

00568
7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS PARA EL MEJORAMIENTO DEL MANEJO
DE CATALIZADORES RCC DURANTE SU CICLO
INTEGRAL DE OPERACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(OPCION PROYECTOS)

P R E S E N T A :
I.Q. RAUL QUIJANO HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROYECTOS, PEMEX - REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO" EN TULA, HGO. , INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JULIO R. LANDGRAVE ROMERO: _____

SUSTENTANTE:

I.Q. RAÚL QUIJANO HERNÁNDEZ: _____

AGRADECIMIENTOS:

A PEMEX MEXICANOS POR BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE REALIZAR ESTE TRABAJO Y POR TODA SU AYUDA PARA CULMINARLO.

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO POR PERMITIRME FORMAR PARTE DEL CONVENIO DE COLABORACIÓN QUE COADYUVA A LA ACTUALIZACIÓN PROFESIONAL.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO POR SER UNO DE LOS PILARES DE LA EDUCACIÓN EN NUESTRO PAÍS, DE LA CUAL ME ENORGULLEZCO DE HABER FORMADO PARTE COMO ALUMNO Y AHORA COMO PROFESIONISTA EGRESADO DE ELLA.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A LAS SIGUIENTES PERSONAS:

ING. LEOPOLDO GOMEZ CALZADA - REFINERÍA DE TULA.
ING. MARCO ANTONIO AVILA - REFINERÍA DE TULA.
ING. ROBERTO DEL RÍO SOTO – PEMEX - REFINACIÓN.
ING. RAMON EDUARDO NAJAR V. - CONTROL DE PROCESOS.
ING. PEDRO GARCÍA GOMEZ - REFINERÍA SALAMANCA.
M EN C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS - FACULTAD DE QUÍMICA.
DR. CARLOS ESCOBAR TOLEDO - FACULTAD DE QUÍMICA.

EN ESPECIAL A:

ING. M^a TRINIDAD BUENO CARMONA - FACULTAD DE QUÍMICA.
ING. MARCO ANTONIO RIVERA GUZMÁN - FACULTAD DE QUÍMICA
ING. JOSÉ ANTONIO D. MUÑOZ MOYA - IMP.

EN FORMA AÚN MÁS ESPECIAL A:

DR. JULIO R. LANDGRAVE ROMERO.

POR SU ASESORIA Y PACIENCIA PARA CULMINAR EL PRESENTE TRABAJO.

DEDICATORIAS:

A MIS PADRES POR SU APOYO INCONDICIONAL EN TODO MOMENTO Y SITUACIÓN.

A MIS HERMANOS POR MOTIVARME A SEGUIR ADELANTE EN EL CAMINO.

A MI SOBRINO OSCAR Q. G. POR SU VALIOSA AYUDA.

FINALMENTE A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE DE ALGUNA MANERA COADYUVARON PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

ÍNDICE GENERAL.

A. Prólogo.....	8
B. Introducción.....	9
Capítulo I "Generalidades sobre el proceso y las plantas reformadoras".....	10
1.1 Reacciones de reformación.....	12
1.1.1 Deshidrogenación de naftenos.....	12
1.1.2 Isomerización de naftenos.....	12
1.1.3 Deshidrociclización de parafinas.....	13
1.1.4 Isomerización de parafinas.....	13
1.1.5 Hidrodesintegración.....	14
1.1.6 Desmetilación.....	14
1.1.7 Dealquilación de aromáticos.....	15
1.1.8 Polimerización.....	15
Capítulo II "Generalidades sobre catalizadores RCC".....	18
II.1 Clasificación y composición de catalizadores.....	18
II.2 Venenos para catalizadores.....	21
II.3 Catalizadores del IMP-UOP.....	22
II.4 Formas de almacenamiento y transporte de catalizadores.....	24
Capítulo III "Ciclo de operación del sistema reactor-regenerador".....	26
III.1 Operaciones de carga del catalizador en el reactor.....	26
III.1.1 Precauciones durante el llenado.....	26
III.1.2 Problemas de operación originados por un mal llenado.....	27
III.2 Operaciones de descarga del reactor.....	29
III.2.1 Descarga y cribado del catalizador.....	29
III.3 Etapas de regeneración del catalizador.....	35
III.3.1 Quemado del carbón.....	35
III.3.2 Oxidación - Cloración.....	35
III.3.3 Secado del catalizador.....	35
III.3.4 Reducción del catalizador.....	35

III.4 Ciclo de regeneración que se utiliza actualmente en la refinería "Miguel Hidalgo, en la unidad 500".....	42
III.5 Efecto de las variables de operación en el catalizador.....	45
III.5.1 Temperatura.....	45
III.5.2 Presión.....	46
III.5.3 Espacio - velocidad.....	46
III.5.4 Relación molar hidrógeno/hidrocarburos H ₂ /HC.....	47
III.5.5 Tipo de carga.....	47
III.5.6 Sección de regeneración.....	48
III.5.6.1 Flujo de catalizador.....	48
III.5.6.2 Contenido de oxígeno en la zona de quemado de carbón.....	48
III.5.6.3 Inyección de cloro.....	49
III.5.6.4 Aire de la zona de secado.....	49
III.5.6.5 Recirculación de gas en las zonas de quemado y cloración.....	50
III.6 Problemas de operación.....	50
III.6.1 Sinterización.....	50
III.6.2 Formación de óxidos metálicos.....	50
Capítulo IV "Análisis para la recuperación del platino en las refinerías de PEMEX.....	55
IV.1 Métodos de recuperación de platino en catalizador gastado.....	55
IV.2 Tendencias tecnológicas.....	59
IV.2.1 Cambios en la reformación catalítica de naftas.....	59
IV.2.2 Reducción de benceno y contenido de aromáticos.....	60
IV.2.3 Manejo de la producción de hidrógeno.....	60
IV.2.4 Cambio de catalizadores más selectivos.....	61
IV.2.5 Innovación continua en el sistema de regeneración y completa regenerabilidad.....	61
IV.2.6 Transferencia confiable de catalizador.....	62
IV.2.7 Manejo simplificado del catalizador.....	62
IV.3 Disposición de residuos del catalizador.....	64
IV.4 Costos de reformación catalítica.....	65
IV.5 Potencial económico de recuperación de platino de catalizador RCC.....	69
IV.6 Análisis causa - efecto de las pérdidas de platino en el catalizador.....	75

IV.6.1 Recomendaciones.....	78
IV.6.2 Propuestas.....	79
Capítulo V "Conclusiones".....	81
Bibliografía.....	83
Apéndice	85
I.1 Clasificación de plantas reformadoras catalíticas.....	85
I.2 Desarrollo de la Reformación Catalítica en México.....	93
I.3 Importancia del catalizador en este tipo de plantas.....	96

A. PRÓLOGO

Cuando el Coordinador de la Maestría me presentó la propuesta de desarrollar la Tesis en el Análisis para el Mejoramiento del Manejo de Catalizadores RCC durante su Ciclo Integral de Operación, me pareció sumamente interesante y aunque en lo personal no conocía mucho acerca del proceso pienso que desarrollarla me servirá no sólo conocer más a fondo el proceso de reformación, sino para coadyuvar en la medida de lo posible en la mejora del sistema de regeneración parte fundamental de la reformadora catalítica, que es donde principalmente se encuentra el catalizador.

En el presente trabajo el objetivo primordial es efectuar un análisis para lograr un mejoramiento del manejo del catalizador de platino (Pt) en las plantas reformadoras. Por otro lado, se trata de probar la hipótesis de que existe pérdida de metal del catalizador en la regeneración del mismo para probar esta hipótesis se intentará mediante diagramas de causa - efecto, identificando los posibles puntos de pérdida del catalizador y/o metal durante su distribución y/o manejo, en todo el ciclo. Finalmente se presentan diferentes métodos de recuperación de Pt.

En el desarrollo de esta tesis se presenta un panorama general del desarrollo de tecnología, y la operación del proceso, la importancia que tiene el catalizador en el desarrollo del mismo, así como una clasificación de los distintos tipos de catalizadores que se pueden utilizar.

Por otro lado, también se hace hincapié en las diferentes etapas en las que se maneja el catalizador, tales como: Almacenamiento y Carga al sistema de reacción, Ciclo de operación en el sistema, la regeneración, descarga del catalizador reusado (finos y catalizador gastado)

Posteriormente se realiza un análisis para la recuperación de platino, investigando varios métodos mediante los cuales sea factible recuperarlo, también se investiga acerca de las mejores formas de disposición final de los sobrantes del catalizador.

Finalmente, se lleva a cabo un análisis minucioso acerca del manejo actual, no sólo dentro del proceso, sino de toda la logística de distribución del catalizador, desde que PEMEX recibe el catalizador del proveedor hasta que, éste se regresa gastado (como polvos o finos de catalizador) para reutilizar el platino. Asimismo se establecen alternativas que puedan ayudar a mejorar el aprovechamiento del catalizador y minimizar pérdidas. Por otro lado, se elabora un estimado de costos para minimizar de pérdidas con la implementación de las propuestas realizadas.

B. INTRODUCCIÓN

El proceso de reformación catalítica fue desarrollado durante el periodo 1947-1949. En los siguientes 7 años, 13 nuevos procesos de reformación fueron desarrollados y licenciados por varias compañías de petróleo e ingeniería. El proceso ha continuado evolucionando a través de los años, uno de los mayores adelantos fue el diseño en el cual el catalizador se mueve a través de todo el reactor y finalmente al tanque de regeneración.¹

Este proceso se ha estado mejorando continuamente para satisfacer las necesidades cambiantes de la industria; los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores y de ingeniería, han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación.²

Al final del decenio de 1960 ocurrió un desarrollo muy importante en los catalizadores: la comercialización de catalizadores bimetálicos para reformación. Estos catalizadores han demostrado dar mejor actividad, estabilidad y selectividad que los catalizadores hechos solamente con platino. En muchos casos las refinerías han podido extender sus operaciones de reformación a mayores cantidades de carga y a niveles más altos de octanaje de los productos.²

En 1971 se arrancó una reformadora que revolucionó el proceso. Se trata de la Reformadora Catalítica con Regeneración Continua, que permite severidades extremadamente altas, sin hacer paros frecuentes debido a las desactivaciones catalíticas.²

La reformación catalítica es un proceso de refinería en el cual la nafta (C_5 - 205°C) se pasa a través de un reactor con camas de catalizador a temperaturas altas y moderadas presiones para incrementar el contenido de aromáticos, y de los hidrocarburos ramificados en la nafta o incrementar el número de octano. Normalmente la nafta se hidrotrea para remover impurezas que inhiben la reacción o envenenan el catalizador. La nafta puede obtenerse directamente de la unidad de crudo o como el fraccionamiento de productos de otros procesos de la refinería, tal como la coquizadora. Generalmente el catalizador es una mezcla con una conformación de 0.2 - 0.35% de Pt y otros metales nobles con halógeno soportada en una base de alúmina pura.^{1*}

* Los números en superíndice ^{1,2} corresponden a referencias bibliográficas, de acuerdo con bibliografía.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO Y LAS PLANTAS REFORMADORAS.

El objetivo de la reformadora catalítica es convertir hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos), conocidos como fracciones nafta, en hidrocarburos aromáticos, tan selectivamente como sea posible.

La reformación catalítica es uno de los procesos más importantes en la transformación del petróleo, ya que a través de la misma se obtienen gasolinas de calidad mejorada (con mayor número de octano (entre 90-120)), o para producir aromáticos. En nuestro país la demanda de combustibles es mayor cada día, además del volumen de combustibles que se usan ahora la calidad ha adquirido mayor relevancia, por tal motivo es necesario incrementar la producción no descuidando su calidad con respecto al octanaje.³

Si bien es cierto que la nueva política ecológica en el ámbito mundial a la que se ven sujetas las compañías petroleras impone una reducción sustancial de los hidrocarburos aromáticos, también es cierto, que la industria petrolera continúa construyendo este tipo de unidades en el mundo, lo que demuestra que el proceso de reformación catalítica mantiene su posición estratégica dentro de las refinerías; vale la pena comentar que el 80% de hidrógeno utilizado en los procesos de hidrotratamiento se produce en las reformadoras.⁴

En el proceso de reformación de petróleo las cargas son naftas ligeras de C_6 a C_{11} , que al reformarse se deshidrogenan, isomerizan, ciclan y deshidrociclan para dar como productos naftenos y aromáticos principalmente. Las temperaturas de operación de este proceso son elevadas, dentro del intervalo de 450 a 530°C, debido a que la reformación es globalmente endotérmica. El proceso de reformación de naftas se realiza en presencia de hidrógeno para evitar la formación de olefinas y compuestos poli-aromáticos precursores de la desactivación por deposición de coque en la superficie catalítica.³

Para el caso de aumentar los aromáticos, la nafta de la carga generalmente contiene un rango más selecto de hidrocarburos (C_6 ; C_6-C_7 ; C_6-C_8 ; C_7-C_8) que se utilizan como materia prima en el producto aromático que se desea obtener. En cualquiera de las aplicaciones, la química básica de la nafta es idéntica. Sin embargo, el procedimiento de aromáticos acentúa, en la mayoría de los casos, las reacciones de los hidrocarburos C_6 y C_7 , que son más lentas y más difíciles de promover.²

Las naftas provenientes de diferentes fuentes de crudo varían considerablemente en cuanto a su "facilidad de reformación". Esta "facilidad de reformación" está determinada principalmente por la cantidad de diferentes tipos de hidrocarburos (parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos) que contiene la nafta. Los hidrocarburos aromáticos pasan por la reformadora básicamente inalterados. La mayoría de los naftenos reaccionan rápida y eficientemente formando compuestos aromáticos. Esta es la reacción básica de la

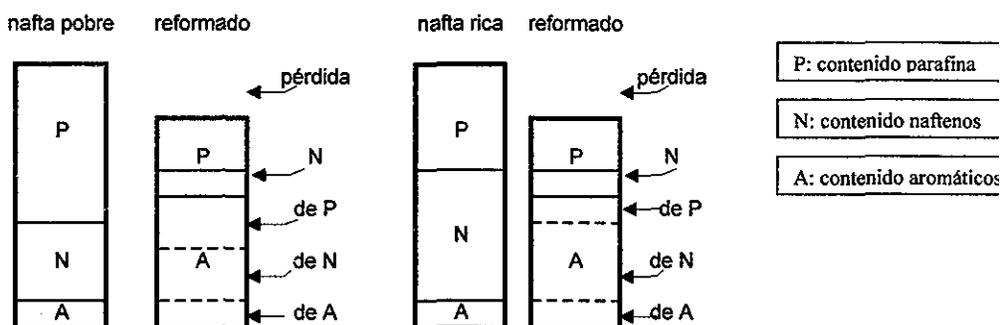
reformación. Las parafinas son compuestos más difíciles de convertir, en la mayoría de las aplicaciones de baja severidad, sólo se convierte una cantidad pequeña de parafinas a aromáticos; En las aplicaciones de alta severidad, la conversión de las parafinas es lenta e ineficiente y constituye un desafío real para el proceso y para el catalizador.²

En la figura 1.0 se muestra la conversión de hidrocarburos que debe efectuarse en una operación de reformación típica de una nafta "pobre" (alto contenido de parafinas, bajo contenido de naftenos) y en una nafta "rica" (bajo contenido de parafinas, mayor contenido de naftenos) . Para la carga más rica será necesario tener una conversión menor de parafinas, facilitando y haciendo más eficiente la operación.²

Figura 1

CONVERSIÓN DEL VOLUMEN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIDROCARBUROS DURANTE LA REFORMACIÓN

CONVERSIÓN DE NAFTA POBRES Y RICAS A REFORMADOS DE OCTANAJE MODERADOS BAJO CONDICIONES CONSTANTES DE OPERACIÓN



Los hidrocarburos alimentados son usualmente despentanizados a 205°C máximo (ASTM D-86-96 punto final de ebullición). Los hidrocarburos de menos de 6 átomos de carbono no son considerados para la reacción, Los cuales se remueven de la alimentación porque su presencia física interfiere con el acceso de los hidrocarburos reformables a los sitios activos del catalizador.¹

Las parafinas son moléculas de hidrocarburos con cadenas lineales o ramificadas saturadas. Las cadenas lineales son denominadas parafinas, las ramificadas se conocen como isoparafinas. Los naftenos son compuestos cíclicos saturados en los cuales los átomos de carbono están enlazados por resonancia mediante enlaces simples y dobles. Anillos de seis carbonos son la base de la estructura aromática en la cual los lados de una cadena o de otros anillos pueden ser adheridos. Los hidrocarburos insaturados se clasifican como **olefinas**, reaccionan rápidamente en el reformador con el catalizador para formar coque. Generalmente estos compuestos son saturados durante la etapa de

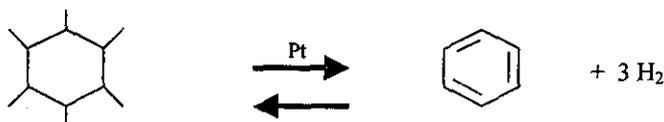
preparación de la alimentación en la hidrotratadora, la cual normalmente precede a la reformadora.¹

I.1 REACCIONES DE REFORMACIÓN.

Las principales reacciones que ocurren en el proceso de reformación son deshidrogenación de naftenos, isomerización de naftenos, deshidrociclización, isomerización de parafinas e hidrocraqueo, entre otras.¹

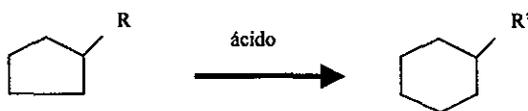
- Deshidrogenación de naftenos

La reacción de deshidrogenación de naftenos es relativamente rápida, en la que los naftenos son convertidos a aromáticos. La mayor parte de la deshidrogenación de naftenos se completa en el primer reactor de la reformadora porque esta reacción es altamente endotérmica, hay una reducción substancial de la temperatura a través del primer reactor. Disminuciones de temperatura de 37.77°C son comunes para diferentes tipos de naftas. Esta reacción es catalizada por una porción de metal precioso de catalizador, produce hidrógeno, y la velocidad de reacción es retrasada por la alta presión parcial del hidrógeno. La conversión de naftenos en aromáticos produce un incremento en la densidad del producto. Finalmente esta reacción se ve favorecida por una temperatura de reacción alta y presión baja.¹



- Isomerización de naftenos

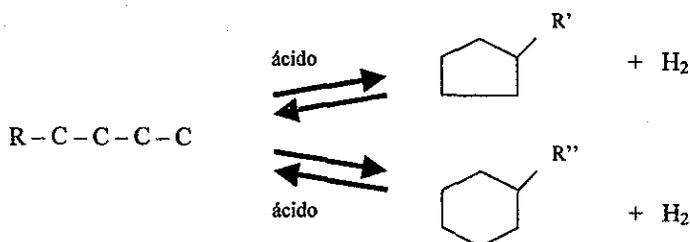
La reacción de isomerización de naftenos procede rápidamente por la acción con ambas porciones ácida (halógeno) del catalizador y en menor grado la porción del metal precioso. Esta reacción produce un rearrreglo de la molécula sin adición de hidrógeno; además la velocidad de reacción no es afectada por la presión. El efecto exotérmico de la temperatura asociado con la isomerización de naftenos es suficientemente pequeño para ser detectado en la unidad reformadora comercial.¹



- Deshidrociclización de parafinas

La deshidrociclización es una importante reacción para el aumento de octano en la cual las parafinas son convertidas a aromáticos, es una reacción relativamente lenta catalizada por ambas partes, la de metal precioso y ácida del catalizador. Esta reacción endotérmica usualmente ocurre en medio del último reactor de la unidad reformadora. La deshidrociclización produce hidrógeno y esta velocidad es retrasada por la alta presión parcial del hidrógeno. La reacción de deshidrociclización aumenta la densidad del producto.¹

La deshidrociclización de parafinas es la reacción más difícil de promover. Consiste en un reordenamiento molecular sumamente difícil de una parafina y a un nafteno. En el caso de las parafinas ligeras, la reacción se ve limitada por las condiciones de balance.²



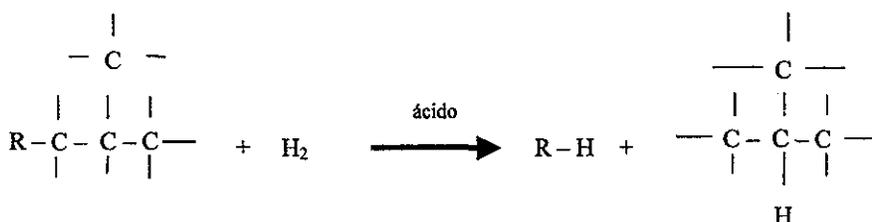
- Isomerización de parafinas

La reacción de isomerización de parafinas procede rápidamente principalmente por la acción de la función de la porción ácida del catalizador. Como la isomerización de naftenos ésta reacción produce un rearrreglo de la estructura de la molécula sin carga neta en la producción de hidrógeno. La velocidad de reacción de isomerización de parafinas no es fuertemente afectada por la presión parcial del hidrógeno. El efecto exotérmico de la temperatura asociado con la isomerización de parafinas no es detectado en la unidad reformadora comercial.¹



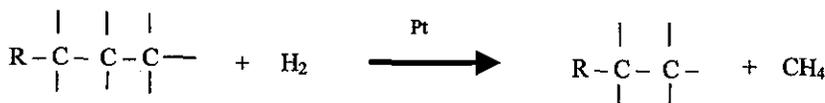
- Hidrodesintegración

Debido a la isomerización forzada del anillo y sus reacciones de formación que tienen que sufrir los alquilociclopentanos y las parafinas de la carga por lo cual el catalizador necesita tener una función ácida, es muy alta la posibilidad de lograr una hidrodesintegración promovida por el ácido. La hidrodesintegración de las parafinas es relativamente rápida y está fomentada por la presión y temperaturas altas. La desaparición de las parafinas dentro del límite de ebullición de la gasolina por medio de hidrodesintegración concentra los aromáticos en el producto y, por lo tanto, contribuye a una mejoría en el octanaje. La reacción, sin embargo, consume hidrógeno, y como consecuencia resultará en un rendimiento reducido del reformado.²



- Desmetilación

Las reacciones de desmetilación ocurren generalmente sólo bajo operaciones de reformación muy severas (alta temperatura y alta presión). Bajo ciertas condiciones puede ocurrir durante el arranque inicial de una unidad después de un cambio o de una regeneración del catalizador. La reacción se cataliza por el metal y es fomentada por alta temperatura y presión. Puede inhibirse atenuando la función metálica del catalizador, agregando azufre o un segundo metal (como en el caso de algunos catalizadores bimetalicos).²



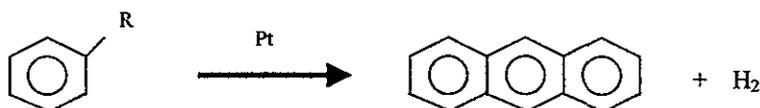
- Desalquilación de aromáticos

La desalquilación de aromáticos es similar a la desmetilación de un aromático, difiriendo solamente en el tamaño del fragmento eliminado del anillo. Si la cadena lateral del alquilo es suficientemente grande, la reacción de desalquilación se ve favorecida, también, por alta temperatura y presión.²

Debido al alto rango de parafinas y naftenos contenido en la carga del reformador, y dado que los índices de las reacciones varían considerablemente dependiendo del número de carbonos del reactante, éstas reacciones ocurren en serie y en paralelo, formando un esquema de reacciones bastante complicado.²

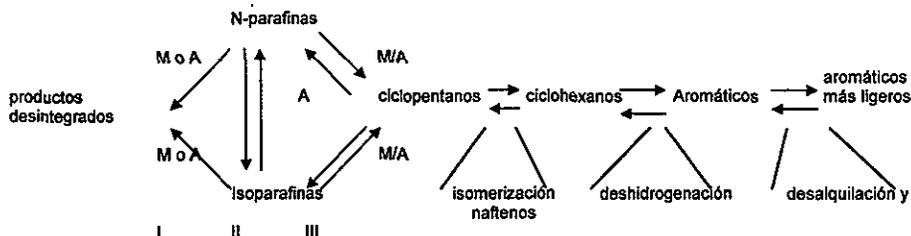
- Polimerización

Esta reacción siempre está presente en el proceso, siendo su característica principal, impartir al reformado un color azul fosforescente, ocasionado por el coroneno que es un precursor de los depósitos de carbón en el catalizador. Esta reacción se incrementa con las altas temperaturas de operación y la deficiencia de cloro en el catalizador.⁷



Las reacciones de importancia secundaria son: polimerización de hidrocarburos, la desmetilación, la desintegración de los compuestos cíclicos y las reacciones de alquilación-desalquilación de los compuestos aromáticos ramificados.²⁰

Figura 1.2
ESQUEMA GENERALIZADO DE LAS REACCIONES DE LA REFORMACIÓN



Leyenda:

- I = hidrodeseintegración y desmetilación (M)
- II = isomerización de parafinas
- III = deshidrociclización.

