



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

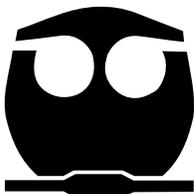
**“ESTUDIO SOBRE LA ADICIÓN DE  
CLORO PARA REGENERACIÓN DE  
CATALIZADORES DE REFORMACIÓN  
C.C.R.”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA  
( INGENIERIA QUIMICA )**

**P R E S E N T A .**

**I.Q. ALEJANDRO IVAN HERNANDEZ  
MARTINEZ**





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.

## ÍNDICE

NOMENCLATURA

OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN..... 1

### **CAPITULO I**

PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS..... 5

REACCIONES DEL PROCESO DE REFORMACION..... 11

CATALIZADOR DE REFORMACIÓN..... 16

### **CAPITULO II**

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE REGENERACIÓN..... 24

PURGA..... 25

QUEMADO DE CARBÓN..... 25

OXICLORACIÓN..... 30

SECADO..... 33

REDUCCION..... 34

### **CAPITULO III**

MODELADO DE LA ETAPA DE QUEMADO DE CARBÓN..... 36

VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE CLORO..... 36

AGLOMERACION DE PLATINO..... 49

MODELO CINÉTICO DE AGLOMERACIÓN-REDISPERSIÓN DE  
PLTINO..... 52

### **CAPITULO IV**

MODELADO DE LA SECCIÓN DE OXICLORACIÓN..... 61

RESTITUCIÓN DEL CONTENIDO DE CLORO..... 61

BALANCE DE MATERIA EN LA SECCION DE OXICLORACIÓN..... 66

REDISPERSIÓN DE PLATINO..... 69

### **CAPITULO V**

SIMULADOR DEL PROCESO DE REGENERACIÓN DEL  
CATALIZADOR..... 76

CONSIDERACIONES PARA EL MODELADO DE LA ETAPA DE  
QUEMADO DE CARBÓN..... 81

CONSIDERACIONES PARA EL MODELADO DE LA ETAPA DE  
OXICLORACIÓN..... 86

EMPLEO DEL SIMULADOR EN UN CASO A NIVEL INDUSTRIAL..... 87

### **CAPITULO VI**

CONCLUSIONES..... 96

REFERENCIAS..... 98

## Nomenclatura

$\alpha$	Exponente de la presión parcial de oxígeno en la función $\psi_R$
$\beta$	Exponente de la presión parcial de oxígeno en la función $\psi_S$
Cc	Concentración de carbón en catalizador (% en peso)
$Cl^{eq}$	Número de iones cloruro por unidad de área superficial ( iones / m <sup>2</sup> )
Cpc	Capacidad calorífica del catalizador ( kJ / (kg*K) )
Cpg	Capacidad calorífica del gas a presión constante ( kJ / (kg*K) )
D	Dispersión de platino (%)
Do	Dispersión al inicio de la etapa de quemado (%)
Dr	Dispersión relativa
$Dr_{\infty}$	Dispersión residual
$D_T$	Dispersión total que puede alcanzar el catalizador (%)
E	Energía de activación de la reacción de quemado de carbón ( kJ / (mol*K) )
Er	Energía de activación de la función de redispersión ( kJ / (mol*K) )
Es	Energía de activación de aglomeración ( kJ / (mol*K) )
n	Número de elementos diferenciales en la sección radial del catalizador
$Q_1$	Alimentación de catalizador [kg/h]
$Q_2$	Alimentación de gas cloro/nitrógeno [m <sup>3</sup> /h]
$Q_3$	Alimentación de gas a la sección de oxiclорación [m <sup>3</sup> /h]
$Q_4$	Alimentación de oxígeno (aire seco) [m <sup>3</sup> /h]
$Q_6$	Gas de purga [m <sup>3</sup> /h]
$Q_7$	Flujo de gas de recirculación [m <sup>3</sup> /h]
Qc	Flujo másico de catalizador (kg/h)
Qci	Flujo de catalizador en cada elemento diferencial (kg/h)
Qg	Flujo másico de gas (kg/h)
T	Temperatura (K)
Tc	Temperatura del catalizador (K)
Tcat j	Temperatura del catalizador en cada elemento diferencial (K)
Tg	Temperatura del gas (K)
Ug	Coefficiente global de transferencia de calor * Área de contacto ( kJ / (kg*K) )
W	flujo de catalizador ( kg/h )
$X_{O_2}$	Concentración de oxígeno en la fase gas (% mol)
$\psi_R$	Función cinética de redispersión
$\psi_S$	Función cinética de aglomeración

