información del agua y del cloro contenido en los reactores. Sin embargo se pueden hacer las siguientes observaciones:

- a) En términos generales cada vez que un reactor regenerado entra en operación, la actividad del sistema sube. (Fig.5.2.1)

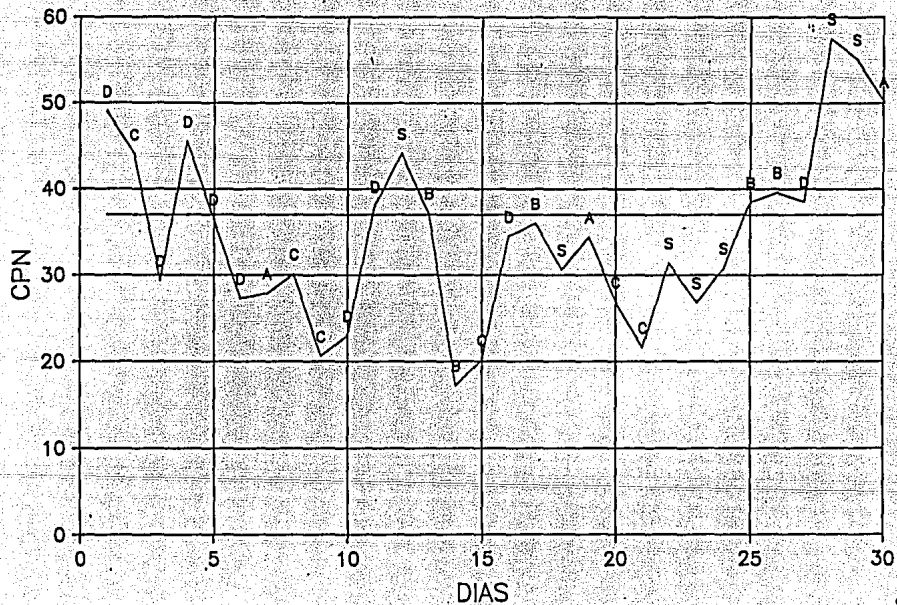
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

JULIO 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

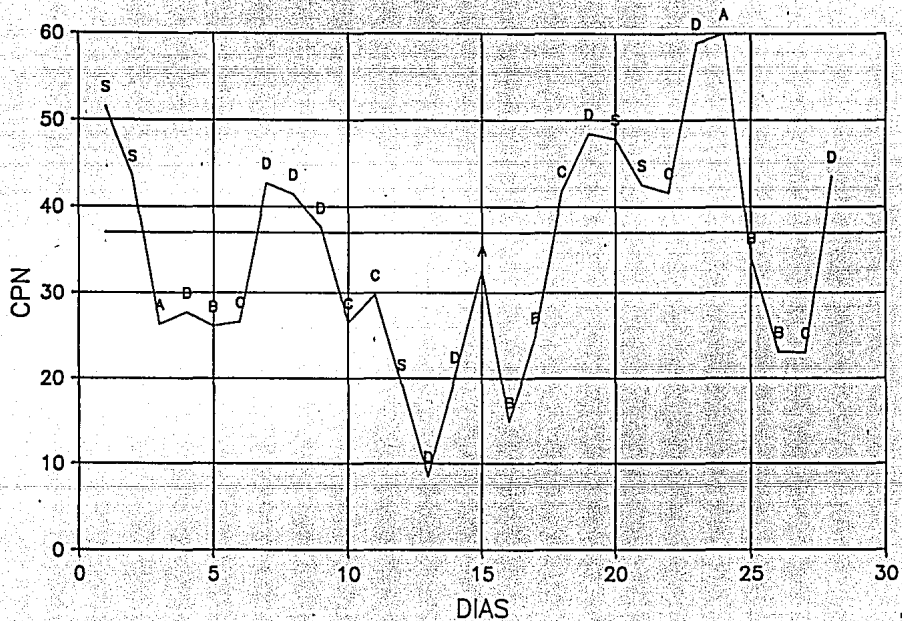
DICIEMBRE 1989



- 19 -

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



b) Incrementos de temperaturas promedio de los reactores (EIT) a espacio velocidad constante ó disminuciones en el espacio velocidad a temperatura constante provocan caídas en la actividad (operación más severa); lo anterior se ilustra en las figuras 5.3.4 a 5.3.11.

NOTA: las siglas EIT (Equivalent Isothermal Temperature) es un resultado que se obtiene a partir de el perfil de temperaturas en cada reactor, ponderado con la cantidad de catalizador en el mismo

c) Un punto que debiera ser particularmente importante en la actividad mostrada por el sistema es el contenido del agua y del cloro. De todos los datos disponibles es difícil poder alcanzar una conclusión con respecto a estas variables, sin embargo para el mes de Febrero de 1990 se observa que cuando el agua y el cloro se "controlaron" en 15 ppm y 1 ppm se alcanzaron los máximos valores del CPN, en forma sostenida, lo cual es por demás significativo (figuras 5.3.20 y 5.3.21).

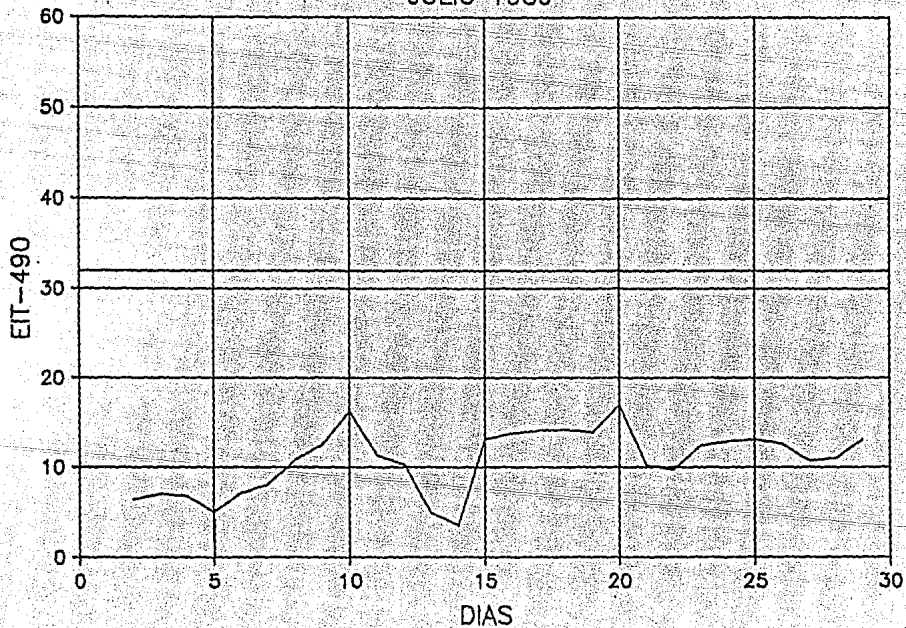
d) Otro aspecto que pareciera revelar el estado del sistema catalítico en cada reactor es el siguiente (interpretado con toda la arbitrariedad que es posible). Tomando en cuenta que el CPN de diseño es 37, se hizo un conteo de los valores del CPN para los meses de diciembre de 1989 y febrero de 1990.