PUNTOS PREDOMINANTEMENTE ACTIVOS

A = ácido
B = metal

Cuando se hizo la descripción de cada una de las reacciones se mencionaron las características de endotermicidad y/o exotermicidad de algunas de ellas, en la tabla I.I se presentan algunos calores de reacción.

Tabla I.I
CALORES DE REACCIÓN DH.

Reacción	ΔH , kJ/mol H ₂
Parafinas a naftenos	+43.93 (endotérmica)
Naftenos a aromáticos	+70.71 (endotérmica)
Hidrocraqueo	-56.48 (exotérmico)

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

Por la naturaleza tan compleja de las reacciones que se llevan a cabo en la reformación, el control en la operación de la planta juega un papel fundamental para obtener el producto deseado y evitar los indeseables. Lo anterior cobra cada vez más importancia por las actuales exigencias para la calidad de los combustibles.

Si se tiene un buen conocimiento acerca de los mecanismos de reacción, entonces manipulando las variables del proceso se obtendrá el mejor reformado requerido, sin embargo esto no es tan sencillo como parece, ya que se necesitan años de experiencia en la operación de la reformadora y tener una excelente caracterización de los diferentes tipos de nafta o alimentación que entran al proceso, de eso depende entre otras cosas una buena operación y obtención de la calidad deseada.

Aunque al leer el comportamiento de cada una de las reacciones que se llevan a cabo en la reformación parezca que van a resultar de esa manera en la operación real, no ocurre así, hay que recordar que la química no es una ciencia exacta como las matemáticas, en donde $A + B$ es igual a C , y siempre habrá subproductos que influyan en el comportamiento general del proceso en.

Como se puede apreciar en las reacciones el platino como metal promueve tres de las principales, tales como: deshidrogenación de naftenos, demetanización y polimerización, entonces estas son las reacciones en donde puede existir la posibilidad de pérdida del platino según la hipótesis del presente trabajo, sin embargo de dichas reacciones la de condiciones más severas es la demetanización, la cual ocurre en altas temperaturas y presiones.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES SOBRE CATALIZADORES RCC.

Tradicionalmente el catalizador incluía dos puntos separados y definidos, entre los cuales viaja la molécula reactiva, pero en la actualidad se ha modificado - un punto sencillo o un punto complejo es el responsable de la secuencia de las reacciones. Este concepto se aclaró un poco cuando se habló de los mecanismos de reacción. Debe señalarse que por el momento sólo se trata de un concepto que no se ha demostrado con pruebas contundentes. Se sabe que el método de preparación del catalizador afecta la actividad, por lo menos en el mismo grado en que existan niveles absolutos de *ingredientes activos, que indican que es de suma importancia tener un ordenamiento o una yuxtaposición específicos*; además, los índices de las reacciones sobre un catalizador para reformación modernos son tan altos, que se deben cuestionar las limitaciones de la transferencia de la masa que influiría en el movimiento entre los diferentes puntos.²

II.1 CLASIFICACIÓN Y COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES.

El concepto de punto complejo no afecta la naturaleza bifuncional innata del catalizador para reformación. La superficie debe tener un carácter metálico y uno ácido, como ya se mencionó, el carácter ácido es responsable de la formación de iones carbonio, ya sea por la separación de iones de hidruro o por la adición de protones a las ligaduras dobles. A su vez, los iones de carbonio son los mediadores de reacciones tales como la isomerización y la hidrodeseintegración. La función metálica es la responsable de la abstracción del hidrógeno de los hidrocarburos, la separación de las moléculas de hidrógeno y de la adición subsecuente de átomos de hidrógeno a las especies no saturadas. Las combinaciones de estas funciones en un solo punto complejo permiten que se efectúen estas reacciones de una manera concertada.²

Existen medios para aumentar la actividad metálica, o la actividad ácida o ambas, de los catalizadores. Los objetivos primarios del desarrollo de un catalizador para reformación son lograr un equilibrio adecuado entre las funciones ácida y metálica, y ajustar este equilibrio y los niveles absolutos de actividad de manera que se adapten a las condiciones de la reacción. Es más común, por supuesto, que las condiciones de operación se modifiquen para adaptarse a las características de un catalizador dado.²

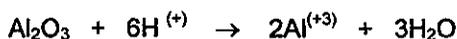
La selección del catalizador y el grupo de condiciones de operación dependerá del énfasis que se dé a la actividad, al rendimiento, a la estabilidad o alguna combinación.² Los estudios con catalizadores, como tales, han demostrado que se utiliza platino (Pt) por tener una alta actividad, una gran selectividad y puede ser finamente dispersado. Este último punto es sumamente importante porque la selectividad depende del tamaño de los cristales de Pt. 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.¹⁵

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.¹⁵

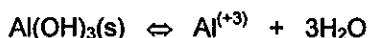
El método más común para depositar Pt y Re es el de impregnación. El soporte se sumerge en una solución salina y un óxido (H_2PtCl_6 para el Pt y Re_2O_7 para el Re); solo una parte del metal se adhiere alrededor del soporte y por difusión la solución del metal entra en los poros, se estima que una cantidad bastante grande de la solución se utiliza para llenar los poros de la alúmina. Después de esto prosigue una etapa de secado y otra de activación, esta última incluye un tratamiento reductor con H_2 .¹⁵

La técnica de impregnación por medio de intercambio iónico es menos utilizada. En esta se introducen complejos metálicos en presencia de HCl a la superficie catalítica, para el caso de Pt se utiliza $[Pt(NH_3)_4]^{+3}$ entre otros. El soporte se lava con agua ionizada la cual sirve para eliminar los iones libres. Finalmente el catalizador se seca y se activa.¹⁵

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 sólo se puede afirmar que existe un conjunto de reacciones complejas durante el proceso. Santacesaría y sus colaboradores hablan de un ataque ácido sobre la alúmina el cual produce iones aluminio.¹⁵



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 alúmina sea difícil. Los iones de $PtCl_6^{(-2)}$ se adsorberán posteriormente de la disolución del ion aluminio, el ion $PtCl_6^{(-2)}$ se adsorbe al mismo tiempo con el catión $Al^{(+3)}$ de acuerdo al mecanismo. 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.¹⁵

Los catalizadores obtenidos por la técnica de la impregnación tienen buena dispersión, con cristales entre 8 y 100 Å, dependiendo de su preparación, además son bastante estables. 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 las sales del metal. El área específica del Pt crece linealmente hasta cuando se utilizan soluciones con 5% en peso de Pt. El tamaño de los cristales ya no aumenta la concentración del platino en la solución. Cuando el por ciento de platino en la

solución es mayor que 8, el número de cristales ya no aumenta, pero sí su dimensión. El número máximo de cristales obtenido es aproximadamente igual al número de poros en el soporte.¹⁵

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 (dispersión, actividad en la conversión del n-C₇) no son muy diferentes con las obtenidas por la preparación directa de éste, 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.¹⁵

De los resultados obtenidos en un determinado número de estudios sobre la reducción de los compuestos de Re depositados en alúmina se puede remarcar los siguientes: el soporte de alúmina tiene un efecto inhibitorio sobre la reducción de Re(+7) a Re(0) y este efecto es más claro cuando disminuye el porcentaje de Re sobre la alúmina. Pero no todo se reduce a un efecto simple de concentración de Re, sino 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 soporte de alúmina: una tridimensional (Re₂O₇) 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, ReO₂) que es más difícil de reducir. Pero lo más importante es que independientemente de la forma como se presenta el óxido de Re, éste puede ser reducido a su estado metálico con temperaturas de 500°C.¹⁵

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

La variación en las dimensiones de los cristales de los metales soportados influye directamente sobre la naturaleza de los centros activos que intervienen en una determinada reacción, pues cuando se cambia el tamaño de los cristales se produce una modificación en proporción relativa de los centros activos del metal.

El efecto del soporte sobre el comportamiento catalítico del metal está en función de la dimensión de los cristales de éste.¹⁵

II.2 VENENOS PARA LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores de reformación se envenenan fácilmente, especialmente con los metales, por lo que es necesario limitar el contenido de contaminantes en la carga a la reformadora catalítica. Los contaminantes (venenos) más importantes son:

Azufre.

La presencia de azufre debe mantenerse en niveles menores a 0.2 ppm peso en la carga, puesto que es un veneno de la función metálica y por lo tanto disminuye las reacciones de transferencia de hidrógeno, pero si la fuente del veneno es eliminada, el azufre puede desorberse con el gas de recirculación, pudiéndose recuperar parte de la actividad catalítica observada antes de la contaminación, dependiendo de la duración y el nivel de contaminación y del estado de desactivación del catalizador, ya que cuando el azufre produce una drástica caída en la actividad del catalizador, será necesario regenerar el catalizador y remover el contaminante.⁵

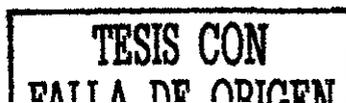
El efecto negativo del azufre está relacionado con el depósito de carbón, por lo que es recomendable disminuir la severidad de la operación de la planta hasta desorber el azufre, ya sea disminuyendo la temperatura de los reactores a un máximo de 480°C o disminuyendo el flujo de la carga para mantener el número de octano requerido.⁵

Cloro.

El bajo contenido de cloruros en el catalizador provoca una baja actividad catalítica, reflejándose en una pérdida en el número de octano del reformado. Este efecto puede compensarse incrementando la temperatura de operación de los reactores en aproximadamente 3°C por cada 0.1% peso de deficiencia de cloruros en el catalizador, aunque esto provoca un menor rendimiento del reformado y hasta un 20% menos de la duración del ciclo.⁵

Contenidos elevados de cloruros en el catalizador incrementan las reacciones de isomerización e hidrodeseintegración, por lo que aumenta el número de octano para una misma temperatura de operación disminuyendo los rendimientos de reformado e hidrógeno, además de proporcionarle un color amarillento al reformado causado por la formación de aromáticos polinucleares e hidrocarburos alifáticos. Periodos largos de operación de estas condiciones provocan una disminución del ciclo de operación debido al depósito de carbón causada por la desintegración severa de hidrocarburos.⁵

El mejor control de las inyecciones al sistema de reacción del compuesto clorado y del agua, se logrará al contar con equipos diferentes de inyección para cada uno de los reactores, inyectando el compuesto clorado mezclado con nafta y el condensado por separado.⁵



Compuestos oxigenados.

Los compuestos oxigenados, incluyendo el agua, provocan el arrastre de cloruros en el catalizador, descontrolando el balance agua - cloro del catalizador.⁵

Los catalizadores de reformación requieren una pequeña cantidad de agua para asegurar una buena dispersión de los cloruros; los niveles recomendados para la humedad en el gas de recirculación, de acuerdo con la presión de operación de la planta, son los siguientes valores:

Tabla II.I
Niveles de compuestos oxigenados en unidades de referencia.

Unidades.	Intervalo recomendado.
Baja presión (<20 Kg/cm ²)	30 a 40 ppm mol.
Alta presión (>20 Kg/cm ²)	20 a 30 ppm mol.

(Castellanos F. Julián, IMP; Moreno L. Oliverio, PEMEX Ref., GIDT)

II.3 CATALIZADORES DEL IMP-UOP.

Los catalizadores de la serie IMP-RNA se emplean en el proceso de reformación con sistema semiregenerativo tanto para la producción de gasolinas de alto número de octano, como para la obtención de aromáticos del tipo benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno. Están constituidos de pequeños cristales de platino y renio soportados en extruidos cilíndricos o trilobulares de gamma alúmina; otro componente importante del catalizador son los cloruros, los cuales se encuentran retenidos en el mismo soporte.⁷

Estos catalizadores reciben el nombre de bifuncionales, ya que su actividad está definida por la presencia de platino que imparte la función metálica y los cloruros, que en combinación con el soporte, imparten la función ácida. Así mismo, la presencia del renio en los catalizadores estabiliza el comportamiento catalítico, lo que permite operar bajo condiciones de alta severidad.⁷

Por tal motivo, es necesario que los catalizadores contengan un adecuado balance de las concentraciones de éstos componentes para asegurar un buen nivel de actividad, selectividad y estabilidad.⁷

Los procedimientos de preparación desarrollados para los catalizadores de la serie IMP - RNA, así como las materias primas seleccionadas para su elaboración permiten asegurar un producto de alta calidad.

Los catalizadores están constituidos por platino, renio y cloruros soportados en alúmina, la cual debido al fenómeno catalítico que se realiza, requiere de una alta área superficial, comprendida entre 180 y 220 m²/gr lo que se consigue mediante el uso de un soporte de

alúmina con una estructura cristalina del tipo gamma de alta porosidad y con una adecuada distribución de volumen de poro, características que permiten optimizar la difusión de los reactantes y productos a través de él.⁷

La gamma alúmina también debe poseer un alto grado de pureza, lo cual implica que la presencia de metales como Fe, Cu, Co, Cr, Ag, Pb, Ni, Na, K, Ca, y Mg no deben exceder un total de 0.08% en peso, de lo contrario, se alterarán sus propiedades catalíticas.⁷

Otra propiedad importante de la alúmina es su alta resistencia a la fractura, necesaria para no perder material durante la manufactura, traslado y cargado del producto; los finos formados debido al rompimiento del catalizador, llevan consigo materiales preciosos que podrían llegar a perderse y afectar los perfiles de flujo dentro del lecho catalítico.⁷

La gamma alúmina que se ha seleccionado para la elaboración de los catalizadores de la serie IMP-UOP-RNA se fundamenta en el cumplimiento satisfactorio de todos los requisitos mencionados.⁷

La técnica de preparación de los catalizadores IMP-OUP- RNA es por impregnación, la cual consiste en aprovechar el alto grado de adsorción que tiene la alúmina y poniéndola en contacto con una solución de ácidos: cloroplatínico, perrénico y clorhídrico.⁷

El procedimiento de preparación tiene como característica más importante, el que el metal quede en la alúmina con una buena dispersión y distribución, entendiéndose por dispersión el tamaño de los cristales de platino, el cual deberá ser entre 20 y 40 Angstroms en el mayor porcentaje posible. Se conoce como distribución de metales y cloruros a la presencia de éstos, tanto en la parte interna como externa del soporte.⁷

La incorporación de las sales metálicas al soporte se efectúa por aspersión o inmersión en la solución acuosa del soporte previamente humedecido. Esta operación se realiza en atmósfera de CO₂.⁷

Las dos etapas siguientes consisten en un secado y calcinado del catalizador con aire, estas dos etapas, es importante controlar la velocidad de calentamiento a fin de asegurar una buena dispersión de los metales.⁷

En la oxidación o calcinación del catalizador se convierten los ácidos cloroplatínico y perrénico a sus óxidos respectivos. Finalmente se enfría y almacena en tambores con bolsa de polietileno, es muy importante en esta etapa mantener el producto en atmósfera libre de humedad, ya que de lo contrario, se puede hidratar provocando la degradación del catalizador por pérdida de cloruros.⁷

Es importante mencionar que la función metálica del catalizador trabaja en estado de valencia cero, lo cual se consigue mediante un tratamiento de reducción con hidrógeno electrolítico.⁷

II.4 FORMAS DE ALMACENAMIENTO Y TRANSPORTE DE LOS CATALIZADORES

Es de suma importancia la manera en la cual se envasa el catalizador, ya que la conservación de sus propiedades fisicoquímicas va a depender del tipo de recipiente utilizado, por esta razón, se dan a conocer las clases de recipiente más comunes para envasado, así como las ventajas y desventajas que presentan cada una de ellas. Las presentaciones más comunes son las siguientes:

II.4.1 Tambores metálicos de 200 litros.

Ventajas.

Ofrecen buena protección del catalizador, cuando se manejan adecuadamente. Su almacenamiento es fácil en áreas abiertas o cerradas.⁷

Pueden ser usados nuevamente, si no se dañan durante el vaciado.

Desventajas.

Su capacidad de almacenamiento es muy limitada, del orden de 150 kilogramos por tambor, dependiendo de la densidad del catalizador.⁷

II.4.2 Bolsas y sacos flexibles de regular volumen.

Ventajas.

Pueden almacenarse de una a dos toneladas de catalizador.

Cuando se descarga el catalizador tienen una disminución en su volumen de aproximadamente 85%.

Son resistentes a la humedad y pueden almacenarse en áreas abiertas o cerradas.⁷

Desventajas.

Presentan poca seguridad cuando son apiladas.

Para su manejo se requiere de un número mayor de personas.

La flexibilidad de los sacos o bolsas causa daños físicos al catalizador, fracturándolo cuando se transportan.⁷

II.4.3 Recipientes rígidos.

Están hechos de ocho capas de cartón corrugado con triple pared, conteniendo en su interior bolsas de polietileno que evitan que el catalizador absorba la humedad del ambiente.⁷

Ventajas.

El catalizador puede ser descargado, tanto por la parte superior del contenedor, como por la parte inferior del mismo.

Su almacenamiento es fácil de organizar.

Pueden ser descargados y desmantelados fácilmente.⁷

Desventajas.

Solamente pueden ser usados para almacenar material que está seco y con una temperatura inferior a los 100°C.

Se recomienda almacenarlos en áreas cerradas durante temporadas húmedas.⁷

II.4.4 Toxicidad.

Estos catalizadores están constituidos por compuestos químicos, que pueden ser dañinos a la salud. A continuación, se presenta cada uno de ellos:

Alúmina: La inhalación de partículas finas puede causar daños pulmonares y se clasifica como polvo perjudicial.

Platino: La exposición a sales complejas de platino, puede causar platinosis, donde los síntomas son: tos, tensión del tórax, deficiencia respiratoria y fluidez de nariz. La exposición a platino metálico o sales insolubles, por ejemplo óxidos, pueden causar una dermatitis reversible y una reacción alérgica.

Se ha establecido como tiempo máximo de exposición 8 horas en una atmósfera conteniendo sales solubles de platino en una concentración de 0.002 mg de partículas/m³ de aire.

Renio: No se ha determinado su toxicidad. La mayor exposición posible a polvos de catalizador existe cuando se efectúan las maniobras de cargado y descargado del mismo, por lo que los trabajadores que no cuenten con el equipo de protección adecuado durante estas maniobras estarán expuestos a inhalar o ingerir polvo de catalizador y a infecciones en ojos y piel.⁷

CAPÍTULO III.

CICLO DE OPERACIÓN DEL SISTEMA REACTOR - REGENERADOR.

Durante la operación normal, el catalizador de reformación se desactiva debido a envenenamiento permanente, así como por depósito excesivo de coque. Con preparación de la carga y procedimientos de operación adecuados, el envenenamiento permanente se puede evitar.⁵

La finalidad principal de la regeneración es restablecer la actividad del catalizador; la cual se pierde por el depósito de carbón, de venenos reversibles como azufre y nitrógeno, y por excesos de humedad y cloruros. El procedimiento de regeneración debe mantener la buena dispersión y distribución de los metales en la alúmina.⁵

III.1. OPERACIONES DE CARGA DEL CATALIZADOR EN EL REACTOR.

En este apartado se presentan las operaciones de carga y regeneración, según lo que se establece en la bibliografía, lo cual no significa que se lleve a cabo de esta forma en las refinerías, sin embargo no hay mucha variación en ambos casos, lo que significa que por la naturaleza multivariable de la operación de la reformadora hace que se tengan que tomar decisiones de acuerdo a las circunstancias que se vayan presentando durante el proceso.

III.1.1 Precauciones durante el llenado.

Preparación del catalizador.

El procedimiento de preparación tiene como característica más importantes el que todos los metales queden en la alúmina con una buena dispersión y distribución, entendiéndose por dispersión una adecuada distribución de metales y cloruros a la presencia de éstos, tanto en la parte interna como externa del soporte.⁵

La incorporación de las sales metálicas (de platino, renio o estaño) al soporte se puede efectuar por aspersión o inmersión de la solución acuosa en una atmósfera de bióxido de carbono.⁵

Las dos etapas siguientes consisten en el secado y calcinado de catalizador con aire, es importante controlar la velocidad de calentamiento para asegurar una buena dispersión de metales.⁵

En la oxidación o calcinación del catalizador se convierten los ácidos cloroplatínico, perrénico para los catalizadores con renio y de estaño. Para los que contienen este metal, a sus óxidos respectivos. Finalmente se enfría y se almacena, procurando mantener el producto libre de humedad, ya que de lo contrario se puede hidratar, degradando al catalizador por pérdidas de cloruros.⁵

Puesto que la función metálica del catalizador trabaja en estado de valencia cero, al inicio de la operación del catalizador fresco, se da un tratamiento de reducción con hidrógeno electrolítico.⁵

III.1.2 Problemas de operación originados por un mal llenado del reactor.

En el diseño de los reactores se toma en consideración principalmente lo siguiente: tener una caída de presión pequeña a través de la cama catalítica, reducir al mínimo la atrición del catalizador y que a su vez éste tenga facilidad de movimiento dentro de los reactores *con una buena distribución.*⁴

Para ser regenerado el catalizador debe de 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.⁴

El catalizador a regenerar (figura III.1) fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia la 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 catalizador, nuevamente por gravedad, baja al regenerador, el cual tiene un diseño similar al de los reactores, de ahí pasa a un colector en donde se realizan las adiciones del catalizador nuevo (de reposición, o bien, usado que aún funcione). Por un sistema similar al utilizado para transportar el catalizador del fondo del reactor al domo de la torre de regeneración, sólo que en este caso, el gas de transporte es hidrógeno producido durante la reacción.⁴

Nuevamente, por gravedad, el catalizador se desplaza por los reactores hasta llegar al fondo del último reactor y reiniciar el ciclo.⁴

Cargado del catalizador

1. Informar a todo el personal involucrado de la importancia que tiene la maniobra de cargado y de realizarlo adecuadamente.⁷
2. Efectuar limpieza de los reactores con un sistema de succión a vacío para eliminar el polvo.⁷
3. Inspeccionar minuciosamente los internos de cada uno de los reactores y reparar las posibles fallas, antes de cargar el catalizador.⁷
4. Verificar la disponibilidad del equipo de seguridad para el personal que habrá de realizar el cargado.⁷
5. Debe minimizarse la exposición del catalizador a la atmósfera debido a su propiedad higroscópica. Si el ambiente en que se encuentra el catalizador es húmedo, se deben cubrir perfectamente las áreas en que se maneje.⁷
6. Se recomienda que el cargado del catalizador no se realice si está lloviendo.⁷
7. Asegurarse que los reactores, cambiadores, hornos y demás equipo involucrado, se encuentren limpios y secos. Es recomendable, especialmente en zonas de gran humedad, mantener un flujo de aire seco o nitrógeno a través de los reactores durante el cargado del catalizador, para evitar la humedad ambiental.⁷
8. Se debe llevar un inventario del catalizador que se carga en cada reactor, así como de la alúmina inerte empleada como soporte.⁷
9. Aislar los reactores con tapas de madera, de tal manera que se eviten tiros de aire a través de la cama catalítica al estar efectuándose el cargado.⁷
10. Revisar que todas las bridas y el soporte inferior estén correctamente colocados en cada uno de los reactores.⁷
11. Cargar los reactores lo más rápido posible, considerando que el catalizador requiere un cuidadoso manejo. Si se interrumpe el cargado por alguna razón, deberán bloquearse los reactores para evitar contacto con la atmósfera.⁷
12. Efectuar el cargado de los reactores de acuerdo al diagrama correspondiente al tipo y al tamaño de los mismos.⁷

III.2 OPERACIONES DE DESCARGA DEL REACTOR.