## OBJETIVOS

- Empleo de modelos matemáticos para determinar el estado del catalizador en función de las condiciones de operación del proceso de regeneración continua.
- Determinar las condiciones de operación del proceso de regeneración de catalizador que permiten mejorar el rendimiento de la reformación catalítica de naftas con regeneración continua de catalizador.
- Modificación de un programa de cómputo existente y elaboración de un nuevo programa de cómputo que en forma conjunta simulen la variación de cloro y dispersión de platino durante las etapas de quemado de carbón y oxiclорación para la regeneración de catalizador de plantas reformadoras C.C.R.

## Introducción

Desde su aparición, en 1940 (1), el proceso de reformación catalítica ha sido frecuentemente tema de estudio tanto de las áreas de química, ingeniería y catálisis, por ser uno de los procesos más empleados en la industria de refinación de petróleo. Las características únicas de este proceso permiten a las refinerías contar con corrientes de alto contenido de compuestos aromáticos, ya sea para la extracción, comercialización y aprovechamiento de los mismos como materia prima o bien, para la formulación de gasolinas. Otras de las cualidades que hacen este proceso importante dentro de las refinerías son su capacidad de producir hidrógeno, necesario para remover el azufre de los combustibles por medio del proceso de hidrot ratamiento.

La materia prima de este proceso es una corriente rica en hidrocarburos saturados lineales (parafinas), ramificados (isoparafinas) y cíclicos (naftenos) conocida como nafta, y que puede ser resultado de la destilación directa del petróleo u obtenida a partir de otros procesos. La nafta puede o no contener una pequeña fracción de compuestos aromáticos, pero generalmente esta fracción no es suficiente para emplearla como combustible para motores, porque para ello se necesitan ciertas características antidetonantes.

Las características antidetonantes de un combustible son comparadas contra una escala de referencia propuesta en 1929 por Edgar Graham (2), quien sugirió que se emplearan dos parafinas de las que se pudiera disponer fácilmente y con suficiente pureza. Graham asignó el valor de cero al n-heptano, por ser una parafina que al ser mezclada con aire y sujeta a compresión, explota fácilmente; del mismo modo, asignó el valor de cien al iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano), porque este compuesto podía resistir mucho más compresión que el n-heptano sin explotar espontáneamente. Esta idea fue popularmente aceptada y pronto se dispuso de métodos estándar para asignarle a las gasolinas un “número de octano”, valor que hace referencia al porcentaje en volumen de iso-octano mezclado con n-heptano que

exhibía las mismas propiedades antidetonantes que la gasolina en cuestión. Pronto se hizo patente el hecho de que las propiedades antidetonantes eran diferentes cuando se hacía trabajar el motor a bajas velocidades que cuando trabaja a altas velocidades, y en consecuencia, una gasolina tiene dos números de octano: el número de octano de investigación RON (Research Octane Number), que refleja las características antidetonantes cuando el motor funciona a bajas velocidades y el MON (Motor Octane Number) cuando funciona a altas velocidades. El número que aparece en las bombas de gasolina corresponde, sin embargo, al IO (Índice de Octano) que corresponde al promedio aritmético entre el RON y el MON (2). Además de estas propiedades antidetonantes, una gasolina debe formularse en función de otros parámetros como son la Presión de Vapor Reid, contenido de aromáticos, contenido de azufre, etc.

La transformación de corrientes de nafta en reformado con alto índice de octano ocurre gracias a la acción del catalizador de reformación, el cual está constituido por pequeños cristales de platino (Pt), dispersos sobre  $\gamma$ -alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), además de cloro (Cl) como promotor de acidez y comúnmente un segundo metal (Ge, Re, Ir, Sn) que contribuye al mejor desempeño del catalizador. La combinación de estos elementos ha sido determinada por años de investigación, durante los cuales se han probado a nivel laboratorio y a nivel industrial multitud de catalizadores desarrollados ex profeso para el proceso de reformación catalítica de naftas. Los principales motivos del desarrollo y avance tecnológico en esta área han sido buscar mejorar el desempeño del catalizador en tres grandes áreas: Actividad, Selectividad y Estabilidad (1).

La actividad del catalizador es la propiedad que tiene de acelerar las reacciones de reformación. Típicamente, se ha asociado la actividad de los catalizadores de reformación con la capacidad de producir un mayor índice de octano en el reformado trabajando a menor temperatura, manteniendo las demás condiciones de operación constantes.