Del comportamiento del valor del CPN al sacar a regeneración cada uno de los cuatro reactores, se puede concluir lo siguiente:

REACTOR EN REGENERACION	Número de veces que el CPN es mayor de 37	Número de veces que el CPN es menor de 37	Total de veces en regeneración
A	2	4	6
B	2	9	11

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

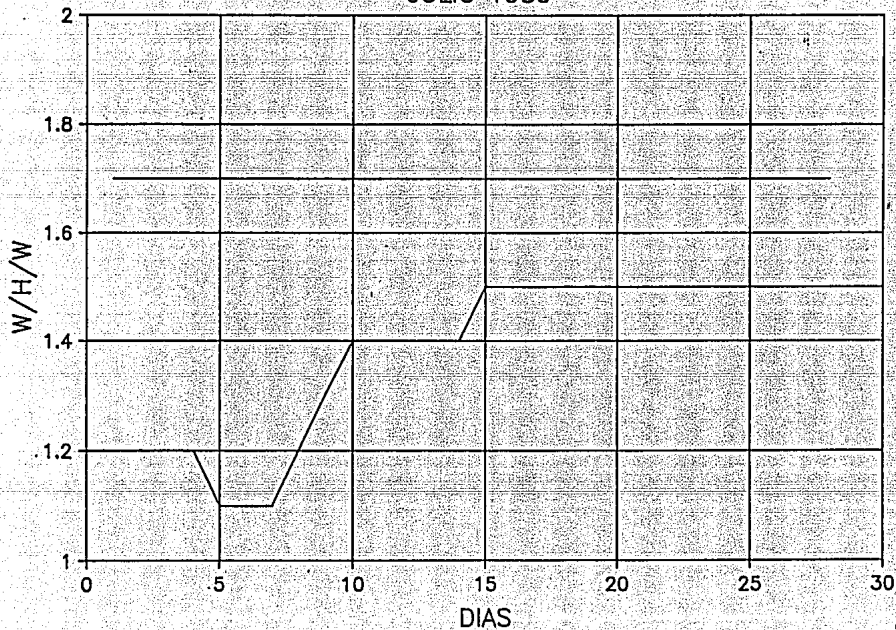
JULIO 1989



- 64 -

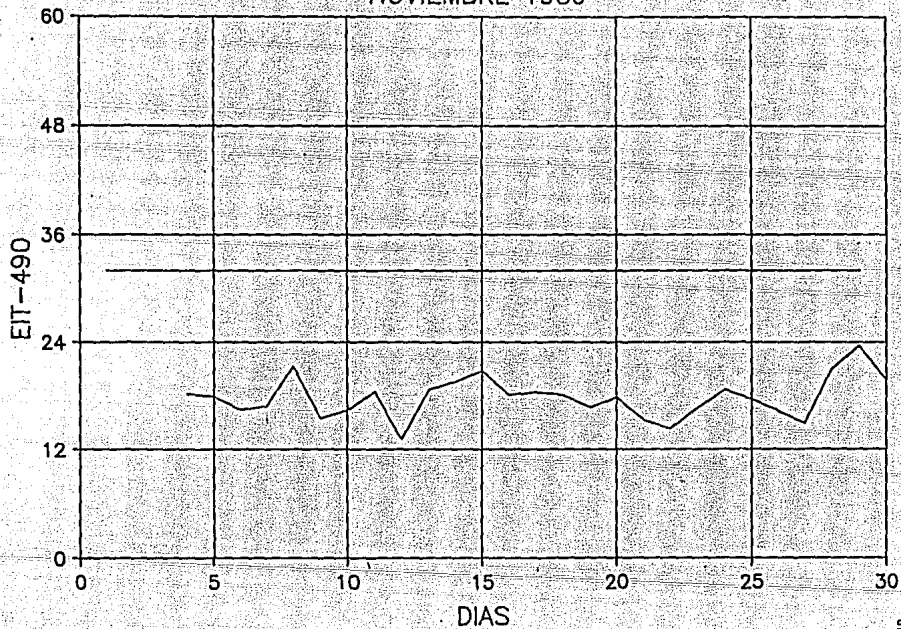
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

JULIO 1989

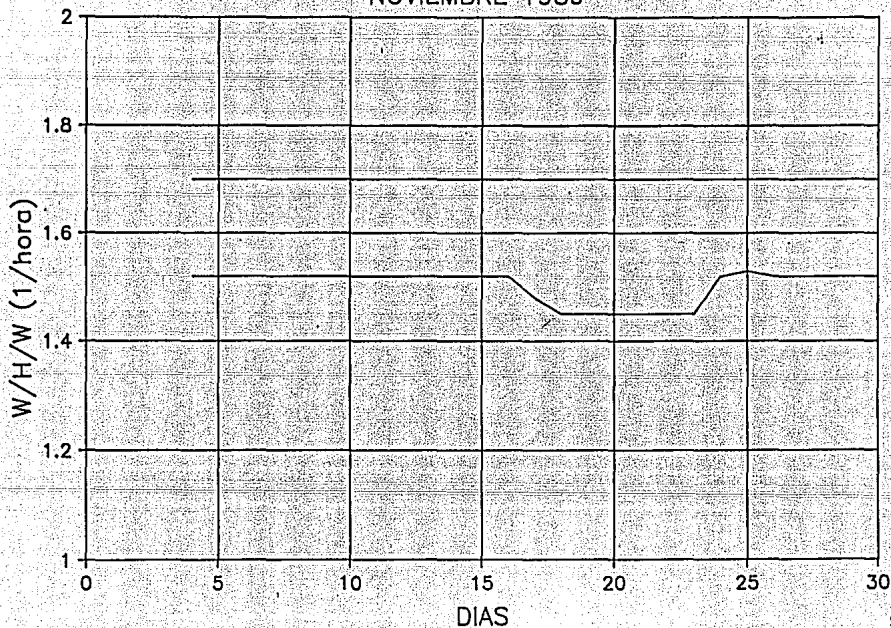


PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989

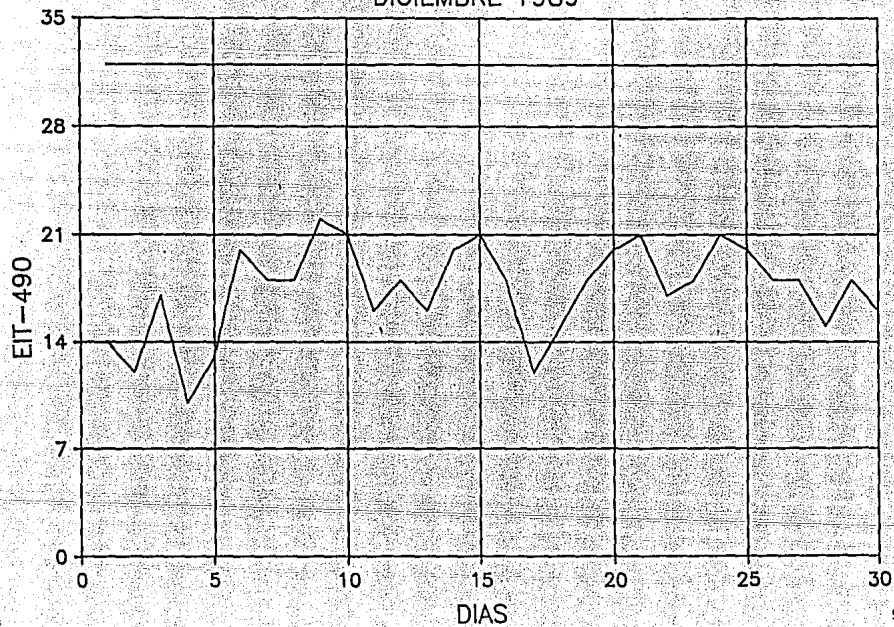


PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA
NOVIEMBRE 1989



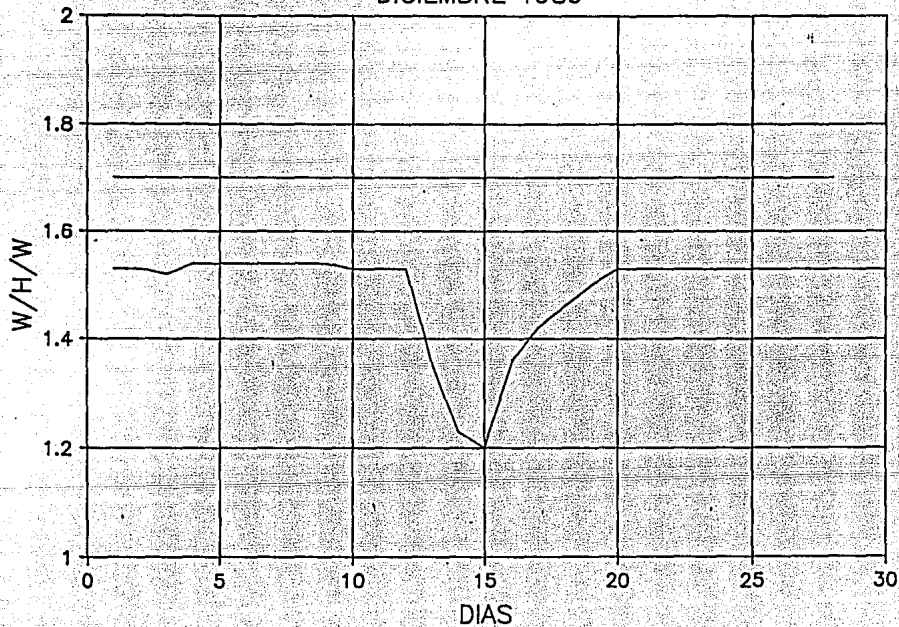
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