III.2.1. Descargado y cribado del catalizador.

1. Las maniobras de descargado y cribado no se realizarán si está lloviendo.
2. El descargado del catalizador deberá efectuarse por las bajantes de los reactores, *diseñadas para tal efecto, empleando una manga perfectamente sujeta que evite la caída libre del catalizador del fondo del reactor hasta la cribadora.* En el caso de los reactores encimados, se recomienda alinear estas bajantes entre reactores, con el objeto de transportar el catalizador de uno a otro, descargándolo finalmente por el último reactor, o bien descargar el catalizador en la plataforma de cada uno de los reactores.⁷
3. Deberá cribarse directamente el catalizador descargado del reactor y depositarse en tambores con bolsas de polietileno y tapa.⁷
4. Deberá llevarse un registro del catalizador descargado, cribado, finos separados e inerte, cerrando los tambores que lo contienen para evitar su hidratación.⁷
5. Se deberá tomar una muestra representativa del catalizador descargado, tomándose en la salida de la manga a la cribadora.⁷
6. Una vez que el catalizador fue cribado y envasado en recipientes perfectamente cerrados pueden permanecer almacenados indefinidamente hasta que se proceda a su cargado.⁷

En el caso de descargado de catalizadores no regenerados, deberán seguirse, además, las siguientes recomendaciones:

1. Nunca descargar el catalizador a temperaturas mayores del ambiente, debido a que el catalizador es pirofórico.⁷
2. Antes de iniciar el descargado, la unidad debe ser purgada con nitrógeno, manteniendo presión positiva en los reactores durante toda la maniobra.⁷
3. Durante la etapa de cribado deberá tenerse especial cuidado en el manejo y almacenamiento del catalizador y los finos separados, depositándolos en tambores inertizados, ya sea con nitrógeno o bien añadiendo un bloque de hielo seco en el interior de ellos, previo a su llenado.⁷

4. Como medidas adicionales de seguridad, deben removerse todo el material combustible del área de trabajo, así como disponer de extintores de CO₂.⁷

El catalizador debe descargarse y cribarse como regla general cada tres regeneraciones a fin de evitar la acumulación excesiva de finos y material extraño en el interior del reactor, o cuando existan síntomas de canalización o ensuciamiento en el interior de los reactores el cual se verá en un análisis de la corrida anterior y durante la etapa de quemado de carbón. Puede descargarse ya sea regenerado o bien sin regenerar, para lo cual deberán seguirse los siguientes lineamientos:⁷

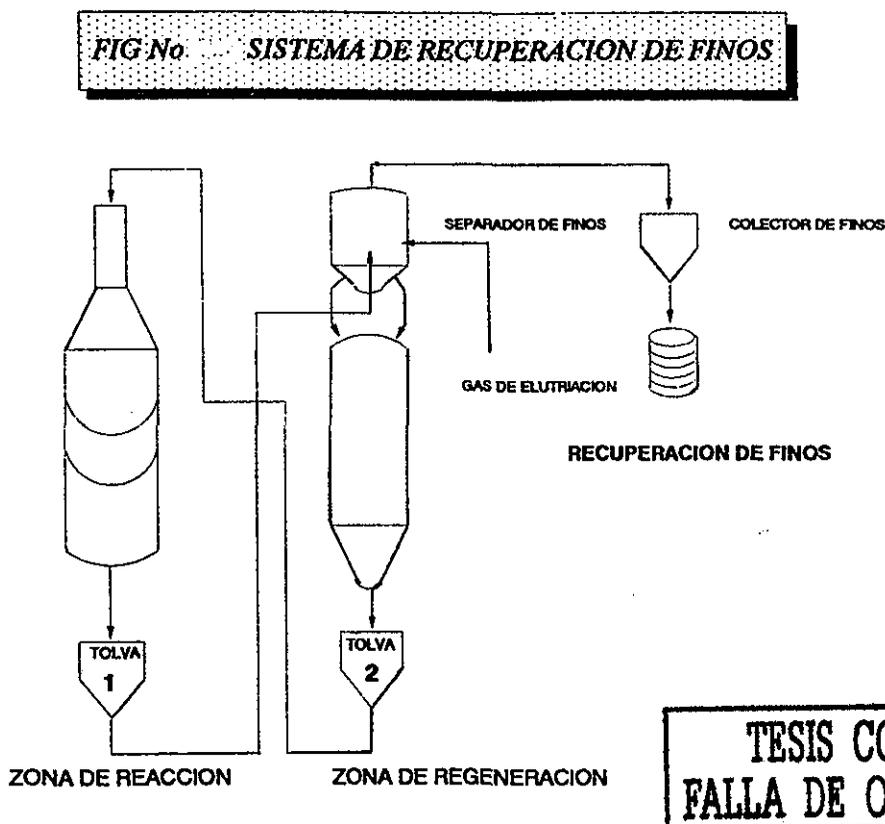
- Preparativos para el descargado y cribado del catalizador.

1. Deberá contarse con suficiente número de tambores, limpios y en buen estado, bolsas de polietileno y tapas para el almacenamiento temporal del catalizador.⁷
2. Para la operación de cribado deberá contarse con maquinas cribadoras, de preferencia con mallas ranuradas, en virtud de que se trata de catalizadores extrudidos.⁷
3. Se deberá llevar un registro del peso del material descargado mediante el empleo de una báscula.⁷
4. El personal involucrado deberá estar sincronizado en tiempo y actividades a fin de efectuar la maniobra más eficientemente.⁷
5. Deben utilizarse poleas eléctricas y montacargas con el objeto de trasladar los tambores con catalizador hacia el almacén, en donde deben estar en una área techada y bien cubiertos (estos tambores nunca deberán trasladarse rodándolos).⁷
6. El personal que realice estas maniobras deberá contar con su equipo completo de seguridad que incluye; ropa de algodón, casco, botas, guantes, gafas, tapa - orejas y especialmente mascarillas contra polvos, con el fin de evitar riesgos.⁷
7. En promedio se estima una formación de finos entre 2 y 3 % peso del catalizador a cribar, por lo que deberá contarse con suficiente catalizador de reposición, preferentemente nuevo.⁷
8. Guardar los finos del catalizador recuperados en la maquina cribadora para su posterior envío a recuperación de metales.⁷

La figura III.I muestra el equipo de recuperación de finos y catalizador quebrado, esta operación consiste en:

1. Sopletear perfectamente el colector de polvos.
2. Colocar bajo la tolva de finos de tambor, previamente tarado.
3. Ajustar el gas de elutriación al flujo deseado, así como el gas nitrógeno de elevación de catalizador al flujo de diseño.
4. Registrar los valores indicados por los contadores de transferencia en las tolvas de recepción (1) y de balance (2).¹³

Figura III.I A Recolección de finos.



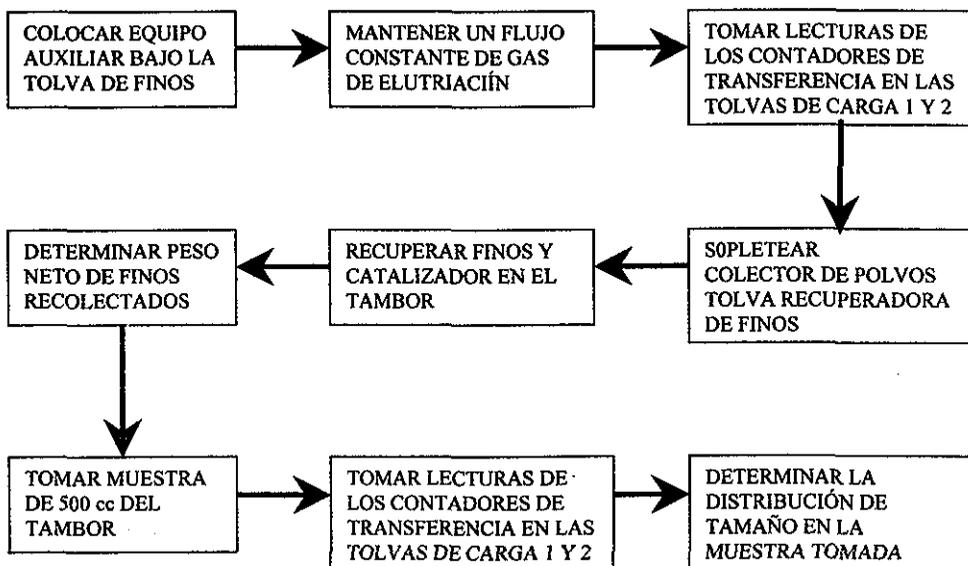
Una vez que se hallan cumplido con los puntos anteriores se procederá a la operación de recuperación de finos manteniendo los flujos de los gases de elutriación y de elevación de tal forma que la velocidad de elutriación permanezca constante. De ésta forma deberá tomarse una muestra representativa del catalizador que llega a la tolva de separación. Tomar una muestra de 500 cc.¹³

Después de terminar con la operación de recolección de finos proceder de la siguiente manera:¹³

1. Sopletear perfectamente el colector de polvo recuperando el catalizador en el tambor que se encuentra bajo la tolva de finos.
2. Determinar el peso neto de finos recolectados durante la operación.
3. Tomar una muestra de 500 cc. Del tambor que esta bajo la tolva de finos.
4. Registrar los valores indicados por los contadores de transferencia de las tolvas de carga 1 y 2.
5. Determinar la distribución de tamaño en las muestras tomadas tanto en el separador como en la tolva de finos.
6. Calcular los porcentajes de los diferentes tamaños de partícula del catalizador recuperado de la siguiente manera:
 - I. De acuerdo al contador de transferencia de la tolva de carga No. 1 determinar el peso total de catalizador enviado al separador durante la operación de recuperación.
 - II. La cantidad de catalizador que se queda en el separador se obtiene restando la cantidad de finos recuperados al peso total obtenido en el inciso anterior.
 - III. Calcular el peso para cada uno de los diferentes tamaños de partícula tanto en el separador como en el colector de finos multiplicando sus respectivos porcentajes por el peso total obtenido en cada corriente.
 - IV. Obtener el peso total de los diferentes tamaños de partícula en la corriente de entrada al separador sumando los pesos obtenidos en el separador más los obtenidos en la tolva de finos.
 - V. Obtener los diferentes tamaños de partícula removidos dividiendo el peso correspondiente a cada tamaño de partícula en la tolva de finos por el correspondiente en la corriente de entrada al separador y multiplicar por 100 el resultado.

Repetir esta prueba para eliminar los finos del catalizador circundante hasta un nivel en el cual conforme la velocidad de gas de elutriación aumenta, los finos removidos son constantes. Por lo tanto, la velocidad óptima del gas podría estar en este punto, antes de mantenerse constantes la remoción de finos de catalizador. Los finos están en base libre de volátiles.¹³

Figura III.I B Recolección de finos.



III.3 ETAPAS DE REGENERACIÓN DE CATALIZADOR.

La regeneración de catalizador requiere de cuatro operaciones básicas, que se mencionan a continuación:

1. Quemado del coque depositado sobre el catalizador.
2. Oxidación de los metales promotores, por ejemplo, el platino y el ajuste del balance de cloruros.
3. Secado del exceso de humedad.
4. Reducción de los metales promotores en el catalizador.

Las etapas anteriores se describen a continuación:

- III.3.1. Quemado del carbón (coque).

El coque es quemado a alta temperatura (477°C) y una baja concentración de oxígeno (0.8 - 1.3 %mol). La razón de manejar concentración baja de oxígeno es para evitar temperaturas elevadas que ocasionen daños por sinterización (durante el quemado de coque, el platino se aglutina en las esferas de catalizador y por ello ya no daría los resultados esperados en los reactores).

- III.3.2. Oxidación - cloración.

La oxidación del catalizador se realiza a la temperatura de 510°C, con una concentración de oxígeno de (15 - 18 %mol). El objetivo de la oxidación es dispersar el platino en las esferas del catalizador (en forma de óxido) para lo cual además se requiere la presencia de cloro que también sirve para promover reacción de reformación (como cloruro orgánico) en concentraciones de (1.1 - 1.15 %mol). El cloruro se inyecta en el gas circulante.

- III.3.3. Secado de catalizador.

Después de la cloración se inyecta aire de instrumentos seco, filtrado y caliente (a 538°C) para eliminar el exceso de humedad del catalizador.

- III.3.4. Reducción del catalizador.

Se reduce en una atmósfera rica en hidrógeno y a temperatura elevada antes de llegar a la cama del primer reactor. De esta manera, el platino estará disperso perfectamente en las esferas del catalizador, con el nivel de cloruros requerido y listo para promover las reacciones de reformación.

La regeneración del catalizador se lleva a cabo en forma prácticamente continua, donde una pequeña cantidad de catalizador es retirada de los reactores a pequeños intervalos y enviada al sistema de regeneración, el cual consiste básicamente de una torre regeneradora y equipos relacionados para el manejo del catalizador y de los químicos involucrados en la regeneración.⁵

Es en la torre regeneradora donde se efectúan las tres primeras operaciones de regeneración; mientras que la cuarta se realiza en el domo del primer reactor, donde la atmósfera de hidrógeno suministra las condiciones requeridas para esta operación.⁵

La torre regeneradora debe controlarse de tal forma que el catalizador salga de ella con un mínimo contenido de carbón y con un nivel de cloro controlado entre 1.0 y 1.2 % peso.⁵

Para lograr lo anterior, las variables más importantes se mencionan a continuación:

- a) Flujo de catalizador.
- b) Contenido de oxígeno en la zona de quemado de carbón.
- c) Inyección de cloro.
- d) Aire en la zona de secado.
- e) Recirculación de gas en las zonas de quemado y cloración.
- f) Presión diferencial entre las zonas de quemado de carbón y de oxiclорación.
- g) Flujo de hidrógeno y nitrógeno para el levantamiento de catalizador a la de reducción y separación de finos.
- h) Purgas en el colector de catalizador.

Figura III.2 Sistema de regeneración continua.

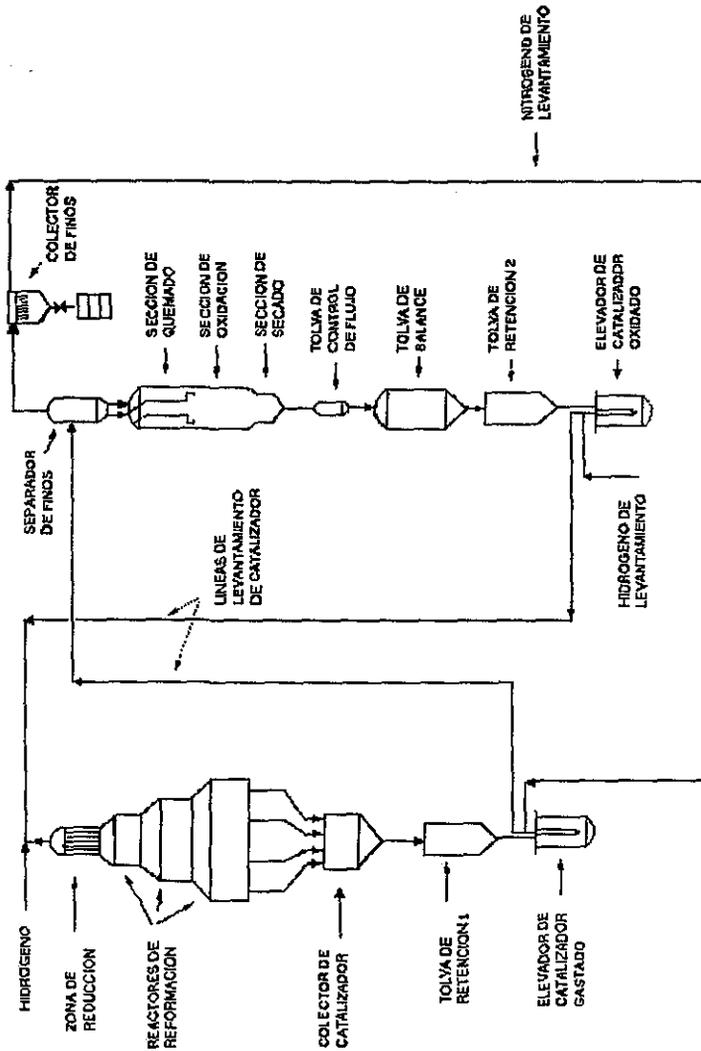


Figura III.3 Cargado de catalizador.

FIG. No. CARGADO DE CATALIZADOR EN LA UNIDAD CCR

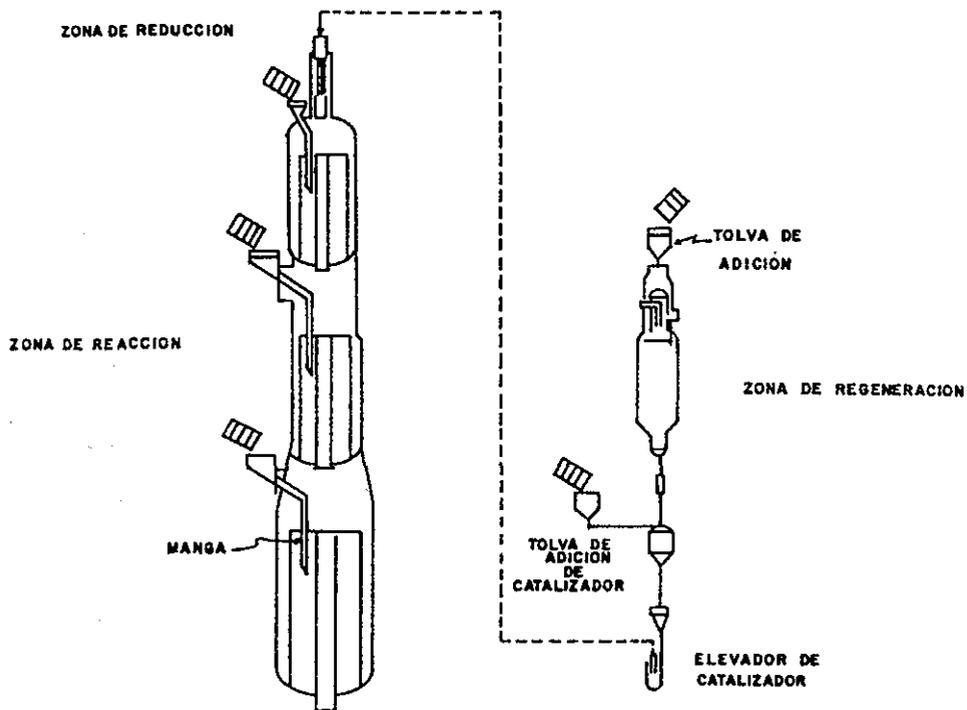


Figura III.4 Prueba de quemado de carbón.

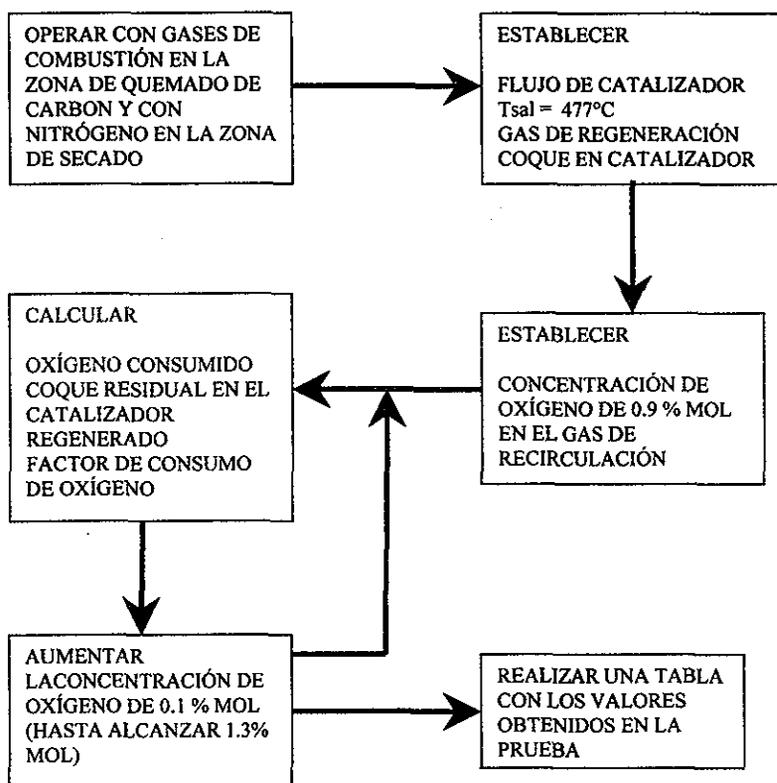


Figura III.5 Torre regeneradora.

**DIAGRAMA ESQUEMATICO DE FLUJO DE LA TORRE
REGENERADORA**

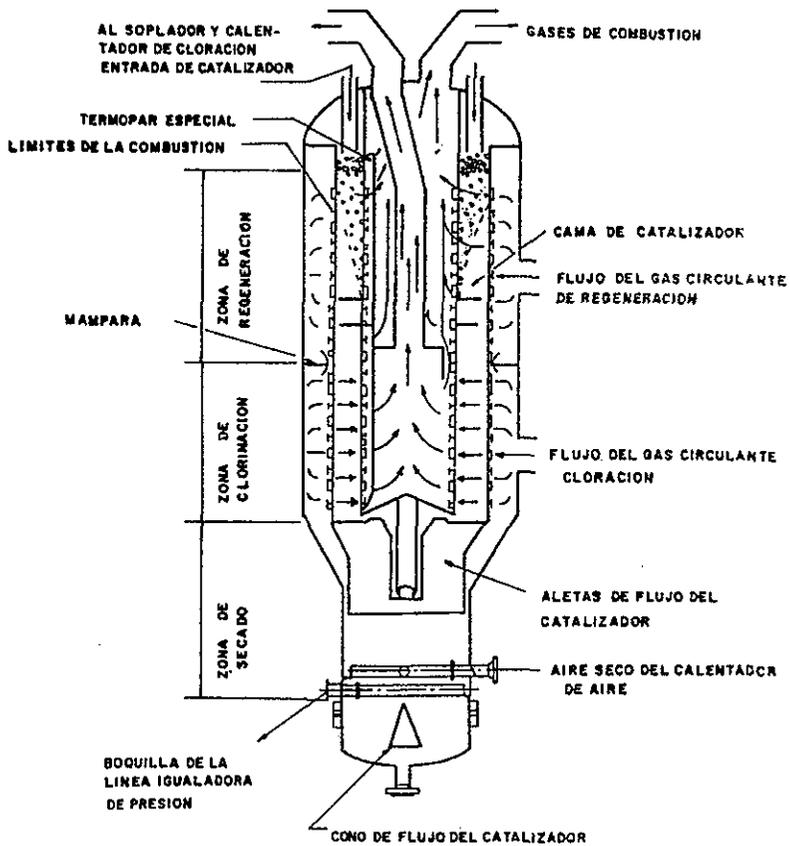


FIG.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura III.6 Zona de reducción del catalizador.