La selectividad de un catalizador es la propiedad de favorecer una reacción o un grupo de reacciones específicas, al mismo tiempo que inhibe o retarda reacciones secundarias. Las reacciones secundarias del proceso de reformación son las reacciones de desintegración, que ocasionan una disminución en la cantidad de producto reformado.

La estabilidad del catalizador es la capacidad que tiene para mantener su actividad y selectividad por periodos prolongados de tiempo. Un catalizador puede tener muy buena actividad y selectividad, pero si no tiene una buena estabilidad, es un catalizador que no es apropiado para uso en una aplicación comercial. La estabilidad es una de las cosas más difíciles de lograr en un catalizador, pues implica mantener su actividad y selectividad ante la formación de depósitos de coque, envenenamientos por azufre, nitrógeno, pérdida de cloro, humedad excesiva, disminución de área superficial, aglomeración de los cristales de platino, entre muchas otras cosas que comúnmente ocurren durante la operación de las unidades reformadoras.

La búsqueda de una mayor estabilidad ha sido el motor que ha impulsado la aparición y rápida comercialización de catalizadores bimetálicos, en los que el estaño, renio e iridio han sido los principales acompañantes del platino soportado en alúmina, pues aunque aún existe controversia sobre el papel que juega el segundo metal, lo que sí es claro es que disminuye la formación de depósitos de coque en el catalizador (1).

La formación de coque en el catalizador es una reacción indeseable que se lleva a cabo durante el proceso de reformación de naftas. Estos depósitos gradualmente desactivan el catalizador bloqueando sus sitios activos.

El proceso de reformación se llevaba inicialmente en plantas donde se disponía de lotes fijos de catalizador en los reactores de reformación, para llevar a cabo la regeneración era necesario ya sea parar la planta completa, o parar uno por uno los reactores mientras un reactor adicional reemplazaba al reactor en el que se llevaba a cabo la regeneración.

En 1971 (3) arrancó una planta que revolucionó el proceso. Se trata de la reformadora con regeneración continua de catalizador (C.C.R. por sus siglas en inglés), que permite operar a condiciones en las que se desactiva rápidamente el catalizador sin tener que parar la planta para regenerar el catalizador, pues el flujo continuo de catalizador permite su regeneración en una sección anexa a la planta reformadora.

La sección de regeneración de catalizador está constituida por una serie de equipos que llevan a cabo varias tareas en forma coordinada (3):

- Purga
- Quemado
- Oxidación
- Secado
- Reducción

Varios estudios han permitido conocer lo que le ocurre con el catalizador durante cada una de estas etapas, pero pocos han sido aquellos que conjuntan de manera integral lo que ocurre con los sitios ácidos y la fase metálica a condiciones de operación industriales y con catalizadores bimetálicos, como los que se emplean a escala industrial.

Por lo tanto, es objetivo de esta Tesis, el investigar de manera integral los efectos que tienen en el catalizador las diferentes etapas que atraviesa durante su regeneración, específicamente durante las etapas de quemado y oxidación. En la etapa de oxidación ocurre la restitución no sólo de la acidez del catalizador, sino de la redispersión de la fase metálica del catalizador y por ende, las condiciones de operación que predominan tanto en la etapa de quemado, como en la de oxidación impactan en el desempeño que tiene el catalizador regenerado una vez que entra en operación en el proceso de reformación catalítica de naftas.

## Capítulo I

### Proceso de reformación catalítica de naftas

Aunque existen comercialmente varios procesos de reformación catalítica de naftas, esta Tesis se centrará específicamente sobre el proceso Platforming (Platinum – Reforming) de UOP con Regeneración Continua de Catalizador (C.C.R. por sus siglas en inglés), por ser el proceso más ampliamente empleado en refinerías del Sistema Nacional de Refinación (SNR) de PEMEX Refinación.

Inicialmente, es conveniente ubicar este proceso dentro del esquema global de la refinería, como se muestra en la Figura 1.1.