DICIEMBRE 1989



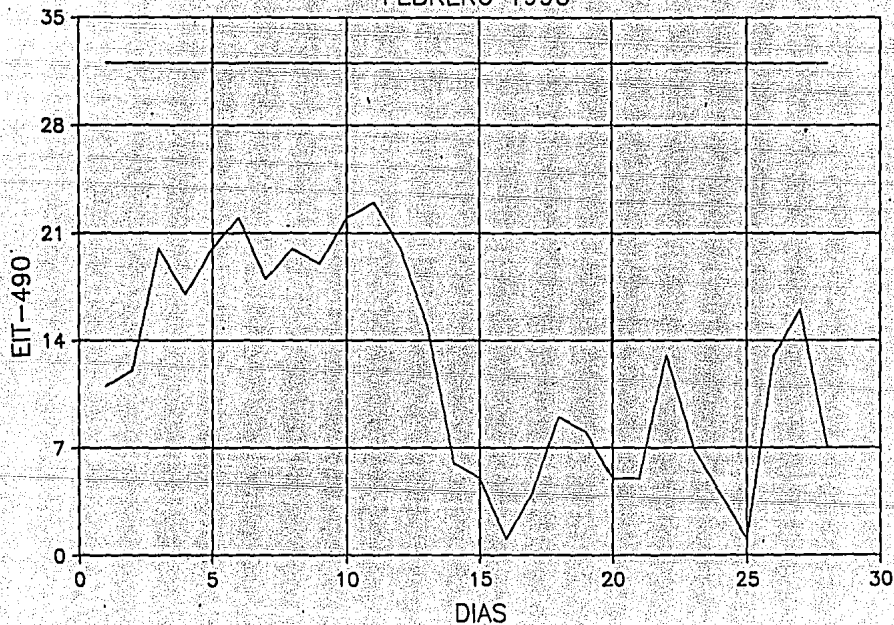
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

DICIEMBRE 1989



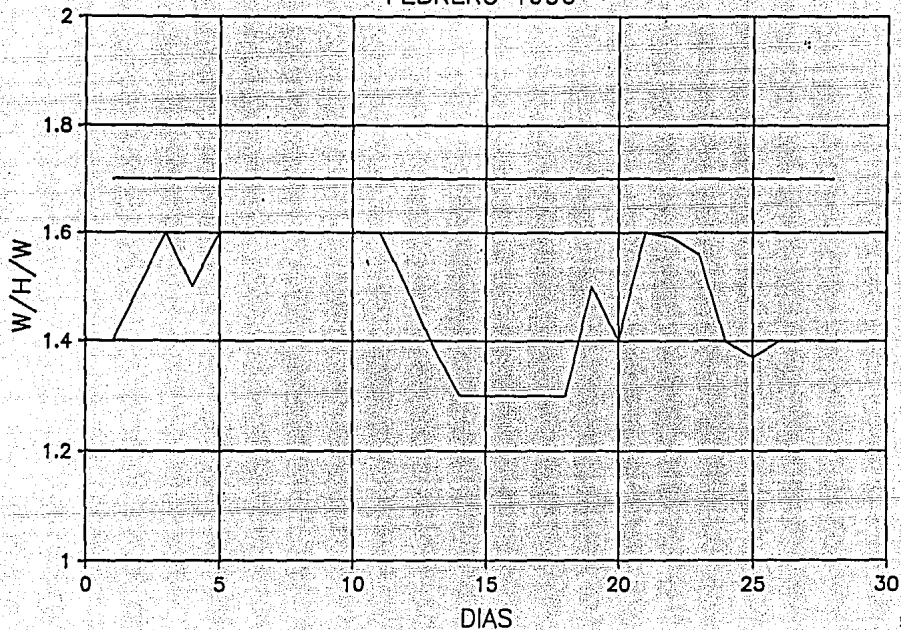
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



- 71 -

5.3.11

C	4	9	13
D	10	7	17
S	8	6	14

NOTA: (en los meses considerados no hubo anomalías en la operación que provocan el sostenimiento continuo de reactores sin regenerar).

Los números en la tabla anterior pueden interpretarse como sigue:

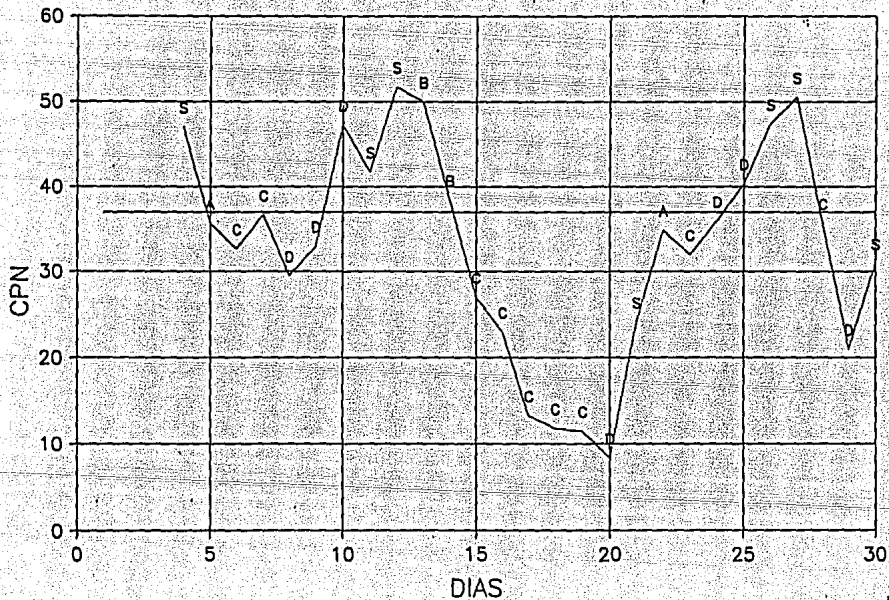
- d1) Sacar de operación a los reactores A, B y/o C, para su regeneración, provoca que el valor del CPN baje de 37, mas veces de las que sube de 37; es decir el sistema se "desactiva". Posiblemente porque el quinto reactor (Swing.S) ha perdido actividad en forma permanente
- d2) La situación contraria ocurre con los reactores D y S siendo mas notorio este efecto en el reactor D lo cual puede interpretarse como que el catalizador ha perdido actividad permanentemente o bien que el balance agua/cloro no es el adecuado.

Habiendo interpretado la variación de la del CPN (actividad) del catalizador a partir de las variables de operación de la planta (EIT, espacio velocidad y secuencia de regeneración) queda por correlacionar la variación del CPN con la producción de aromáticos en la planta, lo que se presenta a continuación para dos de los meses que se analizaron.

a) Noviembre de 1989. En la figura 5.3.12 se presenta la variación del CPN mientras que en las figuras 5.3.13 a 5.3.15 se muestran las variaciones del contenido de naftenos, aromáticos y parafinas respectivamente en la carga y en el reformado, corregido este último por el porcentaje de reformado, pudiendo hacerse las siguientes observaciones.