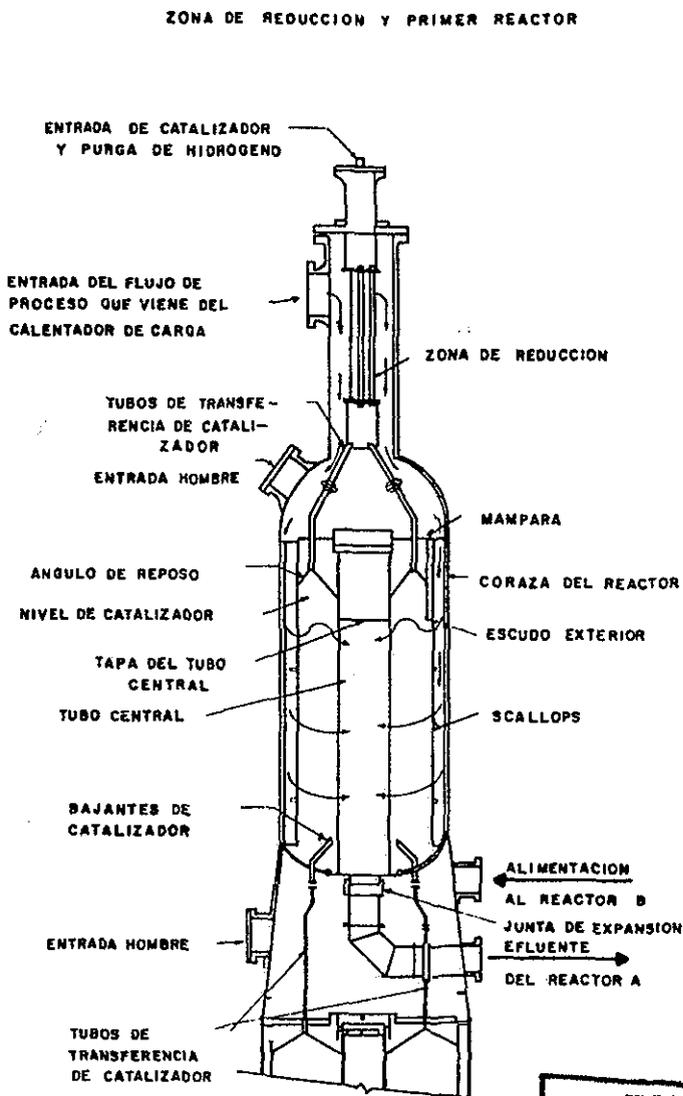


FIG.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

III.4 CICLO DE REGENERACIÓN QUE SE UTILIZA ACTUALMENTE EN LA REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO” DE TULA, HGO.

La circulación del catalizador durante el ciclo de reactor a regenerador - reactor se controla con PLC's uno para el gastado y otro para el regenerado, que a su vez están enlazados al controlador Maestro para la coordinación de los sistemas lógicos.

- Sistema de transferencia de catalizador.

El catalizador procedente del último reactor DC-501C fluye por gravedad hacia el colector de catalizador FA-5001 a través de 14 tubos bajantes en lotes con un volumen fijo. El diseño de este equipo permite que el catalizador “se desplome” uniformemente ya que cuenta con compartimientos de igual tamaño a los cuales llegan los tubos bajantes (de esta forma se trata de evitar que exista flujo preferencial a través de alguno de ellos). Además el colector de catalizador FA-5001 mediante purga continua de hidrógeno purificado (FI-5010), se le eliminan al catalizador los hidrocarburos arrastrados desde los reactores.

- Tolva de retención FA-5002.

Del colector de catalizador FA-5001, el catalizador se transfiere hacia la tolva de retención No. 1 FA-5002. En este equipo se le elimina al catalizador la atmósfera de H_2 que trae mediante purgas con nitrógeno y posteriormente se descarga hacia el elevador No. 1 (FA-5003).

- Elevador FA-5003.

Este equipo sirve para levantar el catalizador gastado mediante un flujo de nitrógeno de levantamiento FR-5006 para hacerlo llegar hasta el separador EA-5004 que esta ubicado arriba de la torre regeneradora FA-5005.

- Separador FA-5004 y circuito de nitrógeno de levantamiento.

Como consecuencia de la fricción del catalizador con las superficies metálicas por donde pasa, tiene desgastes en el mismo, lo cual hace necesario eliminarle los finos generados. Lo anterior se hace en el separador FA-5004 por elutriación mediante una corriente de nitrógeno (FI-5042) que viene de la descarga del soplador de nitrógeno de levantamiento GB-5004.

Los finos de catalizador y el nitrógeno salen por la parte superior del separador FA-5004. Estos finos son removidos en el colector de planos CP-5001 y el nitrógeno es succionado por el soplador de nitrógeno de levantamiento GB-5004 que lo recircula por un lado como gas de levantamiento (FR-5006) hacia el elevador FA-5004 y por otro lado como gas de elutriación (FI-5042) hacia el separador FA-5004.

Para el control de la presión de la descarga del GB-5004, una parte del nitrógeno se recircula a control de la (PV-5014) y pasando a través del enfriador EA-5002 hacia la succión del soplador. El controlador PC-5014 sólo opera localmente.

Antes de entrar al colector de polvos CP-5001, se inyecta una corriente de nitrógeno mediante la válvula de PDV-5008 con la finalidad de mantener una presión diferencial entre el soplador FA-5004 y la torre regeneradora FA-5005.

- Sistema de torre regeneradora FA-5005.

El catalizador fluye por gravedad a través de ocho líneas desde el fondo del separador FA-5004 hacia y a través de la torre regenerador FA.5005. En este equipo se llevan a cabo tres etapas de regeneración del catalizador (Quemado de coque, Oxidación - cloración y Secado).

Antes de entrar a la torre los gases de regeneración, se tiene el analizador de oxígeno AIC-5001 que puede interactuar con las inyecciones de aire que se dispone y con el venteo de la descarga del soplador del gas de cloración para mantener la concentración deseada de oxígeno (0.8 - 1.3).

- Zona de oxidación - cloración.

El catalizador que abandona la zona de regeneración pasa hacia la zona de oxidación - cloración, en donde con un gas que contiene 15 - 18 %mol de oxígeno a temperatura de 510°C y con una inyección de cloruro orgánico, se oxida el platino del catalizador.

Tolva de control de flujo (FA-506).

El catalizador oxidado seco sale de la torre regeneradora FA-5005 hacia la tolva de control de flujo FA-5006 y de ahí hacia la tolva de balance FA-5007.

El flujo de catalizador se controla mediante válvulas, las cuales permiten el paso de catalizador a la tolva de balance durante un tiempo de 30 segundos.

Tolva de balance (FA-5007).

En la tolva de balance FA-5007 se mantiene un inventario de catalizador oxidado y además se enfría un poco mediante unos serpentines, con agua. También en el fondo de este equipo se tiene una inyección de nitrógeno para mantener la atmósfera inerte.

Adicionalmente, en este equipo es donde se incorpora catalizador fresco para reponer las pérdidas por formación de finos.

- Zona de regeneración.

El catalizador entra primero a la zona de regeneración en donde con un gas que contiene 0.8 - 1.3 %mol de oxígeno y una temperatura de 477°C, se le quema el coque.

Los gases que salen de la zona de regeneración pasan al enfriador soloaire FC-5001, pero antes se tiene el venteo de los gases de combustión hacia la atmósfera. El aire (FC-5001) es enviado a través del soplador de aire de enfriamiento GB-5003 a control de la válvula TV-5022 y después de pasar por el enfriador se tira a la atmósfera.

Para conocer el flujo de los gases de regeneración se cuenta con el medidor FI-5027. Después de salir del FC-5001, la corriente de gases de regeneración recibe la inyección de aire superior mediante la válvula FV-5030 y luego es succionado por el soplador de gas de regeneración GB-5001 que los envía hacia el calentador de regeneración BH-5001 para luego entrar a la torre nuevamente después de controlarles la temperatura mediante el TIC-5022.

El TIC-5022 es un controlador de rango dividido que cuando se necesita "calentar", actúa sobre los elementos térmicos del calentador BH-5001 y cuando se necesita "enfriar" lo hace sobre la válvula TV-5022A localizada en la descarga del soplador de enfriamiento GB-5003.

III.5 EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL CATALIZADOR.

La finalidad de esta sección es establecer el efecto de las variables de operación del proceso en el catalizador, en la calidad y cantidad de los productos a obtener.

En forma general, las principales variables de proceso son:

III.5.1 Temperatura.

Es una variable importante que afecta directamente la calidad de los productos de reformación. El catalizador puede trabajar en un intervalo de temperaturas de operación de 470 a 530°C.⁷ En este intervalo no debe de existir efectos negativos sobre el catalizador.

En cambio, a temperaturas inferiores de 470°C las reacciones se llevan a cabo muy lentamente, arriba de 540°C, la hidrodeseintegración es excesiva, lo que resulta en pérdida de reformado.⁵

Al incrementar la temperatura se obtendrá un reformado de mayor número de octano, debido a la alta producción de aromáticos. Por otro lado, la velocidad de la reacción de hidrodeseintegración se incrementa linealmente con el aumento de la temperatura de operación, mientras que las velocidades de las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización se incrementan logarítmicamente. Sin embargo, mientras mayor sea la temperatura de operación, el catalizador se desactiva más rápidamente debido al carbón depositado en la superficie.⁷

La temperatura promedio ponderada de operación se define como la sumatoria de los valores obtenidos al multiplicar la fracción del peso del catalizador cargado en cada uno de los reactores por su correspondiente temperatura de entrada.

La temperatura de operación se incrementa durante el tiempo de corrida para compensar la pérdida de actividad y mantener la calidad del producto requerida, número de octano o producción de aromáticos.

III.5.2 Presión.

Tomando como base el mismo número de octano del reformado, se observa que al disminuir la presión de operación de la planta, se incrementa la producción de reformado e hidrógeno, requiriendo menor temperatura para ello, sin embargo, se incrementa considerablemente la velocidad de carbonización del catalizador. Por lo que se debe controlar en el intervalo que se presenta en la tabla I.III del apéndice, en donde se presentan las condiciones de operación del proceso de reformación.

También si la presión disminuye, las reacciones de hidrogenación se inhiben, pero el efecto adverso se tiene sobre las reacciones de formación de aromáticos.⁵

III.5.3 Espacio - Velocidad.

El espacio velocidad es la relación del flujo de nafta procesada entre la cantidad de catalizador cargado. Cuando se utilizan unidades volumétricas para medir el flujo de nafta y la cantidad de catalizador, se estará obteniendo el valor del LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) y si se utilizan unidades de peso se obtendrá el valor del WHSV (Wight Hourly Space Velocity).

El valor de esta variable depende del tipo de carga que se tenga por ejemplo para cargas nafténicas se usan altos valores de espacio - velocidad, debido a que las reacciones de deshidrogenación son rápidas, mientras que para cargas parafínicas se requieren valores menores para alcanzar el octano requerido, ya que las reacciones de deshidrociclización, que son las necesarias para reformar este tipo de naftas, son más lentas.⁵ En la figura 1 del capítulo I se indica la conversión de acuerdo con el tipo de carga y su naturaleza.

Un incremento en el espacio velocidad disminuye el número de octano del reformado, por ser menor el tiempo de residencia de la carga en el catalizador, lo que se puede compensar con un incremento en la temperatura de operación. Un descenso del espacio velocidad favorece la estabilidad del catalizador obteniendo un ciclo de vida más prolongado. Los rendimientos de productos no se afectan considerablemente al variar el espacio velocidad.⁷

Conforme la carga va del primero al último reactor, el valor de espacio - velocidad disminuye, siendo mayor el tiempo de contacto entre la carga y el catalizador en el último reactor. El espacio - velocidad varía aproximadamente en el mismo porcentaje en que varía la carga del catalizador entre cada reactor, pero en sentido inverso.⁵

Los valores de espacio - velocidad para la producción de gasolina están en el rango de 1 a 2 LHSV.

Los cambios de flujo de la carga pueden compensarse por cambios de temperatura a la entrada del reactor, pero siempre deberá considerarse que antes de disminuir el flujo de la carga se debe disminuir primero la temperatura del reactor a fin de evitar una rápida carbonización sobre el catalizador. Por el contrario, si se aumenta el flujo de carga primero debe incrementarse éste y después la temperatura. El manejo adecuado de estas variables evitará que la película de hidrocarburos que rodea al catalizador se deposite sobre su superficie como coque.⁵

III.5.4 Relación molar hidrógeno/hidrocarburo, H_2/HC .

Se define como las moles de hidrógeno recirculado por mol de nafta que se alimenta al reactor. El hidrógeno es necesario en el proceso de reformación para mantener la estabilidad del catalizador; la función del hidrógeno es saturar y retirar de la superficie del catalizador los productos de policondensación, por lo tanto, al disminuir la relación molar H_2/HC , se disminuye la vida útil del catalizador. Los valores normales de operación son de 5 a 8 moles de H_2 por mol de HC. Valores altos de ésta relación desfavorecen las reacciones de aromatización e incrementan la hidrodesintegración.⁷

En la siguiente tabla se resumen valores típicos de esta variable:

Tabla III.I
Valores típicos de H_2/HC .

Proceso.	Catalizador.	Relación H_2/HC .
Semiregenerativo	monometálico	5 - 10
Cíclico	monometálico	3 - 5
Semiregenerativo	bimetálico	3.5 - 7
Regeneración continua	bimetálico	2 - 4

III.5.5 Tipo de carga.

En forma general las propiedades más importantes que definen el tipo de carga que se va a procesar son: el análisis PIONA o PONA, la destilación volumétrica ASTM D-86, el tipo y concentración de contaminantes en la carga, debido a que estas propiedades afectan la operación del catalizador.⁷

Una carga con punto final de ebullición mayor a 195°C provocará un incremento en la formación de carbón sobre el catalizador debido a que se favorece la formación de compuestos policíclicos. En cuanto a la calidad de la carga, la severidad del proceso es inversamente proporcional al contenido de naftenos en la misma.⁵

III.5.6 Sección de regeneración.

Las variables más importantes para el sistema de regeneración continua se mencionan a continuación:

III.5.6.1 Flujo de catalizador

El flujo de catalizador a través de la torre regeneradora dependerá básicamente de tres factores: la concentración de oxígeno en la zona de quemado, el flujo de gas en esta misma zona y la cantidad de carbón presente en el catalizador.⁵

La máxima circulación permisible de catalizador gastado a través de la torre deberá estar balanceada con estas variables de modo que se asegure la eliminación total del coque durante el tiempo de residencia del catalizador en la zona de quemado de carbón.⁵

Como una guía para determinar el % peso de coque que se estará quemando en la zona de regeneración se puede construir una gráfica que relacione los flujos de catalizador gastado mediante un sencillo balance de materia en la zona de regeneración, considerando: la cantidad de catalizador, de carbón y de oxígeno a la entrada y a la salida de la misma, de esta manera puede deducirse la siguiente ecuación:

$$\% X = 100 * \frac{1}{1 + \frac{FC}{(0.0288 A_t * (0.21 - Z))}}$$

El valor de % X esta en función de la concentración de oxígeno que varía de 0.8 a 1.3 % mol, arriba de estos valores el catalizador se daña severamente.

Donde:

% X = % peso de coque en el catalizador gastado

% C = % X * 0.95

FC = Circulación del catalizador, lb/hr

A_t = Aire total (zona de regeneración)

Z = Concentración de oxígeno a la salida de la zona de regeneración, fracción mol.

III.5.6.2 Contenido de oxígeno en la zona de quemado de carbón

El contenido máximo de oxígeno permisible en el gas de regeneración está limitado por la temperatura máxima del catalizador. Esta temperatura es la que se produce durante la combustión, la cual a su vez depende de la temperatura de entrada de la recirculación de gas con cierta concentración de oxígeno.

III.5.6.3 Inyección de cloro.

El catalizador efluente de la zona de quemado se encuentra deficiente en su contenido de cloro, debido al desprendimiento de éste por efecto de la operación en la zona de reacción y de las constantes regeneraciones de catalizador, teniendo como consecuencia que la dispersión de metales sea pobre, lo que ocasiona que el catalizador presente una baja actividad. Por lo que será necesario restablecer el nivel de cloro en el catalizador regenerado. Este ajuste se efectúa en la torre de regeneración (zona de oxidación) mediante la adición de un compuesto orgánico clorado en la corriente gaseosa de oxidación para alcanzar un nivel del contenido de cloro en el catalizador de 1.0 a 1.2 % peso a la salida de la sección de secado.

Altos porcentajes de cloro disminuyen los rendimientos de hidrógeno y reformado con un número de octano mayor.

En general, la cantidad de cloro que se adiciona representa entre el 15 y 25 % del valor que se obtiene de multiplicar el flujo de catalizador usado por la fracción del nivel de cloro deseado.

III.5.6.4 Aire en la zona de secado.

En esta zona se inyecta aire seco y caliente con la finalidad de remover la humedad formada por la combustión del carbón y del compuesto clorado de las etapas anteriores en el catalizador, ya que un exceso de agua en el catalizador incrementaría las pérdidas de cloro en la zona de reducción y el contenido de humedad en el gas de recirculación al reactor.

III.5.6.5 Recirculación de gas en las zonas de quemado y cloración.

Conforme el tiempo de operación de la torre aumenta, el flujo de estos gases va disminuyendo a medida que la malla del tubo central de la torre regeneradora se va tapando con los finos del catalizador. Como consecuencia, la cantidad de oxígeno disminuye también.

Cuando el flujo de gas ha disminuido al 80% es importante remover dicha malla para su limpieza.

III.6 PROBLEMAS DE OPERACIÓN

III.6.1 Sinterización

La sinterización se presenta como un problema que puede darse en la torre regeneradora bajo ciertas condiciones anormales, por lo que se consideró necesario investigar más con respecto a este proceso y si con el cabría la posibilidad de que el platino se pudiera perder del catalizador a causa de esta alteración a la regeneración.

La sinterización es un proceso mediante el cual las partículas finas de materiales de cualquier metal se convierten en aglomerados de mayor tamaño mediante una fusión parcial.¹⁷

La sinterización es el proceso de unión de polvos metálicos que da un cuerpo compacto con intervención de aglutinantes en estado líquido.¹⁴

En los cuerpos sinterizados tan sólo se producen ligeras pérdidas, sin embargo, en la fusión se pierde mucho material por diversas causas, entre las que se pueden citar la oxidación.¹⁴

En la sinterización se presentan fenómenos de contracción que son de la máxima importancia. Cuanto más fino es el polvo, más importante es, generalmente, la contracción. La contracción producida en la sinterización de piezas prensadas con polvos metálicos aumenta con la disminución del diámetro del grano.¹⁴

Según la literatura la sinterización produce cambios químicos y físicos en el polvo al aglomerarse en cristales de mayor tamaño, sin embargo, aunque no se puede asegurar que sea causa de pérdida de platino del catalizador, tampoco se puede decir lo contrario, por lo que se tendrían que realizar análisis y pruebas sometiendo al catalizador a las condiciones en las cuales se da la sinterización y asegurar que puede ser causa de pérdidas de platino.

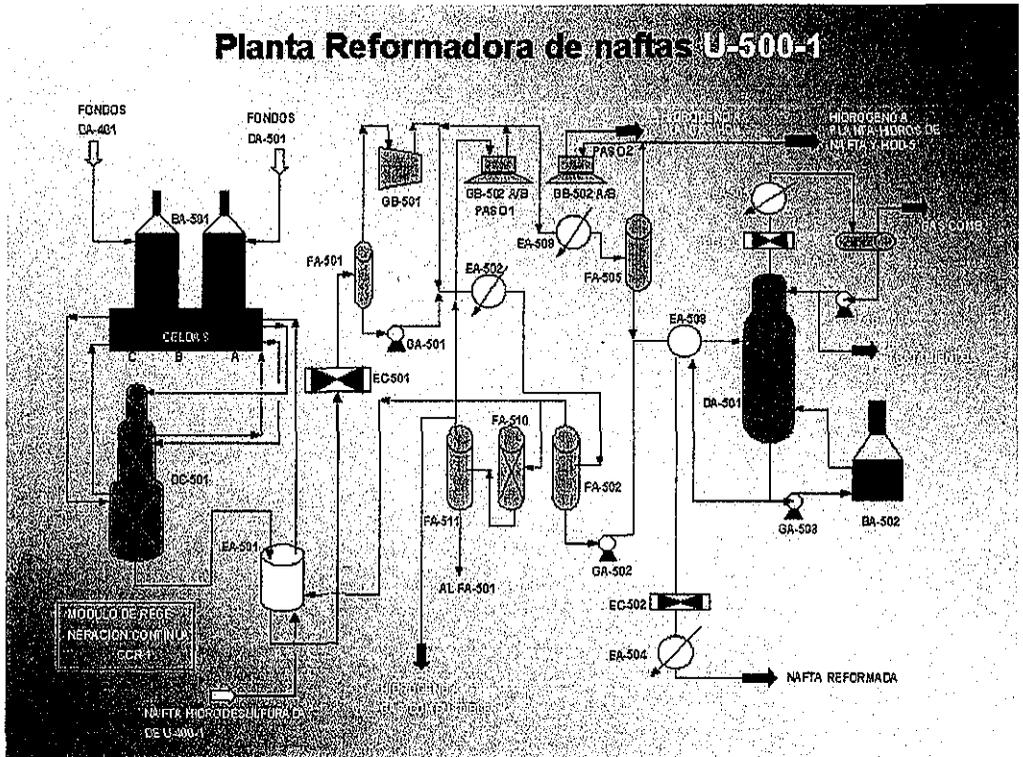
Otro factor importante a considerar en este caso es, si la presencia de la sinterización en el proceso de regeneración es tan frecuente para producir dichas pérdidas, lo cual no es muy factible por el tipo de control que se tiene en la planta y en la sección de regeneración.

III.6.2 Formación de óxidos metálicos

En la oxidación o calcinación del catalizador se convierten los ácidos cloroplatínico, perrénico para los catalizadores con renio y de estaño. Para los que contienen este metal, a sus óxidos respectivos.⁵

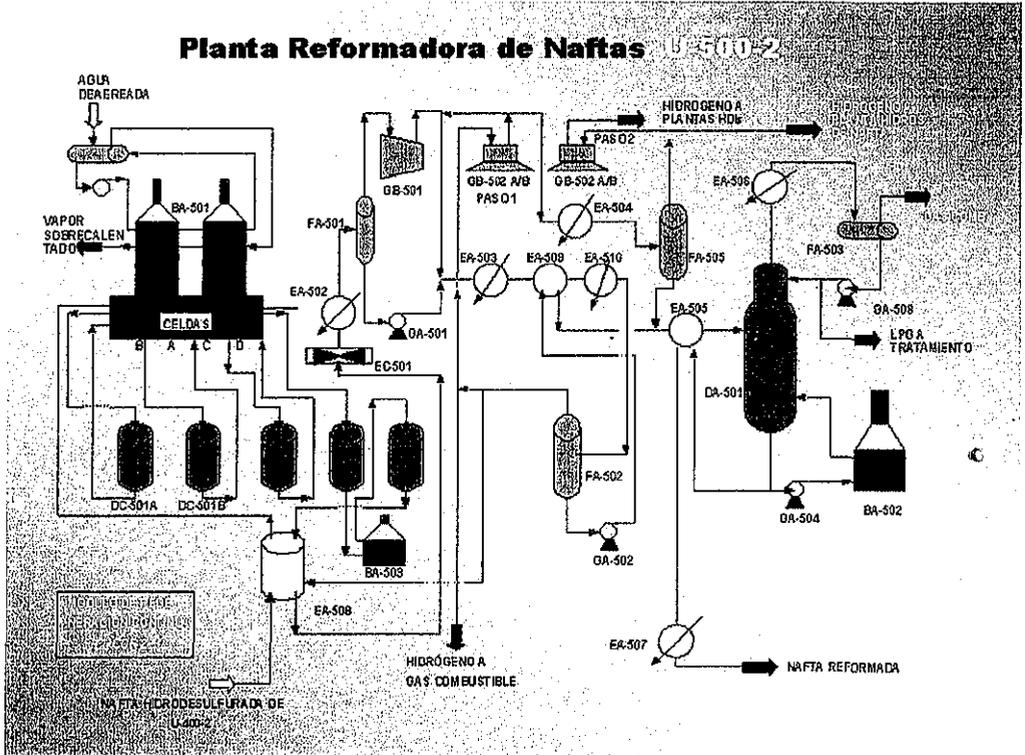
La formación de óxidos de los metales que se encuentran en el catalizador en principio no es un problema que ocasione alguna alteración en el contenido de metal precioso (platino) en el catalizador, debido a que es parte de la regeneración la oxidación de dichos metales para posteriormente reducirlos a su estado de oxidación cero, como se requiere dentro de los reactores en la sección de reacción, no obstante, si en el ambiente de oxidación existe alguna especie que pueda reaccionar con estos óxidos, cabe la posibilidad de que por esta vía se pierda platino, pero para fundamentar esta aseveración se deben llevar a cabo pruebas y/o análisis.

Figura III.7 A Diagrama de flujo de reformadoras en Tula



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura III.7 B Diagrama de flujo de reformadoras en Tula



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**Lecturas de recolección de finos de CCR
Sector 3 Refinería "Miguel Hidalgo".**

Velocidad: 700 lb/hr Capacidad: 100 % Tiempo: 41.2 seg
 Dosificación Cl: 1.98 % Cloración: 510°C Secado: 538°C
 Temperatura de regeneración: 477°C

Hora	Fecha	Kg. de finos recolectados	Kg. de catalizador	Kg. totales	Nivel de tolva FA-5007
21:30	8/04/98	20.10	0.90	21.00	3.52
14:50	9/04/98	14.50	1.50	16.00	
22:00	9/04/98	35.00	1.00	36.00	3.57
07:00	10/04/98	18.00	0.50	18.5	3.62
14:30	10/04/98	11.20	0.30	11.50	3.65
17:30	10/04/98	5.60	0.40	6.00	
07:00	11/04/98	18.00	1.00	19.00	3.54
11:40	11/04/98	11.00	0.70	11.70	3.59
19:05	11/04/98	3.00	1.20	4.20	3.30
07:10	12/04/98	16.00	0.70	16.70	3.33
11:20	12/04/98	12.80	0.60	13.40	3.31
22:30	12/04/98	12.60	0.80	13.40	
06:00	13/04/98	11.30	0.70	12.00	3.33
13:50	13/04/98	9.20	2.40	11.80	3.34
21:10	13/04/98	1.40	0.40	1.80	3.33
07:15	14/04/98	15.00	6.20	21.20	
14:15	14/04/98	5.10	1.90	7.00	3.38
22:00	14/04/98	24.00	19.00	43.00	
07:00	15/04/98	10.50	3.00	13.50	3.39
13:40	15/04/98	12.50	5.50	18.00	3.37
22:00	15/04/98	7.30	2.10	9.40	3.38
14:00	16/04/98	1.70	0.6	2.30	3.20

Fuente: PEMEX-Refinación, Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hgo., Sector 3.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS PARA LA RECUPERACIÓN DEL PLATINO DEL CATALIZADOR EN LAS REFINERÍAS DE PEMEX.

Uno de los objetivos del presente trabajo en principio fue investigar las diversas formas en las que se podría recuperar el platino (principalmente) del catalizador, pero cabe mencionar que por la naturaleza de la información de métodos de recuperación de metales preciosos que se encuentran en el catalizador gastado (que ya no se puede regenerar) de ninguna manera resultó tan sencillo dicha investigación, ya que después búsquedas en diversas bases de datos, finalmente se consiguieron algunos métodos cumpliendo así lo propuesto inicialmente.

IV.1 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE PLATINO EN CATALIZADOR GASTADO.

Existen varios métodos de recuperación del platino de catalizador gastado, los que se presentan a continuación se obtuvieron de diferentes patentes que se seleccionaron de una búsqueda en diferentes bases de datos ¹²:

- Método de cloración.
- Método de blanqueo.
- Método de fluoración.

Enseguida, se hace una descripción de cada método de recuperación:

En el procedimiento de **cloración**, el catalizador gastado se "coce" con aire a temperaturas altas (arriba de 870°C) y se expone a estas temperaturas con los agentes de cloración como: cloruro de aluminio, tetracloruro de silicón, cloruro de carbonilo. Los compuestos de platino resultantes del cocido, se absorben con agua, recuperando el platino por una reducción en la solución con aluminio, zinc. ¹²

La técnica de **blanqueo** se basa en una reacción ácida o básica. El proceso también involucra el cocido a temperaturas de 800°C para remover las sustancias orgánicas y subsecuentemente blanquear con una solución al 20 - 60 % de ácido sulfúrico o una solución al 20 - 50% de ácido clorhídrico en un intervalo de temperatura de 100 a 140°C. En ocasiones esta reacción se efectúa a presiones superatmosféricas de 5.0 Mpa (50 kg/cm²). Finalmente, el platino es recuperado del lodo resultante. ¹²

En el proceso **alcalino**, el catalizador gastado puede ser recocido o no, es disuelto en un exceso de hidróxido de sodio, la disolución resultante es blanqueada con agua y el concentrado de platino es convertido al metal puro. Cuando no es recocido el catalizador, la disolución se logra con una solución al 40% de hidróxido de sodio a temperaturas entre 120 - 145°C.¹²

Desafortunadamente, cada uno de estos procesos tiene limitaciones inherentes, debido a que procediendo de esa manera, en el catalizador de platino regenerado se liberan compuestos orgánicos a 800 - 1200°C, lo cual incrementa los costos de energía y se introducen complejidades en el proceso. Adicionalmente la pluralidad de las etapas en la generación, es decir, cocido, disolución, sedimentación, decantación, filtrado, etc., dan como resultado pérdidas de 3 - 5%.¹²

Similarmente, el proceso ácido-alcalino tiene limitaciones por el licor de aluminato procesado y el alto volumen de ácido requerido, respectivamente. Por lo tanto, los esfuerzos para vencer estas dificultades deberán continuar.⁹

Las dificultades encontradas en los procesos previos son superadas con una nueva secuencia de proceso, en donde el catalizador gastado es sujeto a **fluoración** con fluoruro elemental o una mezcla de eso con fluoruro de hidrógeno a 100 - 600°C y el platino es recuperado de los fluoruros resultantes.⁹

En la operación del proceso de **fluoración**, ésta puede ser llevada a cabo a 100 - 300°C o alternativamente a 300 - 600°C; en el primer caso, los fluoruros de platino son descompuestos con ácidos minerales a 90 - 100°C y en el segundo caso, el gas de fluoruro de platino originado es absorbido, ya sea con agua a temperatura ambiente o con fluoruro sólido, tal como fluoruro de sodio a temperaturas de 100 - 400°C.⁹

Para una mejor apreciación del mecanismo del proceso de fluoración, entenderemos que el catalizador de platino contemplado para este tratamiento es típicamente comprimido con óxido de aluminio y platino en cantidades de hasta el 1%. Además, tales catalizadores contienen cantidades de compuestos de silicón, tungsteno y hierro combinados con pequeñas cantidades de manganeso, magnesio, zinc, plomo, cromo, molibdeno y níquel. También están presentes trazas de compuestos de berilio, calcio, estaño, paladio, cobre, plata, titanio, zirconio y cobalto. En ocasiones, hay carbón presente en estos catalizadores en forma elemental o enlazado químicamente, en la forma de carburo en cantidad de un 1%.⁹

Nótese que el proceso de fluoración puede elaborarse a 100 - 300°C o 300 - 600°C. A bajas temperaturas el platino reacciona con el fluoruro para producir fluoruro de platino no volátil. La separación de los no volátiles puede ser realizada con ácidos minerales a temperaturas elevadas.⁹

A las máximas temperaturas, tales como 300 - 600°C, son obtenidos fluoruros similares, sin embargo, el fluoruro de platino formado es volátil y sale del sistema con fluoruro superestequiométrico, un vehículo parcialmente fluorado y otros fluoruros. Durante esta fase de la reacción, es empleado un exceso de fluoruro para suprimir una disociación térmica indeseable de fluoruro de platino. El fluoruro de platino formado, puede entonces ser condensado corriente abajo en el reactor de fluoración a temperaturas del orden de 40°C bajo cero o ser recapturado sobre bolitas de fluoruro sólido, como fluoruro de sodio a temperaturas del rango de 100 - 400°C, el fluoruro de platino reacciona con, el de sodio para formar un compuesto complejo estable.⁹

El fluoruro de platino condensado puede ser convertido vía hidrólisis con un ácido mineral, a la sal soluble correspondiente mientras que el platino enlazado en el complejo sólido de fluoruro es también convertido con el ácido mineral a la sal soluble.⁹

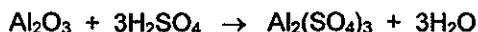
Lo fundamental del proceso de fluoración reside en el descubrimiento de que se asegure o garantice la producción de platino en cantidades de al menos 98 a 99%. Además, el procedimiento es simplificado a sólo dos etapas, esto es: fluoración y disolución en ácido, o fluoración y absorción de platino en agua. Por lo que, la etapa de precocido es eliminada y además el beneficio de que el fluoruro de aluminio puro formado en el proceso de fluoración es un producto deseable para ser empleado en la preparación de aluminio electrolíticamente.⁹

A continuación se presenta un ejemplo de aplicación del proceso de fluoración:

Un kilogramo de catalizador gastado con 0.5% de platino fue localizado en un recipiente de níquel y el recipiente insertado en el reactor de níquel. La fluoración fue efectuada a 200°C con fluoruro de hidrógeno en un contenido de 10% por un periodo de 2 horas.⁹

Por lo general, los polvos de catalizador gastado están conformados por tres categorías: Aquellos que contienen mucho del contenido original de metales preciosos, los que pueden contener hasta el 50% de éste contenido y los que sólo son formados por material de soporte.⁹

El método de recuperación de platino y renio más común es el que usa ácido sulfúrico para solubilizar la alúmina:



El platino es insoluble en esta reacción, por lo que es recuperado por filtración, oxidándolo a ácido platínico y purificado a platino metálico:



El platino recuperado que tiene una pureza mínima de 99.95%, es embarcado a los fabricantes de catalizador o depositadores como lo requiere el comprador.

El renio, por otro lado, es soluble en el ácido y produce una solución de ácido perrínico.⁹



El renio es recuperado por el contacto con una solución de sulfato de aluminio filtrado con agentes absorbentes de renio. El renio se purifica de acuerdo al grado de pureza requerido para ser utilizado en el catalizador.

El precio del platino, paladio, renio e iridio hace económica la recuperación de metales. Según Roger K. Clifford, coordinador de calidad de catalizadores de Chevron Research & Technology Co., Richmond, Calif., el valor de los metales preciosos puede ser 5 a 15 veces el costo de recuperación.

El manejo de materiales es un proceso muy importante porque el catalizador que contiene metales se estima en US\$12 - 85/lb.⁹

En cuanto al manejo de catalizador para reformación con regeneración continua RCC que se que se tiene en PEMEX, considerando la información que se obtuvo de diferentes fuentes durante pláticas que se sostuvieron, se debe decir que no es malo, sin embargo, hay varios detalles que se tienen que afinar con la finalidad de mejorarlo, por ejemplo tener más cuidado en la recolección de finos durante el tamizado de los mismos, ya que en la visita que se realizó a la refinería de Tula se detectaron deficiencias en esa sección, aquí convendría tener un sistema más adecuado que permita en la medida de lo posible, o bien, que reduzca al mínimo o totalmente las pérdidas de catalizador en buen estado, así como de finos, que dicho sea de paso también tienen un valor considerable por contener cantidades apreciables de metales preciosos.

Por otro lado, en relación con los procedimientos de manejo de catalizador dentro de PEMEX, no obstante que se está trabajando actualmente en ese sentido, el establecimiento de estos procedimientos debe acelerarse con el objeto de optimizar el control de catalizador, tanto en la distribución a las refinerías que cuentan con unidades de reformación de naftas (RCC), como de los consumos y pérdidas que se presenten, es preciso mencionar que ya existe un procedimiento de manejo, pero es necesario que esté en un documento de tal manera que todo el personal técnico y administrativo involucrado en el manejo del catalizador lo conozca a fondo para que lo aplique tal como se indique. Debe entenderse aquí como "manejo", todas aquellas actividades que se lleven a cabo desde la requisición del catalizador al proveedor, procuración hasta el momento en que se envían los polvos de catalizador a las empresas recuperadoras de platino y se recibe como metal para poder usarlo en la fabricación de nuevo catalizador. A estas actividades se les conoce como: Ciclo integral de manejo.

IV.2 TENDENCIAS TECNOLÓGICAS.

Actualmente, los nuevos mercados de productos petrolíferos, las iniciativas ambientales y el énfasis en aumento de rentabilidad han provocado que al futuro de la reformación catalítica, se le preste gran atención. Como resultado, este proceso sigue teniendo demanda y siendo parte vital en las refinerías existentes y futuras, pero con distintos enfoques para satisfacer el espectro de necesidades de la industria.⁵

El papel de la reformación catalítica de naftas ha sido tradicionalmente el de mejorador de octano para el "pool" de gasolina. Su otro papel, menos obvio, ha sido el productor de hidrógeno para satisfacer los consumos de hidrógeno de las unidades de hidroprocesamiento en las refinerías.⁵

Así, por ejemplo, en los países en el desarrollo, las unidades reformadoras continuarán siendo una fuente clave de productos de alto octano para satisfacer los mercados de combustibles automotores y requerimientos de gasolina sin plomo. En áreas de mercados más maduros, tales como Estados Unidos y Europa, donde el enfoque se dirige hacia "combustibles más limpios", la unidad de reformación tiene un papel preponderante para satisfacer las demandas de hidrógeno de las refinerías, además de requerírsele el controlar el benceno y la presión de vapor Reid para cumplir con las nuevas especificaciones de gasolina.⁵

Adicionalmente, existen casos en que las reformadoras se diseñan para que en un principio operen en forma semiregenerativa, y posteriormente, convertirse en unidades con regeneración continua de catalizador, cuando se requieran productos de mayor calidad en el mercado, o se necesite aumentar la capacidad de producción.⁵

Dentro de estas tendencias generales, no sólo son necesarias plantas nuevas, sino que las unidades de reformación existentes deberán modificarse para aumentar su rentabilidad o para ajustarse a las nuevas metas de calidad de producto.

IV.2.1 Cambios en la reformación catalítica de naftas por la reformulación de gasolina.

Como se mencionó anteriormente, una de las fuerzas impulsoras para los nuevos desarrollos de la reformación de naftas es la necesidad de reformular la gasolina en distintos países para cumplir con las nuevas regulaciones ambientales. El país con una legislación más definida sobre las características del nuevo combustible ha sido Estados Unidos.⁵

La reformulación de gasolina desalienta el papel de productor de reformado de alto octano de la unidad de reformación, por el mandato de que la gasolina tenga un 2% peso de oxígeno, el que se suministra con la adición de compuestos oxigenados al "pool", tales como MTBE, TAME, ETBE, etc., ya que éstos poseen un RON superior a 100 (MTBE, 118).⁵

Por lo anterior, a la unidad de reformación se le puede disminuir la severidad de operación. Se estima que para una refinería basada en la producción de gasolina con FCC, la adición de MTBE al "pool" significa reducir la severidad de la unidad reformadora de la producción de reformado con RON de 98 - 100 a uno con RON de 92 - 94.⁵

La producción de hidrógeno está directamente relacionada con la severidad de la operación de la reformadora, por lo que la reducción en severidad disminuye significativamente la producción de hidrógeno.⁵

IV.2.2 Reducción de Benceno y contenido de Aromáticos.

La reducción de benceno en el "pool" es otra de las preocupaciones de los refinadores. En las enmiendas del Acta del Aire Limpio de 1990 de E.U. (1990 CAA Amendments), el contenido máximo de benceno es de 1% volumen en el "pool". El reformado contribuye con el 50 - 75 % de benceno al pool, y su contenido típico de benceno es de 3 a 5 % vol. La producción de benceno es función de la composición de la alimentación a la planta, de la severidad de la planta y de la presión de operación.⁵

Los aromáticos es otra preocupación de los refinadores, ya que pese a que su contenido máximo no está definido específicamente, salvo para California, E.U., su cantidad está relacionada a los tóxicos emitidos, limitados por los Modelos Simple y Complejo de la RFG de E.U.; y aunque son las emisiones de benceno el principal contribuyente a los tóxicos, también son importantes las emisiones de la combustión de aromáticos en los vehículos.⁵

IV.2.3 Manejo de la producción de Hidrógeno.

Como se señaló previamente, los efectos de la reducción de severidad y los fraccionamientos de la carga de reformación o del reformado dan como resultado un déficit de hidrógeno en la refinería, de 0.5 a 1.0 MM PCED por cada 10,000 BPDO de procesamiento de crudo.⁵

Por ejemplo, si se prefracciona la carga a una unidad de reformación de una refinería de 100,000 BPDO, la alimentación disminuye de 21,900 a 20,300 BPDO, modificando también sus características, tales como su T50 (temperatura de ebullición al 50% vol.) y su contenido de naftenos y parafinas. Todo lo anterior redundará en un aumento de reformado y una disminución de hidrógeno que disminuye en un 31% o en 5.3 MMPCED.⁵

Por otro lado, los requerimientos de hidrógeno en las refinerías van en aumento debido a los mayores consumos de las unidades de hidrotratamiento para reducir azufre, nitrógeno, saturar aromáticos, isomerizar, y, en general, mejorar la calidad del producto.⁵

Los avances dependen de la tecnología, es decir, los distintos enfoques de (los licenciadores) UOP e IFP; sin embargo, se pueden resumir en las siguientes alternativas:

- Carga de nuevos catalizadores.
- Modificaciones menores para aumentar el octano y la capacidad de la planta.
- Modificaciones especiales en el sistema de regeneración (Cycle Max CCR regenerador).

IV.2.4 Cambio de catalizadores más selectivos.

Por su parte, UOP ha comercializado dos nuevos catalizadores para satisfacer los diferentes objetivos: el R-56 y el R-72. El primero de ellos es un catalizador de platino y renio de alta actividad y que alarga el tiempo de corrida. El segundo es un catalizador monometálico de platino de mayor severidad para convertir parafinas y naftenos a aromáticos con menos producción de ligeros.⁵

Otro nuevo catalizador es el Platforming R-134, este catalizador ofrece dos veces más estabilidad de su área superficial que cualquier otro catalizador disponible. Una ventaja de actividad de 15°F reduce el tamaño de los reactores y la cantidad de catalizador requerido en las nuevas unidades, también disminuye el ya de por sí bajo requerimiento de cloruro de la unidad de reformación, manteniendo los más altos rendimientos.⁵

IV.2.5 Innovación continua en el sistema de regeneración y completa regenerabilidad.

La tecnología UOP de regeneración continua de catalizador asegura que catalizador siempre fresco esté disponible para el sistema de reacción. Las condiciones de regeneración se han optimizado a través de extensivas pruebas en planta piloto y de experiencia de las unidades Platforming CCR que existen en todo el mundo.⁵

El diseño cuidadoso de la sección de regeneración y del catalizador resulta en rendimientos constantes de reformado C5+ y de hidrógeno durante la vida esperada del catalizador. Los rendimientos constantes junto con la confiabilidad mecánica proporcionan la confianza de tener una fuente constante de hidrógeno y reformado de calidad constante.⁵

El diseño original CCR usaba regeneración atmosférica. Mientras que UOP ha continuado su desarrollo durante los últimos 24 años en este tipo de regeneración, se estuvo buscando una alternativa más eficiente que pudiera manejar las capacidades cada vez mayores de quemado de coque que la industria de refinación está requiriendo conforme la severidad se ha incrementado. Como resultado de lo anterior, UOP comercializó un regenerador sin válvulas presurizado en 1998, el cual se diseñó para operar mayores presiones y un incremento en la capacidad de quemado de coque. El regenerador presurizado también incorpora otros cambios que han mejorado la operación global de la sección de regeneración. En 1993, UOP introdujo el regenerador "CycleMax CCR" el cual representa lo mejor de ambas previas tecnologías del regenerador CCR. "CycleMax" ofrece:

- Una reducción del 23% en costos de construcción comparados con el regenerador presurizado y 15% que el regenerador atmosférico desarrollado en 1971.
- Una reducción en altura de estructura de 45 pies para un regenerador de 2,000 lb/h.
- Instrumentación y operación simplificado, basado en varios años de operación de experiencias en regeneración CCR.
- Aumento en la vida del catalizador de, al menos 10%

El regenerador CCR CycleMax, representa lo último en tecnología que UOP está ofreciendo para todas las nuevas unidades Platforming.⁵

IV.2.6 Transferencia confiable de catalizador.

Una rápida velocidad de diseño de inventario del catalizador minimiza los efectos de disturbios en el proceso. El sistema estándar de transferencia de catalizador "de dos elevaciones" mueve al catalizador confiablemente a través de los reactores y regenerador con un mínimo de atrición de éste.⁵

IV.2.7 Manejo simplificado del catalizador.

El catalizador de Platforming permanece libre todo el tiempo; por lo que el catalizador puede ser retirado de la unidad, añadiendo totalmente reemplazado si se desea, sin tener que parar la unidad. Esto es ventajoso para mantener la producción ininterrumpida de reformado de alto octano de hidrógeno de alta pureza.⁵

El poder del catalizador "al vuelo" contribuye a la confiabilidad y flexibilidad de la tecnología Platforming y es una característica única de este proceso.⁵

Por otro lado, la disposición de catalizador gastado no es problema ya que todo es catalizador gastado se regresa a la planta de fabricación para recuperación de platino. El catalizador UOP no es tóxico para los operadores de planta o para los alrededores y no causa problemas ambientales.⁵

Flexibilidad de carga

La filosofía de UOP para tener flexibilidad operacional sin costo excesivo, junto con la regeneración continua, permite que una unidad Platforming tenga la capacidad de recuperarse de cualquier variación de carga o para adaptarse a cualquier cambio de carga con pérdidas mínimas. Por ejemplo, disturbios causados por temporal de cambio de alto punto de ebullición final son fácilmente manejados, mientras que este tipo de cambios acostarían, indudablemente, los tiempos de corrida de reformadores de lecho fijo.⁵

IV.3 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS DEL CATALIZADOR.

El catalizador que ha sido desactivado por sulfuro, coque o formación de carbón puede ser regenerado y reusado, sin embargo hay un momento en que por su envejecimiento o su grado de envenenamiento no es posible que sea regenerado nuevamente, por lo que tiene que ser enviado a recuperación de metales o disposición.⁹

Frente a las regulaciones de bajo contenido de sulfuro y el impedimento de enterrar el catalizador en confinamientos, se ha redirigido la opción de disposición a plantas recuperadoras de metales. En algunos casos la responsabilidad asociada con los confinamientos conlleva una justificación para regenerar el catalizador tanto como sea posible, no obstante la confinación sigue siendo una alternativa razonable.⁹

Existen tres opciones para ocuparse del catalizador gastado: regeneración, recuperación de metales o confinamiento.

Como ya se mencionó anteriormente si el catalizador ha sido envenenado durante la alimentación o está demasiado viejo, se debe considerar como incapaz de ser regenerado. El criterio para esta consideración es un envenenamiento permanente en niveles de 2% de arsénico, plomo, vanadio, fierro o silicón.⁹

Existe un gran incentivo para la recuperación de metales preciosos como: platino y paladio y en menor grado metales como: níquel, molibdeno, vanadio, tungsteno, cobre y zinc. La recuperación de metales es cara, sin embargo, se tienen que considerar los daños ambientales cuando se decide confinar los catalizadores. En pocas palabras el confinamiento que se puede considerar barato, pero a largo plazo resulta ser mucho más caro.⁹

Para la recuperación de metales se usan dos métodos: Hidrometalurgia o pirometalurgia; en la hidrometalurgia se disuelven los metales por lechada del catalizador en un ácido o base, entonces, los metales se recuperan como compuestos metálicos, por otro lado, en la pirometalurgia se usa el calor como tratamiento, tal como el cocido y el fundido para recuperar los metales.⁹

Cuando las alternativas de regeneración y recuperación han sido agotadas el catalizador gastado (finos) puede ser enviado a confinamientos controlados.⁹

La EPA estima que en los Estados Unidos, cerca de 6,500 ton de catalizador gastado (finos) de hidrotreatmento e hidrorrefinamiento son enviados son enviados generalmente a confinamiento cada año.⁹

El catalizador que se envía a los confinamientos debe ser pretratado apropiadamente para estabilizarlo. Aún cuando el costo de confinamiento puede ser más barato comparado con la regeneración, existen algunos inconvenientes: las regulaciones de EPA limitan la cantidad de residuos peligrosos en los confinamientos y por otro lado se presenta un

riesgo potencial a futuro; el costo estimado por el confinamiento es de alrededor de US\$200.00/TON.