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

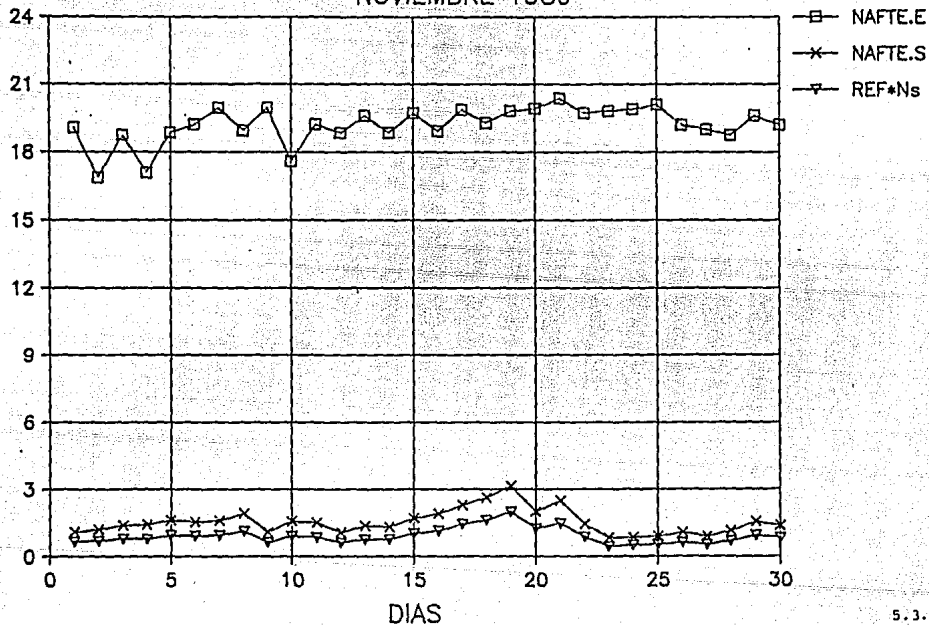
NOVIEMBRE 1989



- 73 -

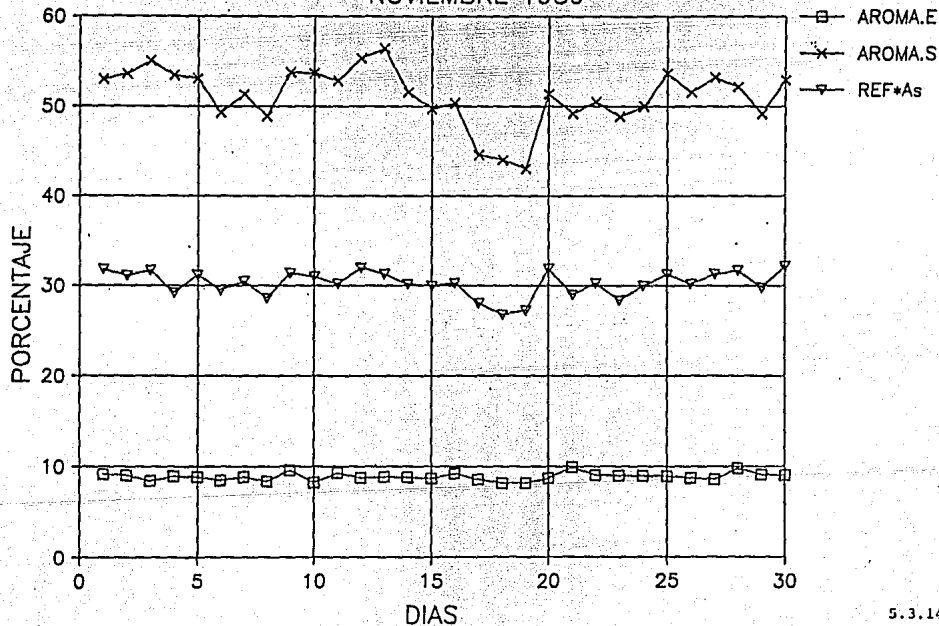
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



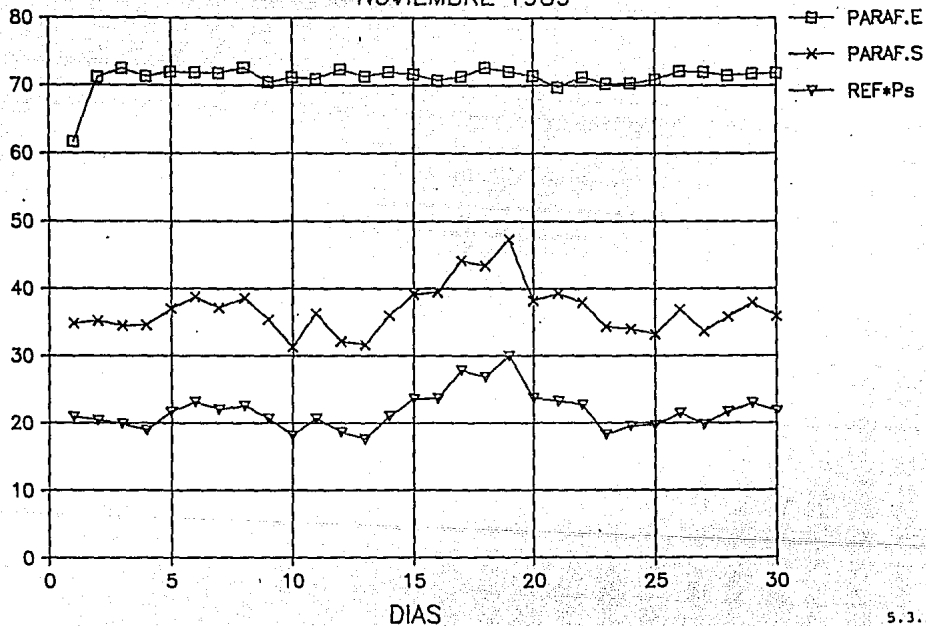
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



a1.- Naftenos. La pérdida de naftenos (entrada-salida corregida) es casi constante en un valor de 18.5%, excepto los días en que el CPH bajó (día 15 a día 21) y además la temperatura de reacción fue inferior al resto de los días de operación. Este comportamiento puede interpretarse como si el estado del catalizador (balance agua/cloro y carbonización) no afectara substancialmente la deshidrogenación de naftenos (de hecho la carbonización del catalizador si afecta la deshidrogenación ya que "tapa" al platino); por otro lado, la deshidrogenación de los naftenos no requiere de la presencia de los sitios ácidos del catalizador.

a2.- Aromáticos. La ganancia de aromáticos en el transcurso del mes fue al igual que en el caso anterior, mas o menos constante en un valor de 20%, excepto los días ya señalados donde el incremento de aromáticos bajó a 17%, debido, aparentemente, a la disminución de la severidad (disminución de la temperatura de operación).

a3.- Parafinas. Para este tipo de hidrocarburos se observa en la figura 5.3.15, que existió una pérdida neta de parafinas del orden de un 50%, excepto los días ya señalados en que esta pérdida bajó a un 43%, por el motivo ya señalado en los dos puntos anteriores.

a4.- Por otro lado, si se analizan las tres observaciones anteriores en conjunto se puede concluir que del 50% de pérdida de parafinas solamente un 3% se convirtió a naftenos y un 47% se "rompió" (craqueó) térmicamente a hidrocarburos mas ligeros, en lugar de isomerizarse para su posterior ciclización (producción a nafténicos) y finalmente deshidrogenarse. Este tipo de comportamiento se observa cuando el balance agua/cloro sobre el catalizador no es el co-

recto ya que bajo estas condiciones el craqueo se ve favorecido sobre la isomerización. Adicionalmente, un catalizador sobreclo- rado promueve no tan solo el craqueo si no también la formación de coque.

b) Febrero de 1990. (figuras 5.3.16 a la 5.3.19). El análisis para este mes es enteramente análogo al presentado con anterioridad. Las obser- vaciones para este mes son las siguientes. (NOTA: durante el mes de noviembre la temperatura promedio del reactor fué de 508 C y mien- tras que para el mes de febrero fué de 510 C la primera mitad del mes y 498 C la segunda) según se muestra en la figura 5.3.10.

b1.- Naftenos. Según se observa en la figura 5.3.17, la pérdida de naf- tenos se mantuvo aproximadamente constante en un valor de 18%, excepto los últimos cuatro días mostrados donde baja hasta un 15% y vuelve a subir a 19%.