IV.4 COSTOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA

En la siguiente tabla se presenta un ejemplo de un estimado de costos elaborado para dos unidades de reformación: Semiregenerativa (SR) y de Regeneración continua (RCC), éste estimado está basado en el cuarto cuatrimestre del año 1995. Como se puede observar el estimado para la unidad RCC es más alto que la SR. La principal diferencia en el costo es por la sección RCC de regeneración continua de catalizador. La selección del modo de operación del proceso depende en gran medida del capital disponible y la severidad requerida en la operación. En general el punto de ruptura entre la unidad semiregenerativa y la de regeneración continua radica en la severidad de 98 RONC. En algunas regiones del mundo, 98 RONC o más bajas severidades son suficientes para cumplir con los requerimientos de las gasolinas locales.⁶

Tabla IV.0
CONDICIONES DE OPERACIÓN

Modo de Operación	SR	CCR
Tipo de catalizador	R-56	R-134
Capacidad de carga MTD (BPSD)	2351 (20,000)	2351 (20,000)
LHSV, h ⁻¹	Base	Base x 1.8
H ₂ /HC	Base	Base x 0.5
RONC	97	102
Presión de reacción, kPa (lb/in ² m)	Base (Base)	Base - 1035 (Base - 150)
Presión de separador, kPa (lb/in ² m)	Base (Base)	Base - 1000 (Base - 145)
Ciclos de vida, meses	12	Continuo

Nota : MTD = toneladas métricas por día; BPSD = Barriles por día corriente

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

Tabla IV.1
ESTIMADO DE COSTO DE CATALIZADOR

	Costo, Millones US\$	
	SR	RCC
Estimado de costo	33	48.5
Costo de la base del catalizador	0.9	1.1
Costo del metal del catalizador	2.5	1.5

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

Para los estimados que se presentan a continuación se consideró que las unidades operan al 100% de capacidad de diseño anualmente en condiciones promedio.⁶

La filosofía de operación de la tecnología UOP minimiza el consumo de servicios y maximiza la conservación de la energía dentro de sus limitaciones económicas. Los requerimientos de operación de la unidad RCC son muy altos, por el regenerador continuo RCC, la presión de operación baja y su esquema recortado más complejo.⁶

Ambos modos de operación tienen un tiempo de amortización menor a 2 años; sin embargo, los costos de operación de la unidad RCC son mayores debido a la severidad en la operación y la flexibilidad de operación.⁶ (Ver tabla IV.0 y IV.II)

La unidad RCC produce un reformado con mayor valor a 102 RONC (\$24.60 por barril) contra la semiregenerativa SR que produce el reformado a 97 RONC (\$23.00 por barril). La eficiencia por corriente de la unidad RCC es de 8640 hr/año comparada con la SR de 8000 hr/año. Aunque los costos de servicios de la RCC son más altos que los de la SR, éstos costos son compensados por el incremento en la cantidad de producto y su valor tan demostrado por el beneficio antes de impuestos y el retorno de la inversión.⁶

Tabla IV.II
REQUERIMIENTOS DE OPERACIÓN

	SR	RCC
Energía eléctrica, kWh	246	6,142
Combustible de hornos, millones kcal (10 ⁶ BTU)	44.1 (175)	55.4 (220)
Agua de enfriamiento, m ³ /h (gal/min)	293 (1290)	534 2350
Vapor de alta presión generado, *MT/h (1000 lb/h)	6.3 (14)	9.5 (21)
Agua alimentada al calentador, MT/h (1000 lb/h)	16.6 (36.5)	2.16 (47.6)
Retorno de condensado, *MT/h (1000 lb/h)	8.6 (19)	11.1 (24.4)

*Corriente neta, unidad exportada.

Nota: MT/h = toneladas métricas por hora.

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

**Tabla IV.III
COSTOS DE OPERACIÓN**

	US\$/día	
	SR	RCC
Valor del producto:		
C ₅ ⁺ , SR a \$23/bbl y RCC a 24.60/bbl*	358,640*	392,790
H ₂ , \$0.34/lb	38,990	61,585
LPG, \$14/bbl	7,155	11,380
Gasolina, \$0.05/lb	30,860	11,220
Valor total	435,645	476,975
Valor total en millones \$/año	145	172
Días de operación/año	333	360
Costos de operación:		
Costos de inventario, \$18.5/bbl	370,000	370,000
Costos de servicios:		
Energía eléctrica, 5 centavos/kWh	300	7,370
Combustible, \$2.10/10 ⁶ BTU	8820	11,090
Agua de enfriamiento, 0.10 \$/1000 gal.	190	340
Agua alimentada al calentador, 0.40 \$/1000 lb	350	460
Retorno de condensados, 0.40 \$/1000 lb	(+) 180	(+) 235
Vapor generado, \$3.45/1000 lb	(+) 1140	(+) 1740
Costo total:	378,340	387,285
Costo total en millones \$/año	126	139

*A 97 RONC y 102 RONC, respectivamente.

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

**Tabla IV.IV
RESUMEN ECONÓMICO, US\$/año**

Descripción	SR	RCC
Valor bruto del producto clave, millones \$/año	120	141
Materiales crudo † menor/prodcto., ‡ millones \$/año	98	103
Consumibles, \$ millones \$/año	0.3	0.75
Servicios, † millones \$/año	2.8	6.2
Total de costos fijos, q millones \$/año	5.5	6.5
Cuentas por cobrar, millones \$/año	3.5	5.2
Costos netos de producción, millones \$/año	110	122
Beneficios antes de impuestos, millones \$/año	10	20
Retorno de inversión antes de impuestos, %	30	41
Pagos en el periodo (bruto), años	1.5	1.3

* El producto clave son los octano - barriles de reformado.

† Costos variables.

‡ Definido como los costos de alimentación menos el valor del por producto, los cuales son LPG, hidrógeno y gasolina.

\$ Incluye catalizador y platino recobrado de la atrición y las pérdidas recuperadas.

q Incluye mano de obra, mantenimiento, gastos generales y costos de capital.

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

IV.5 POTENCIAL ECONÓMICO DE RECUPERACIÓN DE CATALIZADOR RCC

La información y tablas anteriores se incluyen en el presente trabajo sólo como referencia para establecer y enfatizar la importancia del catalizador, la tecnología y la forma de operación que se tiene en las unidades de reformación de naftas. A continuación se presentan algunos costos actualizados a 1999 involucrados en la reformación también como comparación:

Tabla IV.V Costos

Costo de:	USD/lb	USD/Kg
Soporte de catalizador nuevo CCR (bimetálico)	10.3	22.7
Soporte de catalizador UOP R-134 (bimetálico)	13.58	29.91
Soporte de catalizador CR-201 (bimetálico)	14.34	31.59
Regeneración de catalizador <i>in situ</i> (Planta CCR)	0.90	2.0
Recuperación de platino de catalizador gastado en empresa especializada (bimetálico)	1.20	2.65
Soporte de catalizador semi - regenerativo (monometálico)	6.2	13.7
Recuperación de platino (monometálico)	1.10	2.43

Cabe mencionar que, el costo del soporte de catalizador semi - regenerativo se incluye en la tabla IV.V, sólo como un indicativo de la diferencia en el costos de ambos tipos de catalizador. En cuanto a los costos de recuperación, se tiene que aclarar que existen costos adicionales, como por ejemplo: costo por una gran cantidad de carbón, fierro, insolubles, alúmina, finos:¹

- 0.25 USD/lb (por gran cantidad de carbón en el catalizador)
- 0.45 USD/lb (por gran cantidad de fierro en el catalizador)
- 0.20 USD/lb (por gran cantidad de insolubles en el catalizador)
- 0.25 USD/lb (por gran cantidad de alúmina en el catalizador)
- 0.20 USD/lb (por gran cantidad de finos en el catalizador)

¹ Costos proporcionados por PMI - PEMEX

Estos costos se sumarán al costo base de recuperación de platino presentado en la tabla IV.V, dependiendo de las condiciones en que se mande el catalizador a recuperar platino a la empresa especializada.

También es importante explicar que el costo del catalizador nuevo no incluye el costo del platino, por lo cual, OUP establece un sistema de procura y recepción de platino recuperado a los precios que se cotice la onza troy a la fecha de cada operación.

La cantidad de catalizador fresco para operar el CCR es de 10 a 20 lb por día, esto significa que, se tienen alrededor de 7300 lb por año y si se consideran a los 8 CCR's que hay en el sistema de refineras, entonces son 58,400 lb de catalizador fresco por año. Este es un consumo normal de catalizador, que a su vez es la cantidad de polvos que se envían a recuperar platino en las empresas especializadas que se escogen a través de una licitación. Como dato excepcional, en el año de 1998 a 1999, se enviaron a recuperar platino 1,045,400 lb de catalizador, dado que fue necesario cambiar la totalidad de catalizador en el ciclo de reacción en todas las CCR; pero esto no ocurre muy seguido, hay que recordar que el ciclo de vida de estos catalizadores se puede extender hasta 12 años.

La cantidad de platino difiere de cada tipo de catalizador, aunque sean del mismo proveedor, tal como los siguientes de UOP; el tipo se selecciona de acuerdo a las especificaciones requeridas del producto deseado en cada refinera, asimismo la tecnología de los reactores correspondientes.

Tipo de catalizador	Contenido de platino (% peso)
R-130	0.375
R-56	0.250
R-134	0.290
R-32	0.375
R-34	0.290

De estos catalizadores el usado en Tula: Según información obtenida, es de R-134.

La cantidad de catalizador usado en la unidad de reformación de naftas por refinería es la siguiente:

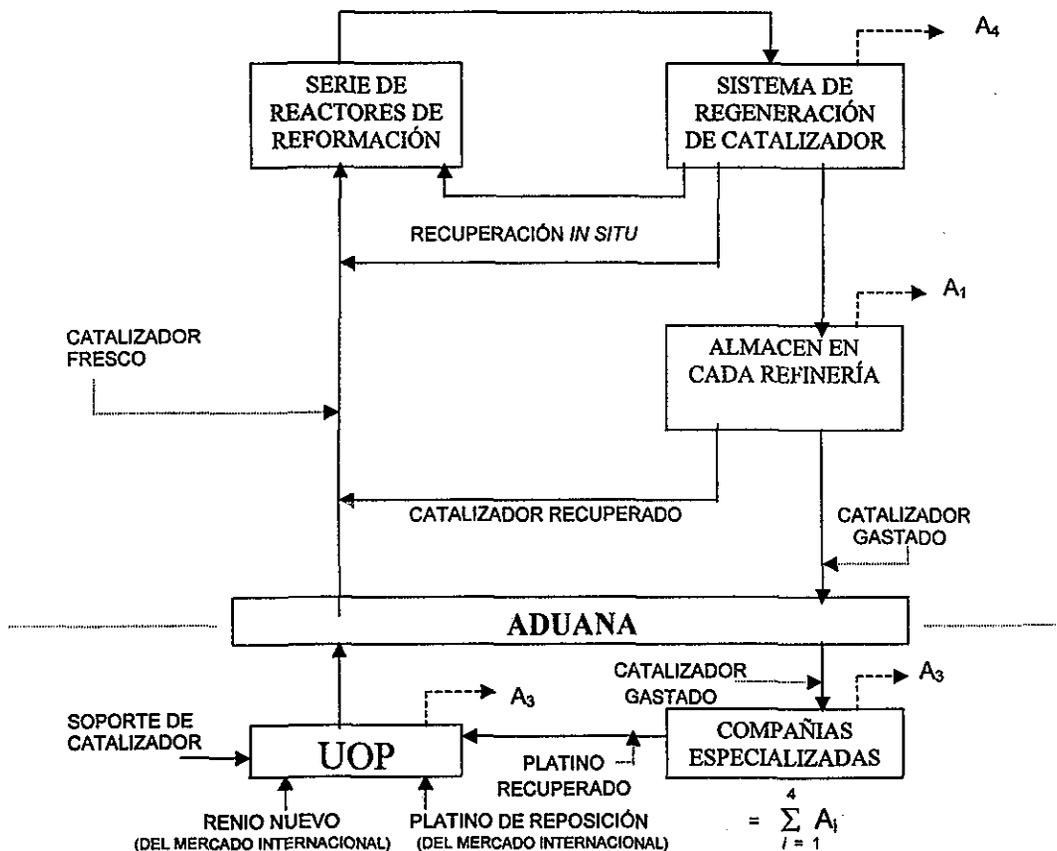
Refinería	Tipo de proceso	Libras de catalizador en planta	kgs de catalizador en planta
Tula	CCR	185,022 (3 reactores)	84,000
	Híbrida	200,000 (5 reactores)	90,800
Minatitlán	CCR	87,500 (4 reactores)	39,725
Cadereyta	CCR	106,194 (4 reactores)*	48,213
Madero	CCR	95,614 (3 reactores)*	43,409
Salina Cruz.	CCR	78,250 (4 reactores)*	35,526
	Híbrida	200,320 (5 reactores)*	90,946

*Cantidades obtenidas en las distintas visitas a la refinería y torre de PEMEX - Control de Producción.

El ciclo de regeneración o de manejo del catalizador se presenta en la siguiente figura, en donde se trata de explicar gráficamente:



CICLO DE MANEJO INTEGRAL DE CATALIZADOR DE REFORMACIÓN CON REGENERACIÓN CONTINUA DE CATALIZADOR



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Según el presidente de la Compañía especializada de recuperación Gemini Industries Inc., en Sta. Ana Calif., Mahmoud, las libras de catalizador de reformación enviado a recuperación de metales preciosos son:

10×10^6 Lb de catalizador gastado/año

4'540,000 Kg de catalizador gastado/año

Esta cantidad sólo corresponde a lo que el presidente Gemini Industries Inc. señala como lo que se envía a recuperación de metales preciosos en su compañía especializada, la cantidad aproximada que manda PEMEX a recuperar platino, es:

Tomando en consideración que en 1 Kg de catalizador se tienen 0.29 % peso de platino como metal: Esto es que 0.29 g de platino/0.1 Kg de catalizador gastado, entonces, la cantidad de platino recuperable es:

58,400 lb/ año

26,514 Kg/año de catalizador a recuperar

Por lo que:

26,514 Kg de catalizador gastado x 2.9 g de platino/Kg de catalizador gastado

entonces:

76.90 Kg de platino/año

considerando 32 g / onza troy

2403 onzas troy de platino/año

Si el precio de platino es de 540 USD/onza troy @ 17 octubre del 2000, "EL Financiero, Sección Economía.

Costo de platino recuperable: 1'297,620.00 USD/año (12'976,200.00 \$/año)

Este costo de platino recuperado se considera hasta cierto punto normal, ya que en realidad no es una pérdida porque al recuperar el platino se vuelve a maquilar catalizador nuevo, el problema se presenta cuando la cantidad recuperada no corresponde con la que originalmente se tenía en el catalizador antes de ser usado, desafortunadamente en el presente trabajo no se logró cuantificar, por lo que no se puede asegurar que realmente haya pérdidas de platino durante todo su ciclo de manejo.

Para hacer una comparación del orden de magnitud, como se mencionó en el año de 1998 a 1999, que se enviaron a recuperar 1'045,400.00 lb de catalizador, tomando este año como base, entonces:

Tenemos **474,612.00 Kg de catalizador gastado/año (98-99)**
1,376.4 Kg de platino/año
43,012.5 onzas troy/año

Costo de platino recuperable: 23'226,750.00 USD/año (232'267,500.00 \$/año)

Como se puede apreciar se trata de una ocasión extraordinaria, ya que en este año se cambio casi la totalidad de catalizador de todas las refinerías, por esta razón el costo es bastante alto.

Considerando la cantidad que se manda a recuperación por parte de PEMEX y asumiendo que se tendrían todos los costos adicionales, entonces el costo de recuperación de dicha cantidad es de:

Costo anual de recuperación:

$$58,400 \text{ lb/año} \times (1.2 \text{ USD/lb} + 1.35 \text{ USD/lb}) = \mathbf{148,920 \text{ USD/año}} \text{ (1,489,200 $/año)}$$

+ costos de manejo desde las refinerías hasta la aduana.

Costo de recuperación para el año de 1998 al 1999:

$$1'045,400 \text{ lb/año} \times (1.2 \text{ USD/lb} + 1.35 \text{ USD/lb}) = \mathbf{2'665,770.00 \text{ USD/año}}$$

(26'657,700.00 \$/año) + costos de manejo desde las refinerías hasta la aduana.

En México se podrían instalar plantas recuperadoras de metales preciosos, no sólo para platino, sino para recuperar de otros metales preciosos y no preciosos de distintos catalizadores de la industria petrolera y química; ahora que están siendo muy utilizados los catalizadores en la industria automotriz, hay posibilidad de hacer de la recuperación de metales preciosos, puede ser un negocio redituable para quien desee invertir. Otro punto para justificar la instalación de plantas recuperadoras de platino es el aumento de la capacidad instalada de unidades de reformación, lógicamente la cantidad de platino a recuperar va a ser mucho mayor y si se considera que por parte del IMP ya se cuenta con la tecnología para la elaboración de catalizadores resulta aún más interesante, ya que se tendrían ambas partes: recuperación y la maquila así, poder tener mayor control del metal preciosos.

IV.6 ANÁLISIS CAUSA - EFECTO DE LAS PÉRDIDAS DE PLATINO EN EL CATALIZADOR

- ◆ Primero se hará una breve descripción de dos casos típicos para la elaboración de los diagramas causa - efecto que en 1935 Kaoru Ishikawa, resumió con la opinión de los ingenieros de una planta, ilustrándola en forma de un esqueleto de pescado, mientras se discutía un problema de calidad, esta es una herramienta en donde se muestra la relación entre una de las principales características de calidad y sus factores, es decir, representa la relación entre algún efecto y todas las posibles causas que lo influyen.

: 21

1.-Diagrama de causa y efecto para la identificación de causas:

- a) Describir el efecto o atributo de calidad.
- b) La característica de calidad la colocamos al lado derecho sobre una hoja de papel, encerrándola en un cuadro; dibujamos de izquierda a derecha, la espina dorsal del pescado. Escribimos las causas primarias (huesos largos) que consideramos que dan pie a esa determinada característica de calidad, encerrándolas también en cuadros.
- c) Escribimos las causas secundarias (huesos medianos) que afectan a las primarias (huesos largos) y si es necesario, es muy conveniente anotar también las causas terciarias (huesos pequeños).
- d) Es muy importante marcar los factores particularmente importantes que parecen tener efecto significativo sobre la característica de calidad.
- e) Registrar toda la información que pueda sernos útil, como el nombre del producto, el proceso, la lista de participantes, la fecha, etc.

Si los datos nos muestran que existe variación, es preciso saber por que existe. El saber que relación existe entre las causas primarias y secundarias, y a su vez las secundarias con las terciarias nos conduce por "buen camino". Así, con este tipo de reflexión nos es posible construir un diagrama de causa y efecto con bases racionales y sólidas.

El siguiente paso es asigna la importancia a cada factor, ya que todos los factores del diagrama no se relacionan necesariamente en forma estrecha con el efecto o característica de calidad.

2.- Pasos para la elaboración de diagramas de causa y efecto a partir de listas sistemáticas de causas.

- a) Seleccionar la característica de calidad.
- b) Buscar todas las causas posibles que afecten la característica de calidad.
- c) Agrupar todas las causas por su afinidad, conectando aquellos elementos que parecen tener un efecto significativo sobre la característica de calidad o efecto.
- d) Asignar la importancia a cada factor, marcando aquellos que son muy importantes
- e) Anotar toda la información que pueda sernos de utilidad.

Este es otro enfoque, en el que se pone de manifiesto, la relación que existe entre dos actividades diferentes, la primera consiste en percibir todas las posibles causas y la segunda establece una agrupación sistemática.

La manera de agrupar las causas de una manera sistemática se hace partiendo de los huesos pequeños, pasando por los medianos hasta los grandes.

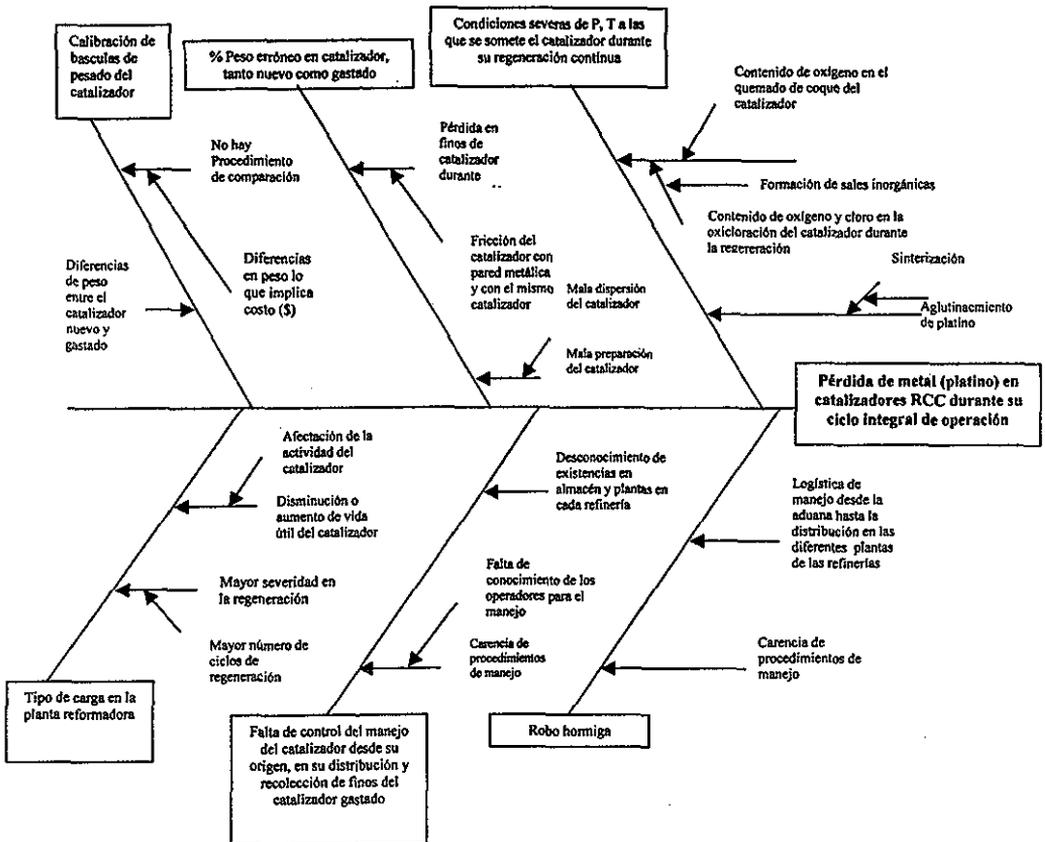
Interpretación

Con la finalidad de encontrar las causas fundamentales del problema, debemos considerar la siguiente información:

- Observar las causas que aparecen con más frecuencia.
- Llegar al consenso del grupo.
- Reunir la información necesaria para determinar las frecuencias relativas de las diversas causas.
- Ser conciso.
- Todos deben estar de acuerdo con la parte descriptiva del problema.

A continuación se presenta el diagrama de causa y efecto para el caso de estudio en el presente trabajo:

Diagrama de causa y efecto del presente trabajo de investigación



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

IV.5.1 Recomendaciones.

1.- Incremento de eficiencia.

Por la naturaleza del proceso no es posible tener una “receta” para incrementar la eficiencia, además que se requiere contar con gran experiencia conseguida en años de trabajo en la operación de este tipo de plantas, sólo así es como se obtiene una operación que cumpla con las exigencias del producto deseado. Además de esto, los avances que se están efectuando continuamente tanto en la tecnología del catalizador como en las mejoras del proceso ayudan a que la eficiencia sea mejor cada día, la selectividad del los nuevos catalizadores hace que también se vea mejorada la eficiencia.

En los apartados iniciales de este trabajo se presentan específicamente todos los aspectos que se deben considerar en el proceso y el catalizador.

2.- Minimización de pérdidas.

- a) Procedimientos administrativos de control de manejo de finos del catalizador.
- b) La severa y rigurosa capacitación del personal de operación (trabajadores, operadores) en relación con la importancia que tiene el hecho de tener un mejor cuidado con el manejo de catalizador sobre todo en la sección de recolección de finos.
- c) Instalar dispositivos eficaces de recolección, por lo tanto la sección de recolección de finos es clave para minimizar pérdidas de platino (pero como catalizador gastado).
- d) Sobre la base de lo que se indica en la literatura durante la regeneración del catalizador es necesario evitar que se presente la sinterización durante el quemado de coque, debido a lo cual existe la posibilidad de que se den pérdidas de platino, aunque es poco probable si se debe tener cuidado en este aspecto
- e) Otras fuentes de pérdida de platino son las debidas a una resistencia a la fractura deficiente del soporte en el catalizador y las que se pueden presentar durante la transportación del catalizador, por hurto en el momento de la distribución, o bien, el llamado “robo hormiga”, lo que se evitaría si se contara con procedimientos precisos que certifiquen claramente las cantidades manejadas. De la pérdida por robo no se tiene una base para decir que ocurra, sin embargo existe la posibilidad de ocurrencia.

3.- Prolongación de la vida útil.

Este aspecto esta directamente relacionado con las características de la carga que se alimenta a la unidad de reformación y de las condiciones de operación de la misma, debido a que para obtener un cierto número de octano, se debe manipular la severidad de operación (aumento o disminución de temperatura de operación, se debe mantener en la medida de lo posible constante), la cual está ligada a su vez al aumento de la velocidad de degradación del catalizador que provoca una disminución de la selectividad del catalizador, y finalmente conduce a una menor vida útil. Aunque, el periodo de vida del catalizador también va a depender de lo que se requiera como producto, es decir, si se requiere mayor rendimiento de reformado, aromáticos e hidrógeno.

4.- Evitar problemas en su disposición final.

Para el catalizador que ya no se puede regenerar y los polvos (finos) generados existen básicamente dos destinos, el primero es la recuperación de metales y posteriormente el confinamiento. Lo principal para evitar problemas en la disposición es asegurarse de que el método de estabilización que se utilice sea el más adecuado, según las normas aplicables en este sentido y además considerar el tipo de envase o recipiente que minimice o elimine el riesgo de fuga cuando se encuentre en el confinamiento.

IV.6.2 Propuestas.

Las propuestas concretas son:

Establecer:

- ◆ Claramente un procedimiento administrativo de control severo de calidad para cada etapa de manejo del catalizador en PEMEX.
- ◆ Junto con el procedimiento un sistema severo de control más estricto de las cantidades de catalizador y por ende de platino que se están reportando por el proveedor, elaborando análisis para la determinación de platino en catalizador de reformación nuevo según el método estándar de ASTM D 4642 - 86.
- ◆ Un sistema de calibración de las básculas utilizadas para el pesado de catalizador.

Además:

- ◆ Modernizar la sección de recolección de finos en cada una de las refinerías, ya que al menos el de la refinería de Tula, actualmente no es malo, pero podría ser mejorado, con el objeto de minimizar la pérdida de catalizador y platino en el suelo de ésta sección. Aquí hay mucha área de oportunidad.
- ◆ Mejorar si es necesario el sistema de mantenimiento preventivo de los equipos involucrados en la regeneración del catalizador para evitar que por esta causa se presenten condiciones anormales que provoquen pérdida del catalizador.
- ◆ Realizar análisis de determinación de platino en el catalizador nuevo, regenerado, gastado y en polvos, si bien, no en forma rutinaria, si con cierta frecuencia, la cual se determinaría después de realizar un estudio del beneficio costo que esto implique.
- ◆ Efectuar un análisis de beneficio costo para determinar la severidad a la cual es conveniente tratar el catalizador, sin afectar su vida media y su constitución fisicoquímica.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

No cabe duda que el catalizador es esencial para la reformación catalítica, como lo es, el platino en el mismo catalizador, ya que está comprobado que la concentración de platino junto con otros metales en forma de aleaciones hace que el catalizador sea más selectivo que otros, lo que ayuda a que el proceso sea más eficiente y productivo desde el punto de vista de rendimiento del reformado. Por lo anterior cualquier pérdida de platino tiene un efecto directo en el reformado y el funcionamiento del proceso.

El manejo del catalizador en el proceso tiene una importancia vital, debido a que al someterse a condiciones muy severas, se generan mayor cantidad de polvos, que conlleva una pérdida de platino.

Los **puntos de pérdida** son: en el regenerador, específicamente en la etapa de quemado de carbón o coque y en la oxiclación. En efecto en el quemado cuando la temperatura es muy alta se presenta la sinterización, la cual conduce a una disminución del área metálica superficial y consecuentemente a la modificación del comportamiento catalítico¹⁸ al presentarse el aglutinamiento de los cristales de platino (metálicos) que se encuentran dispersos en el soporte, lo que podría provocar una pérdida de platino, sin embargo, la posibilidad de ocurrencia de la sinterización es remota y además que por lo estudiado aquí, no se puede asegurar que realmente se presenten dichas pérdidas, no obstante, en el caso de que efectivamente se presentaran pérdidas de platino en la sinterización éstas serían mínimas y ocasionales. En el caso de la oxiclación la pérdida se presentaría si al formarse el óxido de platino, éste reaccionara con alguna especie química (gas de arrastre u otra) y que formara sales inorgánicas, lo cual también es poco probable.

Otro punto de pérdida de platino está en la recolección de finos, ya que en esta área existe una cantidad apreciable de catalizador y por ende de platino literalmente tirados, por lo que se debe tener un mejor cuidado tanto en la recolección y tamizado, así como el pesado. En general esta parte del proceso requiere de una modernización automatizando esta etapa con objeto de abatir estas pérdidas. Si a pesar de modernizar el sistema de recolección continua la pérdida, entonces se tendría que establecer un programa de limpieza programada del área para recoger todo el catalizador tirado e incorporarlo al ciclo.

De acuerdo con un trabajo de Armando Borgna menciona que cuando la regeneración se hace con compuestos clorados, tales como HCl y tricloroetileno, no ha observado pérdida de Pt, no obstante, puede existir una pérdida de Pt por volatilización cuando se usa Cl en la regeneración, por lo que no se recomienda el uso de Cl.¹⁸

Para determinar cuantitativamente las pérdidas de platino se recomienda como se indicó, la realización de análisis del contenido de platino en:

- * Catalizador regenerado
- * Catalizador gastado
- * Catalizador nuevo (activado y sin activar)
- * Finos de catalizador

Teóricamente otro punto en el ciclo de manejo en donde se pueden dar pérdidas de platino (como catalizador) es en la transportación para su distribución a las refinerías, lo cual no se tiene ningún argumento para asegurarlo.

Para asegurar un buen manejo del catalizador se debe instaurar un "Procedimiento de manejo integral de catalizador dentro y fuera de las instalaciones de PEMEX". Además procedimientos de manejo dentro del proceso en cada refinería.

La descripción de los procedimientos debe ser lo más clara posible, de manera que las responsabilidades y obligaciones de cada persona que participa en el manejo estén bien establecidas, con la finalidad de tener un mejor control de catalizador y así en el caso que al realizar el balance total de catalizador:

$$\text{Inventario} = \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{platino en} \\ \text{catalizador} \\ \text{nuevo en} \\ \text{almacén} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{platino en finos} \\ \text{generados de} \\ \text{catalizador} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Cantidad de platino en} \\ \text{catalizadores que se encuentran} \\ \text{en los reactores} \end{array}$$

y que la igualdad no se cumpla, entonces se podrá asegurar en que punto del proceso se esta perdiendo platino, mientras no se cuente con ese procedimiento y análisis de cuantificación de platino, no hay manera de decir que el platino se pierde en el proceso por las condiciones de operación, en ocasiones muy severas, por lo que es necesario llevar a cabo un estudio más profundo.

De acuerdo con la revisión de los métodos de recuperación, no es difícil y existen grandes posibilidades de efectuar la recuperación aquí en México, el IMP-UOP han hecho por varios años investigaciones sobre catalizadores de reformación y de hecho cuentan con patentes de tecnologías para la elaboración de catalizadores, aunque el catalizador aún se fabrica en el extranjero. Como en los métodos que se encontraron no se tienen costos de operación y de recuperación, se requiere de un estudio de factibilidad económica exhaustivo para entonces determinar la posibilidad de instalación de una planta recuperadora de platino, no sólo de este metal, sino de otros presentes en otros catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Bruce E. Leach, Applied Industrial Catalysis, Vol. 1, Academic Press, U.S.A., 1983.
2. Manual de Reformación de Naftas, PEMEX, Subdirección de transformaciones industrial, Gerencia de operaciones de refineras, 1985.
3. Díaz García Leonardo, Tesis de Maestría, "Efecto de la sulfhidración en catalizadores bimetalicos Pt-Re/ γ -Al₂O₂ sobre su actividad catalítica en la deshidrociclización de N-Heptano", Cd. Madero Tamaulipas, Maestría en Ciencias - especialidad en Tecnología del Petróleo y Petroquímica, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, México, 1991, 137 pp.
4. Rodríguez, T. Viveros, M. Sánchez, "El Desarrollo Tecnológico de la Reformación Catalítica", Revista del IMIQ, Año XXXVIII, Vol. 3 - 4, marzo - abril, 1997.
5. Castellanos Fernández Julían - IMP, Moreno Lamonte Oliverio, Del Río Soto Roberto - PEMEX-Refinación - GIDT., "Reformación Catalítica de Naftas", Subdirección de transformación industrial - Gerencia de desarrollo de procesos, México, 1998.
6. Robert A. Meyer, Handbook of petroleum refining processes, Mc-Graw-Hill, U.S.A, 1997.
7. Instituto Mexicano del Petróleo, Manual de operación - Catalizadores IMP-RNA, Subdirección General de Tecnología de Transformación Industrial, Subgerencia de Tecnología de Refinación y Petroquímica, Gerencia de Desarrollo de Catalizadores y Asistencia Técnica, División de Aplicación industrial de catalizadores, México, Enero 1991.
8. Jean Miguel, Hernández Luna Martín, Herce Vigil José Luis, "Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos", 1ª ed., Universidad Nacional Autónoma de México, Dirección General de Publicaciones, 1983.
9. Thi Chang, Oil & Gas Journal, Oct. 19, 1998.
10. Sutton E.A., Greenwood A.R., Adam F.H., "Continuous Platforming Process", Oil and Gas Journal, Vol., 70, No. 21, may 22, 1972.
11. Ing Luis Miguel Rodríguez Otal, "Memorias Refinerías, Seminario Internacional de Hidros y Reformadoras en la R.I.A.M.A. l'PGG, abril, 1994, Pag. 25 - 29.
12. Ivo Peka, Ludek Vodicka, Jan Ulrich, Patente, "Método para recuperación de platino de catalizador gastado, Pat. No. 4,0077,800, Mar 7, 1978, U.S.A.

13. Instituto Mexicano del Petróleo, Manual de Operación del Catalizador IMP-RNA-4, Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación industrial, Gerencia de catálisis y Materiales, Area Hidroprocesamiento, México, 1995.
14. Franz Skaupy, "Cerámica de los Metales", Ed. Reverté, España, 1982, 319 pp.
15. Rodríguez Otal, Luis Miguel, Tesis Maestría, "Cambio del proceso de regeneración semiregenerativa a regeneración continua en las plantas de reformación catalítica", UNAM, Facultad de Química, México, 1989.
16. Rodríguez Otal, Luis Miguel, Tesis Doctorado, "Modificación a la reformación catalítica de naftas para la producción de gasolinas reformuladas", UNAM, Facultad de Química, México, 1998.
17. Rocha Garza, Francisco Javier, Tesis, Sinterización: aprovechamiento de finos de mineral de hierro para la elaboración de materia prima en los altos hornos de AHMSA.
18. Armando Borgna, Memorias del XX encuentro Nacional de la AMIDIQ, "Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) aplicada al estudio de catalizadores metálicos soportados.", INCAPE, FIQ-UNL-CONICET, Sgo. del Estero 2654,(3000)-Santa Fe, Argentina; e-mail: aborgna@fiqus.unl.edu.ar, Puerto Vallarta, Jal. 11-14 Mayo de 1999.
19. Donald M. Little, "Catalytic Reforming", PennWell Books Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, USA, 1985.
20. L.M. Rodríguez O., S. Méndez M., "Reformar o isomerizar la fracción C₅-C₆ de la nafta ligera", Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, A.C., Julio-Agosto, 2000, México.
21. José Jesús Vertiz H., Tesis, Aplicación de las gráficas de control por atributos tradicionales, de corridas cortas y sumas acumulativas (CUSUM), para control de calidad de procesos, en la industria farmacéutica Nacional", Facultad de Química, UNAM, 2000, México D.F., 123 pp.

APENDICE

I.1 CLASIFICACIÓN DE PLANTAS REFORMADORAS CATALÍTICAS.

Las unidades reformadoras son clasificadas en las siguientes categorías: semiregenerativas, cíclicas o de cama móvil. Esta clasificación refleja la manera y frecuencia de regeneración del catalizador en el reformador.¹

Para presentar un panorama general de los distintos diseños de reformadoras que existen en la industria, enseguida se hace una breve descripción de los tipos y aspectos específicos de diseño y operación de las reformadoras.

- II.1.1 Unidad semi - regenerativa.

La carga al proceso previamente hidrodesulfurada es mezclada con una corriente rica en hidrógeno (gas de recirculación) e intercambia calor con el efluente del último reactor, (en donde se incrementa la temperatura en el intervalo de 882 - 527°C¹), pasando enseguida a un primer calentador donde la mezcla alcanza la temperatura requerida de reacción, y de ahí a un primer reactor, donde se considera que la reacción predominante es la deshidrogenación de naftenos debido a la endotermicidad de la reacción se observa una disminución en la temperatura de la mezcla de hidrocarburos a la salida del reactor. Para ajustar nuevamente la temperatura a la requerida por el proceso se emplea un segundo calentador, esta secuencia de calentador - reactor se repite, requiriéndose un total de 3 a 4 reactores y calentadores, según el diseño de la planta.⁷

El efluente del último reactor, después de intercambiar calor con la carga, continua enfriándose, primero en un soloaire y después en un condensador con agua. La corriente está constituida por reformado C₅+, hidrocarburos C₁-C₄ e hidrógeno, por lo que la siguiente etapa del proceso consiste en la separación de estos compuestos.⁷

La corriente entra a un separador donde la fase gaseosa, constituida principalmente por hidrógeno e hidrocarburos gaseosos C₁ - C₄, se divide en dos corrientes, una parte se recircula con un compresor y el excedente se envía, con ayuda de un segundo compresor, a las unidades de hidrotratamiento.⁷

La fase líquida, esta constituida por hidrocarburos C₃ a C₅ se envían por control de nivel a una torre de estabilización en donde el producto de fondo será el reformado mientras que por el domo se obtienen gas seco utilizado como combustible y gas licuado para comercialización.⁷

Esta unidad es aislada periódicamente para regenerar el catalizador desactivado por la depositación de coque en la superficie. Generalmente las refinerías operan estas

unidades durante al menos 6 meses entre cada regeneración. En estas el límite máximo obtenido es cerca de 100 RONC.¹

- II.1.2 Unidad cíclica.

La figura II se muestra la unidad cíclica. Esta difiere de la semiregenerativa en que esta tiene un reactor adicional y un sistema colector que permite que el catalizador en un reactor sea regenerado mientras que en otro se procesa la alimentación. El reactor adicional es conocido como reactor de balance. Este reactor puede ser sustituido por una serie de reactores. Este diseño puede tomar ventaja de la unidad de baja presión para ganar más reformado de C_5+ y el hidrógeno producido puede ser operado a niveles de alto octano (100+RONC) que puede resultar inaceptable en ciclos cortos en la unidad semiregenerativa. La cantidad de coque suele ser muy alta en los últimos reactores del reformador porque su alta temperatura promedio en la cama. Además los reactores en esta posición en la unidad cíclica son normalmente regenerados con más frecuencia que los primeros reactores. Por otro lado para permitir una operación a altas severidades o presiones más bajas que en la unidad semiregenerativa, la mayor frecuencia de regeneración de los reactores individuales en las unidades cíclicas resulta en menos producción de reformado de C_5+ y producción de hidrógeno comparada con la unidad semiregenerativa.¹

- II.1.3 Unidad de cama móvil.

La unidad de cama móvil que se muestra en la figura 4, ésta es una extensión del concepto de la unidad cíclica. En el diseño más común de ésta unidad, los reactores son apilados uno sobre el otro a excepción del cuarto (último), el cual está generalmente al lado de los otros tres apilados. La trayectoria del flujo es similar a la de otros diseños de reformadoras, en las que la alimentación es calentada por intercambio con los calentadores e intercambiadores, también cuenta con un tanque flash en la ruta hacia el estabilizador. Los reactores son de flujo radial y el catalizador es movido lentamente del primer reactor (el que se encuentra en la parte de arriba) al reactor del fondo, por otro lado el catalizador gastado (con coque) es enviado a la sección de regeneración. Como se muestra el catalizador fluye a través de los cuatro reactores, si es que estos están presentes, como un sistema separado. Estas unidades pueden estar construidas sin la sección de regeneración y operar como las semiregenerativas.¹

Este diseño no muy común para las reformadoras de cama móvil, con un reactor individual ubicado separadamente como una forma típica de semiregenerativa, tiene un sistema para mover el catalizador entre los reactores mediante una línea, el catalizador gastado sale del reactor que está en el fondo y del que está separado, hacia el recipiente de regeneración. El catalizador fresco o regenerado se adiciona en el reactor de la parte superior para que baje por gravedad entre los reactores y además para mantener una cantidad constante del catalizador dentro del sistema. Debido a que existe el mecanismo

para prevenir la depositación de coque en el catalizador, estas unidades pueden operar a bajas presiones (100 psig) y/o alta severidad (100 + RONC). La menor producción de reformado o el decaimiento en la producción de hidrógeno es corregido o minimizado por la correcta velocidad de recirculación del catalizador.¹

Como en el ámbito mundial el consumo de combustibles y 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 el desarrollo de nuevos catalizadores bimetalicos, los cuales tienen una excelente capacidad para recuperar su actividad catalítica después de ser regenerados y que no necesitan ser presulfhidratados para reducir su fuerza de desintegración como en el caso de los catalizadores con platino, permitieron la aparición de los procesos con regeneración continua de catalizador (RCC).⁴

Existen dos procesos de este tipo: El "Platforming" de UOP y el "Aromizing" del IFP. Estas unidades son más flexibles en lo referente a los límites de destilación, se pueden trabajar cargas con una temperatura final de 477 K (204°C), e incluso, en el proceso UOP, la alimentación puede ser gasolina primaria sin hidrotrear, esto solo por lapsos cortos (24 horas como máximo).⁴

Las principales características de este proceso son el uso de:

- Baja presión de operación lo cual maximiza los productos reformados.
- Baja razón de gas de recirculación.
- Capacidad para trabajar a altas temperaturas lo cual minimiza los requerimientos de catalizador.⁵

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 procesada y un precio de octano más bajo.⁴

Dependiendo del producto que se desee obtener en mayor proporción, serán los intervalos de destilación de la carga los que originen los resultados óptimos. Para obtener benceno, la carga recomendada es entre 333 (60°C) - 448 K (175°C); benceno-tolueno de 333 (60°C) - 377 K (104°C); xilenos de 377 (104°C) - 448 K (175°C) y para la fracción BTX global, entre 344 (71°C) - 433 K. (160°C)⁴

El catalizador regenerado se recircula a la zona de reacción, con lo que esencialmente se estará reformando con catalizador fresco, o sea con alta actividad y alta selectividad. Otra ventaja adicional del proceso "Platforming" con regeneración continua (CCR) es que la sección de regeneración puede ser acoplada fácilmente con posterioridad, si en un principio se optó por un proceso "Platforming" semiregenerativo. En la tabla II se pueden comparar las condiciones de operación y los rendimientos obtenidos en el proceso "Platforming" con y sin regeneración continua de catalizador.⁴

Otras condiciones típicas de operación para el proceso con regeneración continua se pueden observar en la tabla I.III.

Tabla I.II
COMPARACIÓN DE LAS PRINCIPALES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO "PLATFORMING" SEMIREGENERATIVO Y CON REGENERACIÓN CONTINUA.

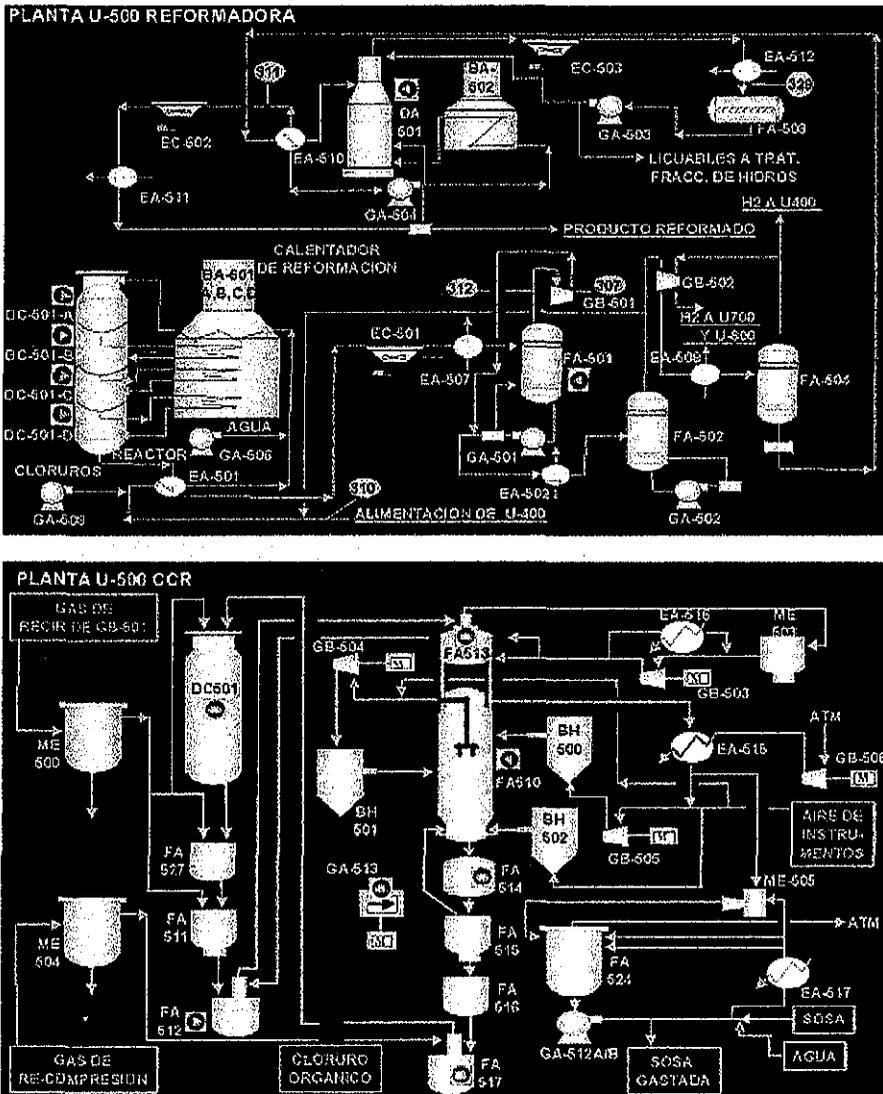
Tipo de proceso.	Semiregenerativo	CCR
Catalizador.	Pt-Re/Al ₂ O ₃	Pt-Sn/Al ₂ O ₃
LHSV (1/h).	1.1	1.2
Relación H ₂ /HC (mol/mol).	5.0	3.5
Presión del reactor.	16.5	3.5
Índice de octano (RONC)	100	100
Rendimiento en reformado (% en vol.).	75.7	81.7
H ₂ producido (m ³ H ₂ /m ³ HC).	189	272

Tabla I.III
CONDICIONES DE OPERACIÓN TÍPICAS PARA EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA TIPO "PLATFORMING".