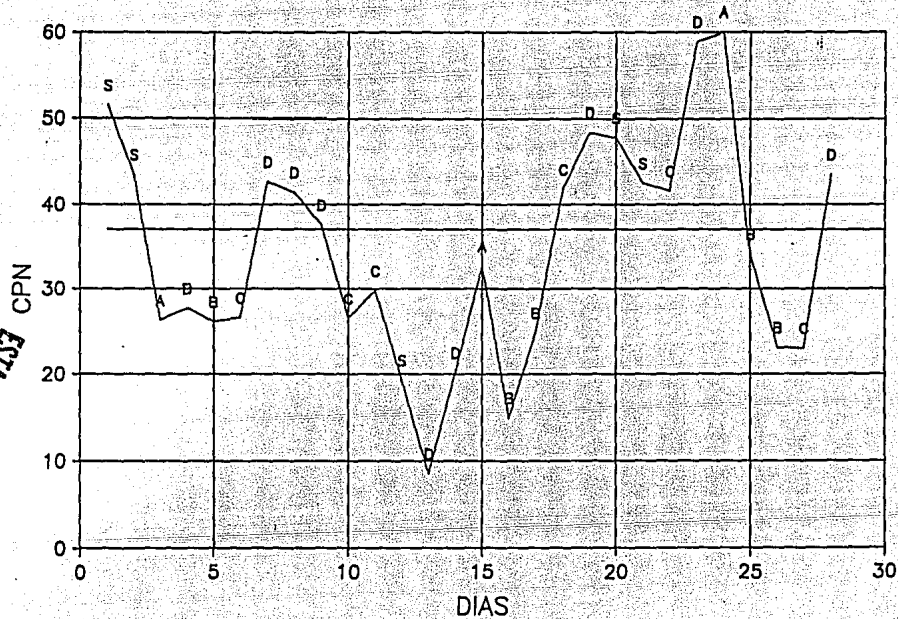
Este comportamiento pudiera ser explicado por la substitución del reactor B. que sale a regeneración, por el reactor "swing" que pa- ra el día 24 ya tenía tres días de operación y pudiera estar muy carbonizado.

b2.- Aromáticos. En promedio (figura 5.3.18), la ganancia de aromáticos en el mes fué del orden de un 27%, alcanzando valores tan bajos - con 17%, cuando el CPN bajó (día 13) y tan altos como 34%(día 24). Cuando el CPN alcanzó valores inusualmente altos de 60 (en la his- toria reciente de la planta, los últimos dos años, no se habían presentado valores del CPN de la magnitud mencionada).

b3.- Parafinas.(figura 5.3.19). Los resultados para este caso muestran

PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990

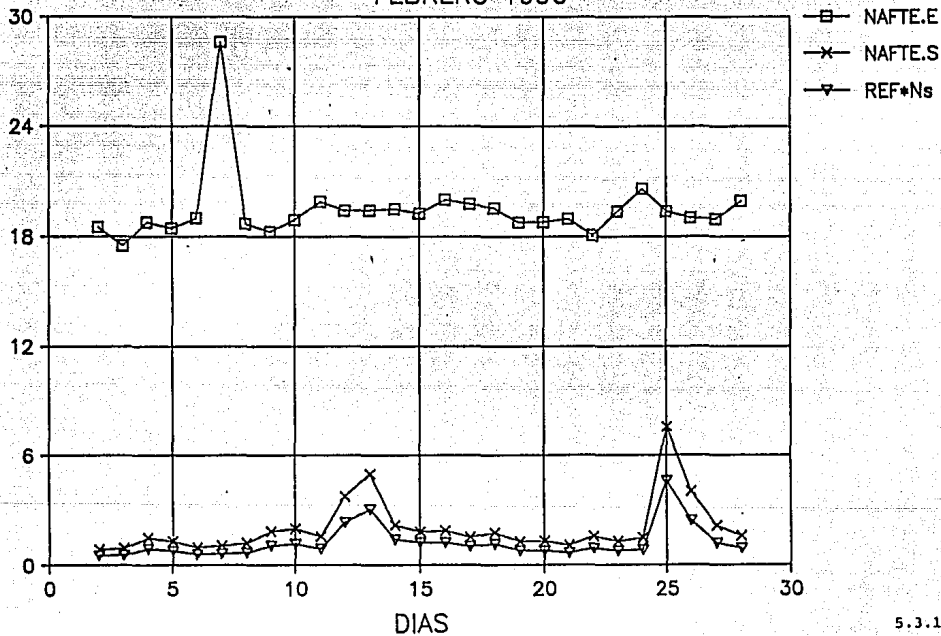


CPN
 ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 79 -

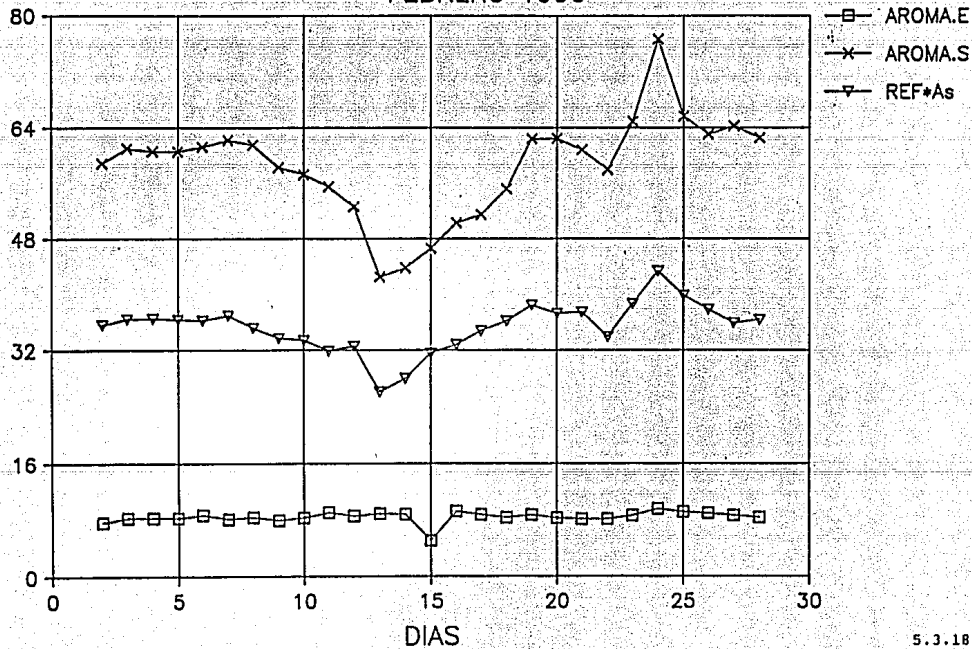
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



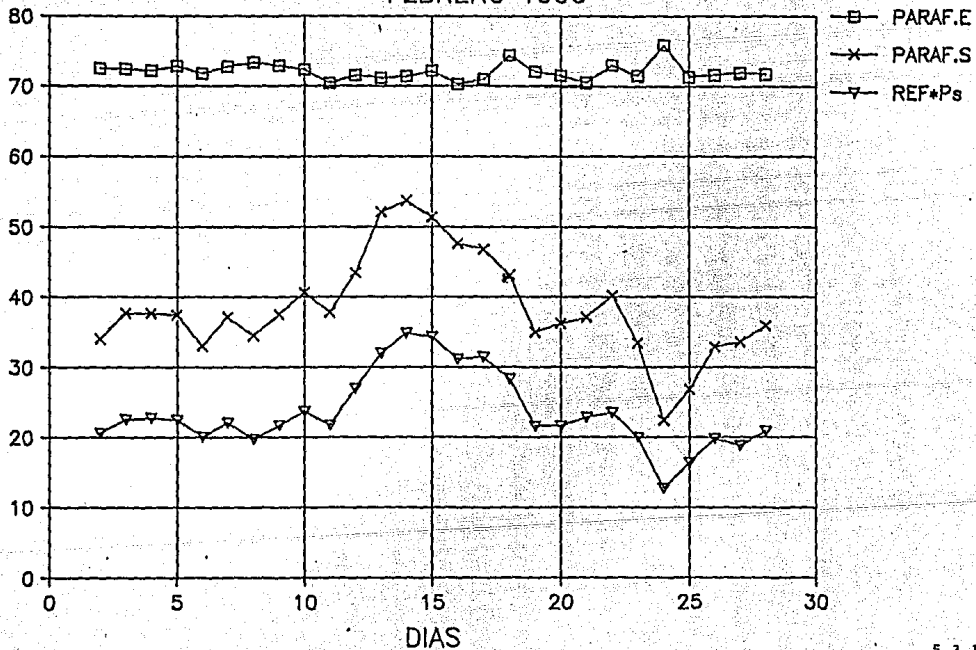
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



que la pérdida de parafinas fué de un 50% aunque llegó a valores tan bajos como 37% cuando el CPN alcanzó su valor bajo (día 13) y un valor alto de 63% cuando el CPN alcanzó el valor de 60.