Temperatura del reactor (K)	763 - 783
Presión en el reactor (atm)	34 - 38
LHSV (1/h)	1.5 - 2.0
H ₂ en el gas de recirculación (% mol)	86 - 90
Relación H ₂ /HC (mol/mol)	6 - 8
Índice de octano (RONC)	85
Rendimiento de reformado C5+(% vol.)	80

Parte importante para las condiciones de operación de los distintos procesos de reformación es el término de la severidad que tiene una relación directa con la *degradación del catalizador* y *por ende con el rendimiento y calidad del producto*. En las tablas IV y V se hace una comparación en cuanto a severidad y producción de las unidades SR y RCC, respectivamente.

Figura 1.1
Procesos de reformación



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**Tabla I.IV
SEVERIDADES RELATIVAS DE LAS UNIDADES RCC Y SR.**

Modo de operación	SR	RCC
Tipo de catalizador	R-56	R-134
Velocidad de carga, MTD (BPSD)	2351 (20,000)	2351 (20,000)
Espacio - velocidad LHSV, h ⁻¹	Base	Base x 1.8
H ₂ /HC	Base	Base x 0.5
RONC	97	102
Presión del reactor kPa (lb/in ²)	Base (Base)	Base - 1035 (Base - 150)
Presión del separador, kPa (lb/in ²)	Base (Base)	Base - 1000 (Base - 145)
Ciclo de vida, meses	12	Continuo

Nota: MTD: toneladas métricas por día; BPSD: barriles por corriente día

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

**Tabla I.V
COMPARACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE LAS UNIDADES RCC Y SR.**

	SR	RCC	D
Producción de hidrógeno, SCFB	1085	1709.0	+624.0
Pureza del hidrógeno, mol %	80	92.6	+12.6
Producción de C ₅ +, LV %	79.3	79.4	+0.1
Producción de C ₅ +, wt %	85.2	88.2	+3
Barriles - octano, 10 ⁶ bbl/año	513	583	+80
Toneladas - octano, 10 ⁶ MTA	64.9	76.3	+11.4

Fuente: Robert A. Meyers, Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, U.S.A., 1997.

Como ya se ha mencionado existen diferentes tecnologías en la tabla siguiente se presenta un resumen de esas tecnologías y sus licenciadores correspondientes.

**Tabla I.VI
TECNOLOGÍAS DE REFORMACIÓN DE NAFTA.**

Tipo de proceso.	Tecnología.	Licenciador.
Semi-regenerativo.	Platforming	UOP (Universal Oil Products)
	Magnaforming.	Engelhard Corp.
	Sinclair Baker Reforming.	Engelhard Corp.
	Rheniforming.	Chevron Research and Technology Co.
	Reformación convencional	IFP (Instituto Francés del Petróleo)
Cíclico	Powerforming	Exxon Research & Engineering Co. (antes Esso)
	Ultraforming	Amoco Corp. (antes Standard Oil Ind.)
Regeneración Continua del Catalizador.	CCR- Platforming.	UOP (Universal Oil Products)
	HC - Platforming.	UOP (Universal Oil Products)
	Reformación Continua (Octanizing)	IFP (Instituto Francés del Petróleo)

Fuente: Castellanos F. Julián, IMP; Moreno L. Oliverio, PEMEX Ref., GIDT.

Tabla I.VI
TIPOS DE PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS Y SUS
CARACTERÍSTICAS.

Tipo de proceso	Presión	Temperatura	Presión parcial de H ₂	Espacio Velocidad	Relación molar H ₂ /HC	Recirculación	Desactivación	Rendimiento
Semi-regenerativo.	10 - 40 bares (g)	460 - 540 °C	Alta	1 - 3 h ⁻¹ (3 a 4 reactores)	2:1 - 8:1	Alta	Baja, ya que inhibe formación de coque.	H ₂ - 2.3 - 2.4% peso C ₅ ⁺ - 87% peso (81%vol.)
Cíclico.	Baja (200 psig)	Menores requerimientos de combustible a calentador.				Menores requerimientos de potencia para el compresor del gas recirculado.	Alta (corridas de 40 - 72h), pero con facilidades para la regeneración.	Mayores rendimientos de hidrógeno. C ₅ ⁺ - 69 - 82%vol.
Regeneración Continua de Catalizador.	Baja			2 veces el requerido por el proceso semiregenerativo.	La mitad de la requerida por el proceso semiregenerativo			

En el desarrollo de la refinación y petroquímica en México y a nivel mundial, la reformación es un proceso pilar, por esto se han invertido grandes cantidades de dinero para su investigación y desarrollo tanto en el proceso como en la constitución del catalizador, desde el punto de vista químico, cinético, mecánico y el mejoramiento de todos los aspectos; desde su aparición en el ámbito industrial como ya se mencionó durante los años cuarenta hasta la fecha se ha modificado totalmente y aún en la actualidad sigue en continuo cambio. El proceso con regeneración continua fue un cambio radical en la concepción de la reformación, ahora la inversión de los licenciadores o tecnólogos está principalmente en la línea de investigación para el descubrimiento de nuevos catalizadores mediante los que se logren operaciones más "amigables". Por ahora no se vislumbra que en un futuro inmediato que este proceso deje de ser importante en cualquier refinería del mundo, a pesar de la disminución del contenido de aromáticos en los combustibles.

I.2 DESARROLLO DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA EN MÉXICO.

En nuestro país la primera refinería que tuvo una instalación de RC fue la Refinería de Minatitlán, los procesos: una planta para producir fracción aromática de benceno, tolueno y xileno (BTX) y una unidad para reformar la nafta primaria, ambas utilizaban un catalizador monometálico de Pt/Al_2O_3 y entraron en operación en 1964. Los procesos fueron del tipo "Platforming" del tipo no regenerativo.⁴

Las plantas instaladas en Minatitlán fueron sólo las primeras, en 1967 la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas pone en operación la tercera unidad reformadora, ésta al igual que las de Minatitlán, es del tipo "Platforming" y utiliza catalizador Pt/Al_2O_3 , un año después, es la refinería de Salamanca, la que cuenta con una unidad RC, sólo que en esta ocasión la tecnología adquirida es del Instituto Francés de Petróleo (IFP), la unidad es también del tipo semiregenerativo y utiliza catalizador monometálico.⁴

Para el año de 1970 PEMEX tenía 4 plantas de reformación catalítica de naftas en operación, la tecnología adquirida era de las compañías UOP e IFP, y al igual que en el contexto mundial las unidades eran utilizadas, con excepción de la BTX de Minatitlán, como importantes productos de hidrógeno y octanos para las gasolinas.⁴

Las necesidades cada vez mayores en el mercado nacional de las gasolinas obligaron a PEMEX a adquirir nuevas unidades de RC, un total de 5 nuevas plantas fueron instaladas y puestas a operar a principios de los 80's en las refinerías de Cadereyta, Nuevo León, Minatitlán, Veracruz, Salamanca Guanajuato, Salina Cruz, Oaxaca y Tula, Hidalgo, en conjunto, su capacidad era cercana a los $15,900\text{ m}^3/\text{día}$. Todas estas unidades fueron del tipo "Platforming" de UOP con reactores sobrepuestos, ya que la tendencia del mercado de las gasolinas en nuestro país y la evolución de las políticas ecológicas hacían prever, en un futuro mediato la necesidad de instalar sistemas de regeneración continua de catalizador.⁴

Es durante la década de los 80's que el resultado de la investigación y perseverancia del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), junto con UOP da frutos, al lograr comercializar el primer catalizador bimetálico para RC desarrollado en México: IMP-RNA-1. La prueba industrial de este catalizador se llevo a cabo en la refinería de Tula a mediados de la década. Los buenos resultados alcanzados hicieron posible que para el año de 1989 el RNA-1 fuera utilizado en 4 de las 9 plantas de RC de PEMEX. Es también durante este año que PEMEX decide instalar otras dos nuevas unidades de RC, sólo que en esta ocasión la tecnología adquirida, producto de la asociación del IMP-UOP, las dos unidades entraron a operación con catalizador bimetálico $Pt-Re/Al_2O_3$ y eran del tipo semiregenerativo.⁴

En 1987 el primer proceso de reformación catalítica de naftas con regeneración continua de catalizador (CCR) entró en operación en la refinería de Salina Cruz, Oaxaca, a fines de 1994 PEMEX-Refinación contaba ya con unidades CCR, las cuales hicieron la producción de las gasolinas ecológicas. Todas estas unidades operaban con catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/ Al₂O₃ (UOP). En 1993 la unidad CCR de Salina Cruz inició su segundo ciclo de operación como proceso con regeneración continua de catalizador solo que en esta ocasión el catalizador utilizado es el RNA-4, catalizador desarrollado por el IMP específicamente para las unidades CCR.⁴

*La última planta de RC construida y puesta a operar en México, fue una unidad tipo CCR, la cual entró en operación a fines de 1995 en la refinería de Ciudad Madero, Tamaulipas.*⁴

Es importante mencionar que en el desarrollo de RC PEMEX se ha preocupado por contar con los catalizadores más modernos, es por este motivo que en la actualidad todas las unidades, sin importar que éstas sean semiregenerativas, cíclicas o de regeneración continua de catalizador, cuentan con catalizadores bimetálicos.⁴

De distintas pláticas con gente del IMP que tiene que ver con el desarrollo de los proyectos para PEMEX y del mismo PEMEX, se obtuvo la información de que se van a modernizar las plantas reformadoras catalíticas con regeneración continua de catalizador en Salamanca, Gto. y Cd. Madero, Tamps., el licenciador de la tecnología que se está utilizando es UOP. La ingeniería de detalle y construcción se está efectuando por CONPROCA, que es un consorcio formado por Siemens, SK Company. y una empresa mexicana.

En este proyecto de reconfiguración o modernización de las plantas reformadoras se debe tener sumo cuidado, con la construcción para realizar los trabajos de la mejor manera posible, este proyecto confirma lo que con anterioridad se mencionó, con respecto a la importancia de este proceso en la refinación, si no fuera así, no se invertiría tanto en la modernización de la reformación, además hay que tomar en cuenta que México no obstante que es rico en yacimientos de petróleo, actualmente importa gasolinas de Estados Unidos.

Las reformadoras existentes en México pertenecen a PEMEX y se presentan en la siguiente tabla:⁵

Tabla I.VII
Unidades de reformación Catalítica de Naftas en México.

Localización	Clave	Licencia	Ingeniería	Tipo de proceso	Capacidad (BPD)
Cadereyta	U-500-I/II	UOP	-	CCR	43000
Madero	U-700	UOP	Sunkyong	CCR (B.P)	20000
Minatitlán	RNP-1	UOP	Fluor	Lecho fijo	12000-11000
Minatitlán	U-500	UOP	IMP	CCR	20000
Salamanca	RR-1	IFP	Lummus	Lecho fijo	8000
Salamanca	RR-2	UOP/IMP	IMP	CCR	16800
Salina Cruz	U-500	UOP	IMP	CCR	20000
Salina Cruz	U-500-2	IMP/IFP	IMP	Híbrida	30000
Tula	U-500 (Ref. No. 1)	UOP/IMP	IMP	CCR	35000
Tula	U-500 (Ref. No. 2)	IMP/IFP	IMP	Híbrida	30000

I.3 IMPORTANCIA DEL CATALIZADOR EN ESTE TIPO DE PLANTAS.

El catalizador generalmente empleado en este proceso lo constituye el sólido a base de platino en alúmina gamma que tiene actividad y selectividad única. Los catalizadores usados hasta la década de los 50's fueron óxidos de cromo o de molibdeno sobre alúmina, los cuales reunían las dos funciones catalíticas necesarias, una función hidrogenante - deshidrogenante para conversión de parafinas - olefinas y una función isomerizante; ambas sobre la superficie del óxido metálico. Después de estos se desarrollaron catalizadores de reformación que poseen cristalitas de un metal tal como Pt sobre un soporte ácido (alúmina), y las dos funciones están presentes en fases separadas.³

En la década de los sesenta se adicionó Renio (Re) al catalizador de reformación, esta adición estabilizó grandemente al catalizador durante la operación.³

Como se mencionó anteriormente las principales reacciones que ocurren en la reformación catalítica son:

- I. Deshidrogenación de ciclohexanos a aromáticos
- II. Isomerización de n-alcanos a alcanos ramificados
- III. Deshidrisomerización de alquilociclopentanos a aromáticos
- IV. Deshidrociclación de alcanos a aromáticos
- V. Hidrodesintegración o hidrogenólisis de alcanos y cicloalcanos a alcanos de bajo peso molecular.

Los catalizadores en los cuales estas reacciones ocurren son de naturaleza bifuncional, esto es, poseen dos diferentes tipos de actividad catalítica: Por un lado, la capacidad de catalizar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación que son características de los catalizadores metálicos; y por otro lado, resultan efectivos para catalizar rearrreglos de hidrocarburos lo cual es típico de los catalizadores ácidos. Las actividades de hidrogenación - deshidrogenación son asociadas con un componente metálico (ejem. Pt), mientras la actividad isomerizante es debida a la presencia de sitios ácidos sobre la superficie del soporte (comúnmente alúmina) sobre la que el componente metálico es dispersado.³

Los tres aspectos más importantes para la aplicación de estos catalizadores heterogéneos son: la actividad, la selectividad y su vida útil.³

Actividad: La actividad o la obtención de velocidades de reacción elevadas, se traduce en: alta producción, volumen reducido de reactor, pequeñas cantidades de catalizador, funcionamiento bajo condiciones de operación poco severas, como a temperaturas relativamente bajas, permitiendo operar con estabilidad y selectividad eficientes en una región termodinámica eventualmente más favorable.⁸ La actividad generalmente se relaciona con que tan bien funciona un catalizador con respecto a la velocidad de reacción, temperatura, o espacio velocidad; considerando una reacción específica, la

actividad se relaciona con la velocidad de reacción.¹⁹ Para el ROM (motor fuel reforming) es la temperatura requerida para obtener un determinado número de octano en el reformado.⁷

Selectividad: es la capacidad que posee el catalizador para orientar el proceso hacia reacciones específicas a fin de dar mayores rendimientos de reformado, aromáticos e hidrógeno.⁷

Estabilidad: es el periodo de vida del catalizador en el cual mantiene la calidad del producto sin incrementar la temperatura de operación.⁷

Severidad: Este término está relacionado con la velocidad de degradación de un catalizador en una operación dada medida por la pérdida de selectividad en el rendimiento para producir el reformado e hidrógeno. Asimismo esta relacionada a la velocidad de pérdida de actividad a una temperatura, lo que obliga a elevar la temperatura final de ebullición de la carga significa aumentar la severidad.⁵

En relación con éstos aspectos, cabe mencionar en forma general que para cualquier sistema en donde se realiza una reacción catalítica ocurre lo siguiente:

La vida útil, o la estabilidad de la actividad y la selectividad esta afectada por la posibilidad de sinterización, envenenamiento o coquificación. Las dos últimas son formas de desactivación química y son causadas por deposición de impurezas de las cargas (tales como azufre) y formación de residuos en la superficie (coque) por reacciones laterales, respectivamente.

La insuficiente actividad obliga no solamente a aumentar el volumen del reactor y la cantidad de catalizador, sino que también es necesario separar el producto del reactivo no transformado y/o recircular los reactivos.⁸

La insuficiente selectividad ocasiona un consumo inútil de carga y obliga igualmente a implantar unidades de separación más complicadas, ya que los productos no deseados pueden ser más numerosos. Los productos no deseados pueden además envenenar el catalizador y afectar su estabilidad térmica así como la del reactor, si su formación es muy exotérmica.⁸

Con respecto a la estabilidad, la falta de resistencia a ciertos venenos obliga a purificar los reactivos. Por ejemplo, la unidad reformadora catalítica debe ser precedida de la de hidrotratamiento, destinada a la eliminación de compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, así como de los que contengan plomo arsénico o fósforo, quienes en mayor o menor grado son inhibidores del catalizador. El vapor de agua que provoca la eliminación del cloro (necesario para aumentar la acidez del soporte ácido y minimizar el reagrupamiento de los átomos de platino en cristales más grandes), debe eliminarse mediante el secado de los gases, haciéndolos pasar a través de tamices moleculares o alúmina. En el caso de la desintegración catalítica, se recomienda hidrotratar las cargas para eliminar los compuestos de níquel y ciertos aromáticos que aceleran el depósito de carbón sobre el catalizador, que es un inhibidor.⁸

Los hidrocarburos pesados también se depositan sobre la superficie activa del sólido de la misma forma que el carbón; la regeneración en estos casos se hace por medio de combustión controlada, con el objeto de hacerle recuperar sus propiedades estructurales originales.⁸

Otras particularidades generales en el uso o manejo de los catalizadores y que también son de suma importancia para obtener un mejor aprovechamiento de los mismos, son las características termodinámicas y las condiciones de operación.⁸

Para evitar un aumento incontrolable de la temperatura, en el caso de una reacción exotérmica, se debe enfriar el medio reaccionante no solamente por el reactivo frío, sino usando otro fluido. Se requiere entonces compresoras, bombas, reguladores, controladores, etcétera, es decir, el equipo necesario para efectuar la transferencia de calor. Si la reacción es endotérmica, se puede realizar en un reactor multitubular del tipo intercambiador, empleando un fluido portador de calor además del que transfiere desde fuera del lecho catalítico.⁸

La presión del sistema reaccionante se presta a consideraciones análogas. Las exigencias termodinámicas, las características cinéticas de la transformación, etcétera, pueden justificar que la reacción se lleva a cabo a presiones mayores que la atmosférica, esto implica la necesidad de equipos con mayores espesores de pared, capaces de resistir la presión requerida, además de los necesarios para alcanzarla, mantenerla y controlarla. La repercusión de estos factores sobre la economía del proceso es evidente. Algunos ejemplos de procesos catalíticos a presión se encuentran en reformación, hidrodesintegración, síntesis de amoníaco, metanol, etcétera.⁸

Se han tratado de analizar los diversos problemas que se tienen al poner en operación un catalizador, y de recopilar para cada problema las soluciones técnicas habitualmente adoptadas. Todos estos problemas no son de la misma importancia: su jerarquía depende de la reacción involucrada. Además, esta jerarquía no debe estar únicamente basada sobre un análisis técnico de los problemas a resolver, sino que se debe tomar en cuenta también el impacto económico de cada una de las soluciones técnicas posibles sobre el catalizador, el reactor, las condiciones de operación, etcétera. Finalmente, el esquema de proceso que se usará deberá corresponder a la unidad catalítica más económica.⁸

Particularmente en las reformadoras catalíticas la relación del catalizador y la carga juega un papel de importancia relevante.

La variación de la relación catalizador/materia prima no influye grandemente en el rendimiento y en la calidad de los productos, con la condición que el depósito de carbón sobre el catalizador sea excesivo. Después de regeneraciones sucesivas, la actividad del catalizador se reduce aproximadamente 3%. La actividad de equilibrio se mantiene agregando entre 1.2 y 2.5 Kg de catalizador fresco/m³ de materia prima, lo que corresponde a las pérdidas normales de operación.⁴

Se puede decir que así como el reactor es el corazón de cualquier proceso, en este caso el catalizador son las arterias de ese corazón y el platino las haría de glóbulos rojos y/o blancos, que hacen que la reacción se dirija en la dirección que se requiere. Este catalizador es de tal importancia que día a día se realizan investigaciones con nuevas combinaciones de metales preciosos para lograr que éste sea más selectivo, en dichas combinaciones casi siempre o siempre aparece el platino por el tamaño de sus cristales que mejoran la dispersión en el soporte, entre otras cosas.

De hecho el objeto del presente trabajo está alrededor del catalizador, principalmente en su parte metálica, específicamente el platino, identificando puntos de posibles pérdidas de éste.

El resultado de cada una de las reacciones que se llevan a cabo en la sección de reacción depende totalmente de la influencia que tenga la parte metálica y/o ácida del catalizador.

Tabla I.VIII
Catalizadores para reformación catalítica de naftas

COMPañÍA	CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	CARGA Y PRODUCTOS	OBSERVACIONES
ACREON CATALYSTS/ PROCATALYSE	Serie AR-403 y 405 son para reformación continua	Nafta, para producir aromáticos	Son esféricos, soportados en Al_2O_3 , con agente activo de Pt+ prom.
	CR-201, para reformación continua	Nafta, para producir gasolina	Catalizador esférico de Pt/Sn
	Serie E-301 a 1000, son de alta estabilidad, alguno de ellos es balanceado de Pt/Re	Nafta con menos de 1 ppm de azufre, para producir LPG, gasolina y aromáticos	Son catalizadores extruidos de Pt o Pt/Re, soportados en Al_2O_3
	Serie RG, para reformación a alta y media presión	Nafta, para producir gasolina y LPG	Catalizadores extruidos de Pt, Pt/Reo Pt/Ir, soportados en Al_2O_3
AKZO CHEMICALS	Serie CK y KC, son monometálicos o bimetálicos, alguno con alto contenido de Re	Nafta y nafta con bajo azufre, para producir gasolina o BTX	Catalizadores cilíndricos o extruidos de Pt/Cl o soportados en Al_2O_3
CRITERION CATALYSTCO. LP	Serie ARC-111, Para operación a baja presión, uno de ellos para lecho fijo y otro para operación continua	Nafta para producir gasolina o BTX	Uno es esférico y Otro extruido, de Pt/Sn, soportados en Al_2O_3
	Serie PHF, monometálicos o bimetálicos	Nafta, para producir gasolina o BTX	Catalizadores cilíndricos, soportados en Al_2O_3
	Serie PR, bimetálicos	Nafta, para producir gasolina o BTX	Catalizadores extruidos, de PtCl o PtReCl sobre Al_2O_3

COMPañÍA	CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	CARGA Y PRODUCTOS	OBSERVACIONES
	Serie PS, multimetálicos	Nafta, para producir gasolina o BTX	Esféricos de Pt/Sn/Cl sobre Al_2O_3
EXXON RESEARCH & ENGINEERING	Serie KX, catalizadores multimetálicos para reformación semirregenerativa o cíclica	Nafta virgen o de desintegración, para producir gasolina de alto octano o aromáticos	Catalizadores de Pt y otros, no se define sobre que soporte.
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO	Serie IMP-RNA-1 y 2, son catalizadores bimetalicos de alta actividad. El IMP-RNA-4, es bimetalico para reformación continua	Nafta desulfurada, para producir gasolina y aromáticos.	Los catalizadores para operación semirregenerativa son de Pt/Re y el de reformación continua es de Pt/Sn, todos soportados en Al_2O_3
KATALYSATORE NWEREHULS	H-2440	Fracción 35 a 190 °C para producir gasolina o BTX	Catalizador extruido de Pt/Re soportadas Al_2O_3
LEUNA-WERKE AG	Serie 8800's, son catalizadores monometálicos, bimetalicos y para reformación continua.	Nafta, para producir gasolina o BTX	Son catalizadores de Pt, Pt/Re, con cloro o sin él, y Pt/Sn, soportados sobre Al_2O_3 o/y zeolita.