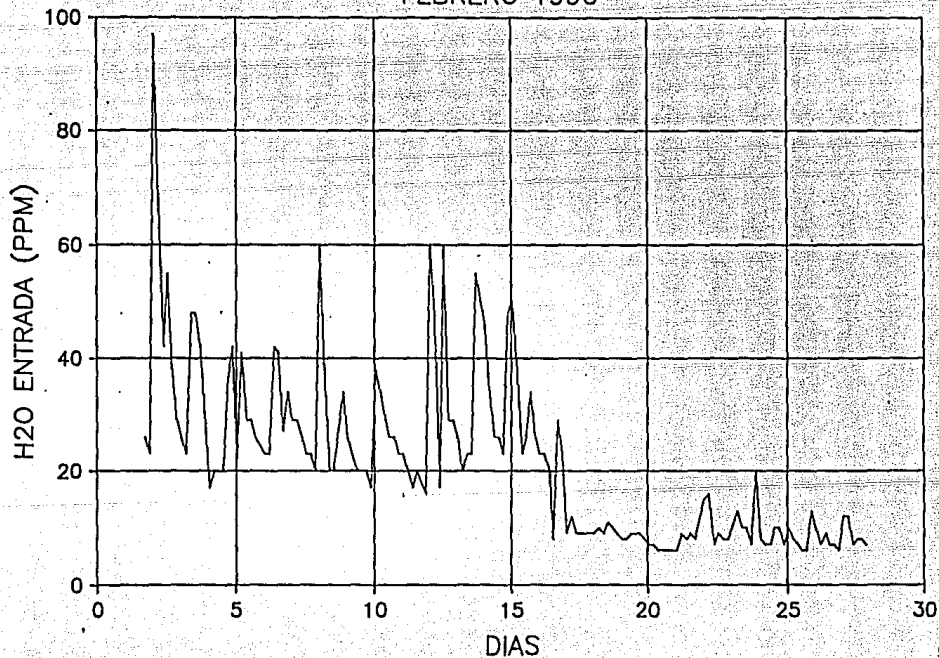
- b4.- Analizando en conjunto los tres puntos anteriores se observa que para la primera mitad del mes del 50% de parafinas convertidas un 10% pasó a nafténicos y a aromáticos y el restante 40% se craqueó lo cual contrasta con los resultados del mes de noviembre que arrojó solo un 3% de conversión de nafténicos. En la segunda mitad de febrero del 51% de parafinas convertidas un 12% pasó hasta aromáticos lo cual contrasta nuevamente con la primera mitad del mes de noviembre. Es notorio que además de la ganancia de aromáticos, ésta se logró con mucha menor temperatura promedio de reacción (498 C contra 510 C).

Para explicar este comportamiento aparentemente anómalo es necesario recurrir a otro tipo de factores. Revisando la historia de operación para los dos meses en cuestión, los eventos que explican los resultados observados son los siguientes:

- c1.- Control muy pobre de la relación agua/cloro durante el mes de noviembre (figura 5.1.1 y 5.1.6).
- c2.- La primera mitad del mes de febrero tuvo mejor control agua/cloro que la de noviembre.
- c3.- La relación agua/cloro se mantuvo adecuada durante la segunda mitad del mes de febrero (figura 5.3.20 y 5.3.21) siendo este evento el que justifica los resultados observados.

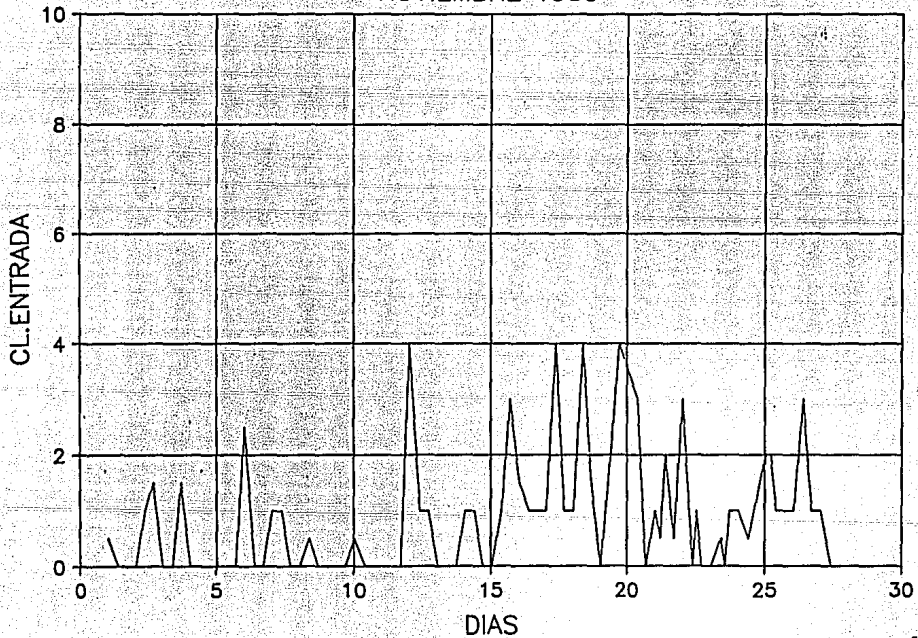
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

FEBRERO 1990



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



5.4 Predicción de rendimientos.

Un último aspecto que resulta bastante importante desde un punto de vista operativo, es el de predecir la producción de aromáticos (BTX). Para tal propósito se hicieron algunas corridas de simulación con varios programas que se tienen disponibles en Petróleos Mexicanos, uno de ellos desarrollado por la UOP y otro programado por la sustentante de este trabajo y que está basado en una serie de procedimientos gráficos desarrollados por EXXON. Los resultados obtenidos fueron los siguientes

a.- Predicción del porcentaje de reformado.

En las figuras 5.4.1 y 5.4.2 se presentan los resultados obtenidos con los procedimientos de UOP y de EXXON. Según se observa la predicción del porcentaje de reformado se ajusta razonablemente bien a los datos reales tomando en cuenta que en la planta no necesariamente se hace un corte preciso a la salida de los reactores. Es de hacerse notar que si bien la dispersión de resultados es mayor para el programa de EXXON, también lo es que el programa de UOP predice del orden de un 3% menos de reformado que traducido a aromáticos resulta significativo.

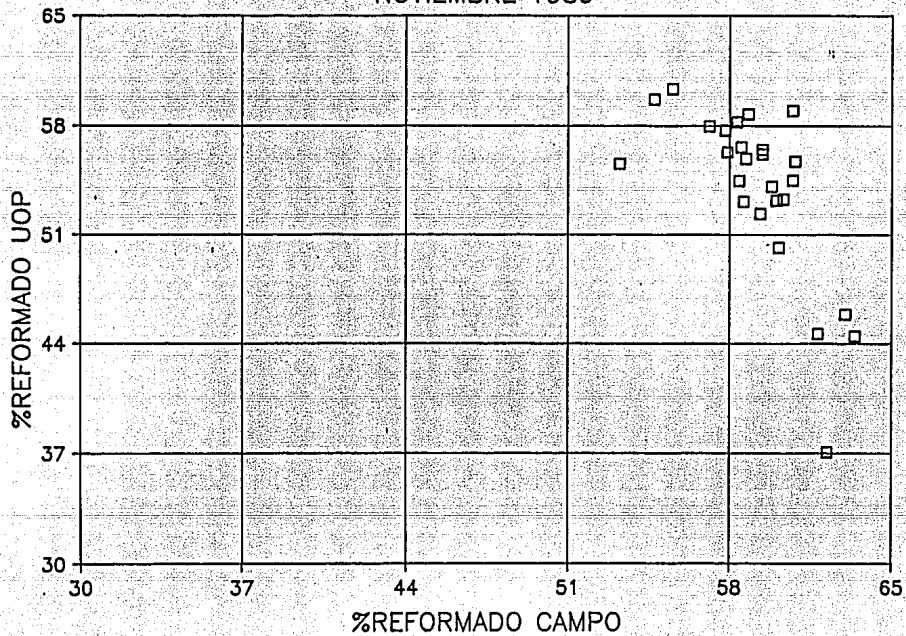
b.- Predicción de la producción de aromáticos.

Debido a problemas en la concepción del programa de UOP no fué posible de llevar a cabo corridas que permitieran predecir la producción de aromáticos, por lo que a continuación solamente se describen los resultados obtenidos con los procedimientos de EXXON.

bi.- Benceno. según se muestra en la figura 5.4.3, la predicción del

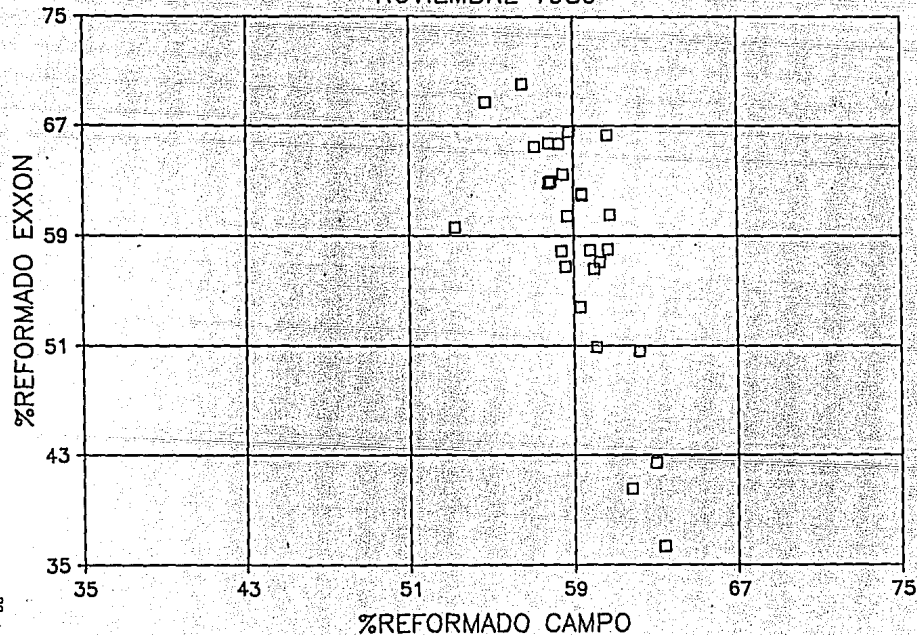
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



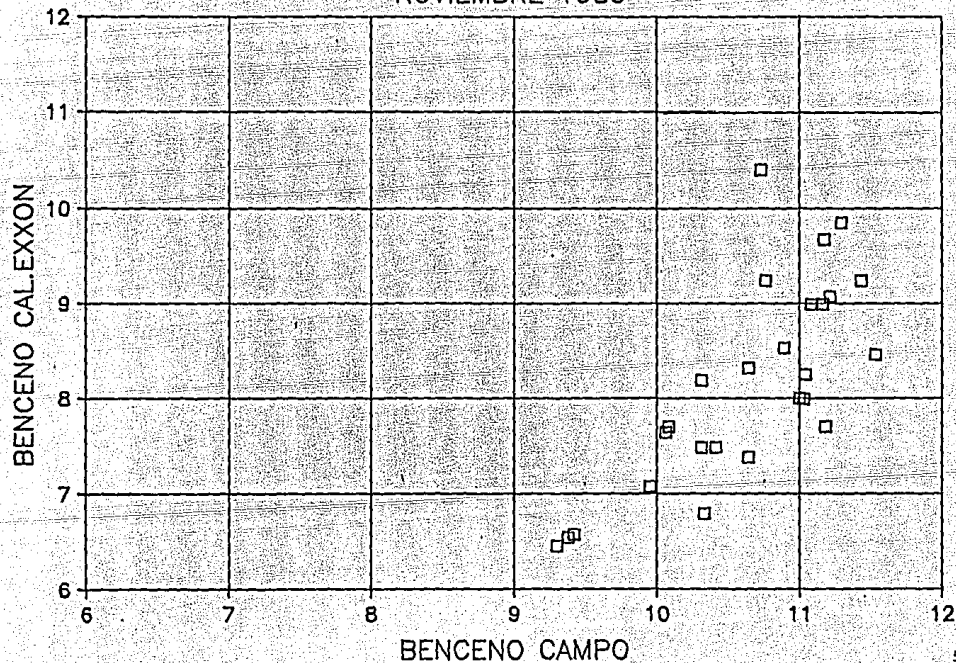
contenido de benceno en el reformado es del orden de un 3% inferior al real obtenido. Debido a esta deficiencia se intentó corregir esta anomalía, lo cual se logró pero al lograr el ajuste se provocó un desajuste en el balance de materia de la planta por lo cual se optó por tener un programa que subestimara la producción de benceno.

b2.- Tolueno. En la figura 5.4.4 se comparan las predicciones contra los resultados reales de la planta para el tolueno. Según se observa, el ajuste es bastante bueno, salvo cuatro puntos que en una población de 30 datos no son representativos del comportamiento real.

b3.- Xilenos. Las observaciones presentadas para el caso anterior son igualmente válidas para los xilenos, según se presentan los resultados en la figura 5.4.5.

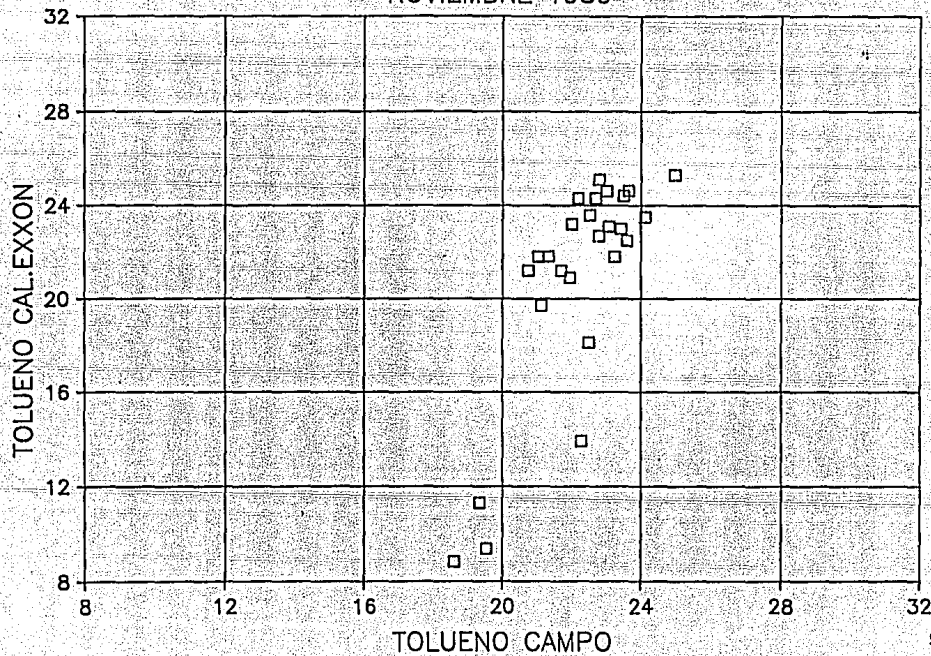
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



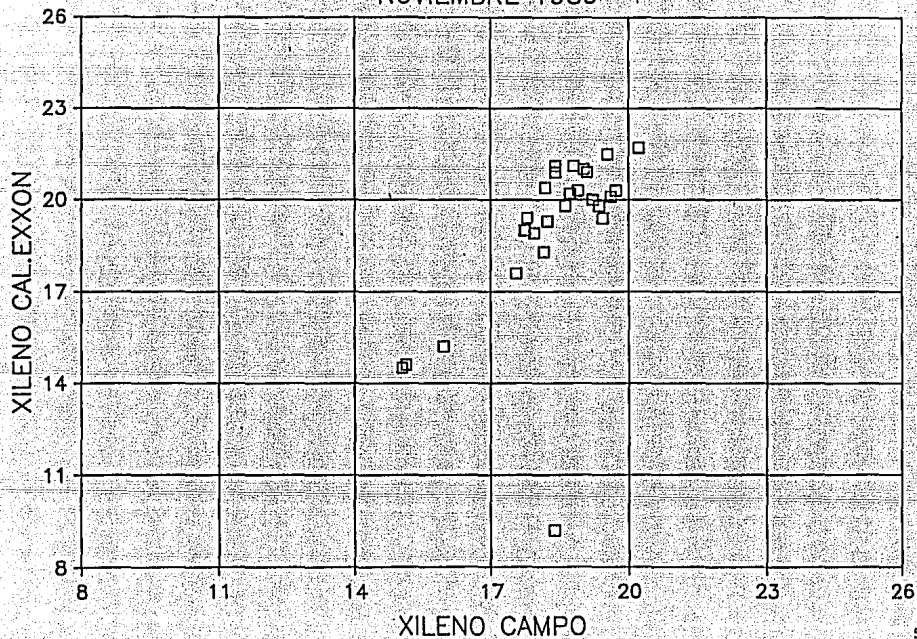
PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



PLANTA BTX. C.P. CANGREJERA

NOVIEMBRE 1989



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El objetivo principal de la presente tesis consistió en poder tener disponible una metodología de cálculo que permitiera evaluar el estado en que se encuentra el catalizador de una planta reformadora de naftas, dedicada a la producción de aromáticos (benceno, tolueno y xilenos).

La metodología a la que se hace referencia son los programas de EXXON y UOP que han sido adecuados y modificados para su uso cotidiano. Desafortunadamente estos programas solo pueden ser manejados por personal de Petróleos Mexicanos (salvo casos comunes de piratería).

Para tal propósito se compararon los resultados obtenidos usando dos procedimientos disponibles, uno generado por el licenciador del proceso (EXXON) y otro por la compañía UOP, también licenciadora de procesos de reformación. Independientemente del valor numérico que produce cada uno de los procedimientos señalados, así como las causas que motivan las variaciones observadas en las figuras 5.2.1 y 5.2.2, se puede concluir que ambos procedimientos señalan las mismas variaciones de la actividad del catalizador, sin explicar el porque de ellas.

Desde el punto de vista de la evaluación de la actividad del catalizador el objetivo de la tesis está parcialmente cubierto, sin embargo resulta que lo más importante es el poder explicar el porque de las variaciones y su efecto sobre la producción de aromáticos, lo cual se resume a continuación.

- 1.- Existen tres factores que generan una desactivación acelerada del catalizador, factores que pueden ser controlados fácilmente por el operador de la planta.
 - a.- Temperatura de operación a los reactores (EIT). Para una carga fi-

ja a la planta (espacio velocidad) el aumentar la temperatura de operación equivale a aumentar la severidad de la misma y esto favorece la carbonización del catalizador, desactivándolo.

b.- Espacio velocidad en los reactores (W/H/W). Para una temperatura de operación fija de los reactores (EIT) el bajar la carga a la planta (baja el espacio velocidad) equivale a aumentar la severidad de la operación lo que, al igual que en el caso anterior, favorece la carbonización del catalizador, provocando la pérdida de actividad.

c.- Frecuencia y secuencia de regeneración de los reactores. Si un reactor se mantiene en operación más tiempo de lo debido o bien si la operación se mantiene con severidades altas, lo cual se puede determinar si se calcula continuamente la actividad del sistema catalítico y se observa que esta decae monótonamente, resulta que como resultado de que el catalizador pierde el agua y el cloro que agua y el cloro que son los elementos que promueven la formación de naftenos y por consiguiente de aromáticos, el catalizador deja de cumplir su cometido pasando a ser un elemento inerte por lo que las parafinas en el sistema quedan expuestas a altas temperaturas sin otra posibilidad que ser destruidas (craqueadas) a moléculas más pequeñas lo cual, por supuesto, no aporta mayor beneficio al propósito principal de la planta; adicionalmente, el rompimiento térmico de hidrocarburos inevitablemente genera coque sobre el catalizador desactivado.

Por otro lado, alterar la secuencia de regeneración de los reactores del sistema provoca un efecto enteramente análogo al

descrito con anterioridad. Con respecto a este punto, queda por explicar el por que de la secuencia de regeneración recomendada - por el licenciador. Si se analiza cuidadosamente la secuencia de regeneración se observa que los reactores colocados en la posición A y B se regeneran una vez por cada dos veces que se regeneran los reactores en las posiciones C y D, siendo la razón la siguiente:

1.- Según se recordará (cap III) las reacciones que ocurren con mayor facilidad son las de deshidrogenación de naftenos las cuales ocurren principalmente en los dos primeros reactores, mientras que las reacciones de isomerización y deshidrociclización no alcanzan a ocurrir en éstos.

2.- Cuando la mezcla de hidrocarburos alcanza el tercer y cuarto reactor se requieren mayores temperaturas y/o catalizador más fresco (mas activo) para que las reacciones de isomerización y deshidrociclización ocurran; bajo estas condiciones, el sistema reaccionante tiende a formar carbón por lo que es necesario regenerar con mayor frecuencia los últimos dos reactores.

3.- Con respecto al reactor "swing" o de reemplazo se procura que cuando esté en las posiciones 3 y 4 esté más activo que cuando se le coloca en las posiciones 1 y 2.

2.- Otro factor de importancia en la actividad del catalizador y como consecuencia en la formación de aromáticos, es la relación agua cloro que se mantiene en cada uno de los reactores.

Según se observa en el análisis teórico que se presentó en el capítulo V, el contenido de agua y cloro en el catalizador debiera mantener una relación agua/cloro promedio, 15/1 respectivamente.

Desafortunadamente ninguna de las dos características se observa en la operación actual de la planta.

- 3.- El señalamiento hecho en el punto anterior tiene consecuencia dramática sobre la producción de aromáticos. Según se describió en el capítulo V, cuando los reactores operaron a altas temperaturas y con escaso control, sobre la relación agua/cloro, las parafinas que entran a los reactores casi en su totalidad se craquean a parafinas menores y la formación de naftenos a partir de aquellos es casi nula. Este fenómeno, pero en sentido inverso, se observa en la figura 5.3.19 donde al bajar la temperatura de operación y mantener un control sobre el agua y el cloro, permite que una mayor cantidad de parafinas se conviertan a aromáticos lo cual sí es el propósito de la planta.

Resumiendo lo expuesto con anterioridad; resulta evidente que es posible correlacionar la variación de la actividad del catalizador con el comportamiento de la planta y, al mismo tiempo, visualizar estrategias que permitan asegurar la buena operación de la misma.

Este punto señala la necesidad de que cuando se analiza la operación de la planta para determinar que es lo que está provocando la alta o baja producción de aromáticos, el análisis deberá tener como marco de referencia la variación temporal de la actividad y esta variación ayudará a decidir que tan frecuente deben ser las regeneraciones.

Un último punto que debe ser señalado como deficiencia grave, no tan solo del personal de operación de la planta si no también de nosotros los estudiantes de la carrera de Ingeniería Química así como de una alta proporción de profesionistas (no de profesionales), es el

hecho de que desde las aulas separamos a la Ingeniería Química y debe recordarse que en cualquier proceso donde existe una reacción y sobre todo sistemas complejos de reacción, no podremos emitir juicios en el proceso por mas ecuaciones y/o números adimensionales que se calculen; debemos recordar que estudiamos para Ingenieros Químicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Catalytic Reforming
Donald M. Little
Penn Well Books.
Fecha de edición 1986.
- 2.- Evaluación de Catalizadores de Reformación de Naftas
Gerencia de Evaluación y Normalización de Procesos
PETROLEOS MEXICANOS.
- 3.- International Chemical Engineering
July 1983
Journal of Catalysis
1988, pg. 112, 357-365.
- 4.- Chemistry of Catalytic Processes
Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A.Schuit
Mc Graw Hill
Edición 1987
- 5.- Manual de Reformación de UOP.
- 6.- Cambio del proceso de regeneración semicontinua a
regeneración continua en las plantas de Reformación
Catalítica.
Tesis de Maestría
Luis Miguel Rodríguez Otal.
Facultad de Química. UNAM