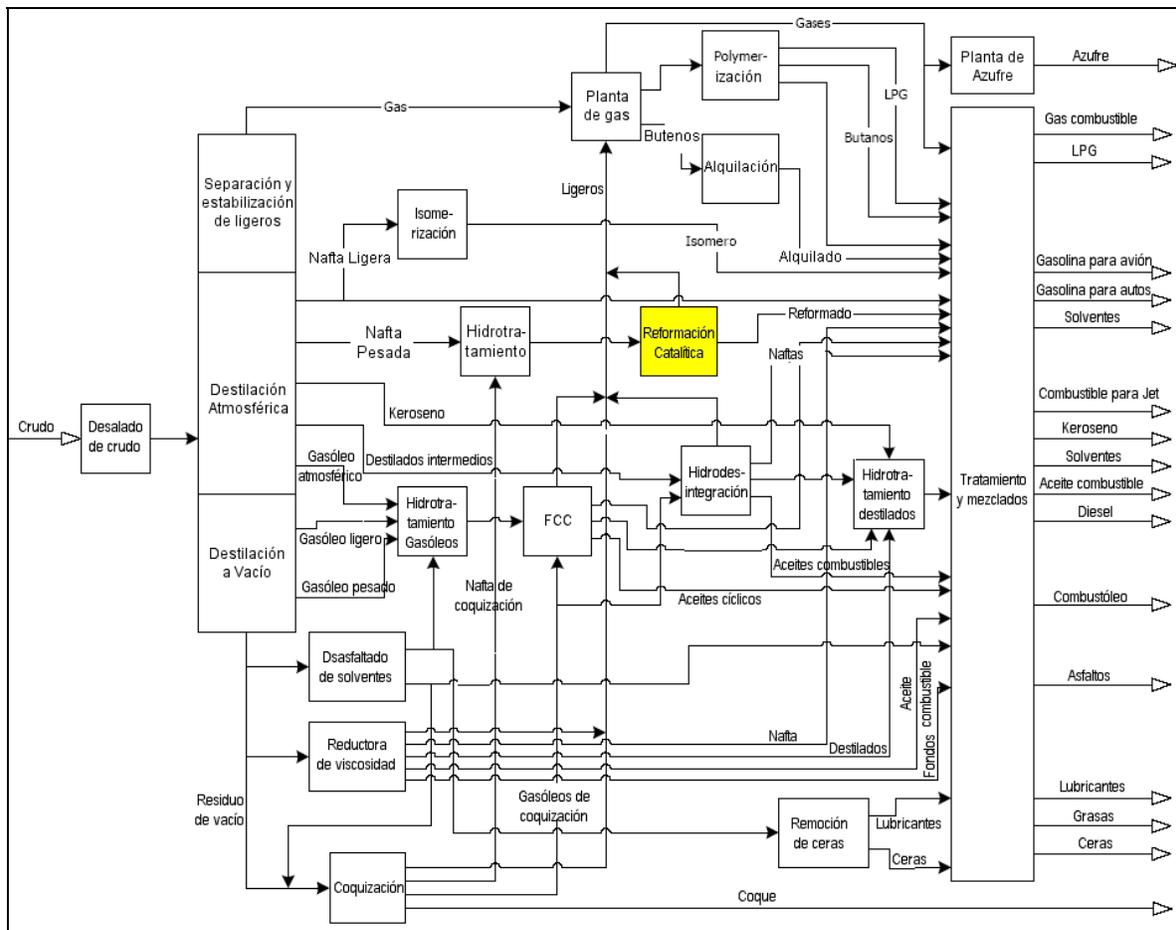


Figura 1.1: Esquema global de una refinería (5)

La principal fuente de carga para el proceso de reformación catalítica consiste en nafta proveniente de la destilación atmosférica de crudo. Sin embargo, es una práctica común el que se alimenten a este proceso otras corrientes con el mismo rango de ebullición que la nafta atmosférica, que provienen por lo general de procesos de desintegración.

Con el fin de evitar daños al catalizador y al equipo (5), la carga para el proceso de reformación debe ser debidamente hidrotratada para remover de ella la mayor parte de los compuestos de azufre, nitrógeno, halógenos, oxigenados y metales, siendo además deseable que la mayor parte de las olefinas que pudieran estar presentes en la carga se saturen durante el proceso de hidrotratamiento.

La nafta está compuesta de hidrocarburos de diferentes tipos, como son las parafinas (hidrocarburos saturados de cadena lineal), isoparafinas (hidrocarburos saturados de cadena ramificada), alquil-ciclopentanos (hidrocarburos saturados con ciclos de 5 átomos de carbono) alquil-ciclohexanos (hidrocarburos saturados con ciclos de 6 átomos de carbono) y aromáticos (hidrocarburos con uno o más anillos bencénicos), estos grupos se muestran en la Figura 1.2.

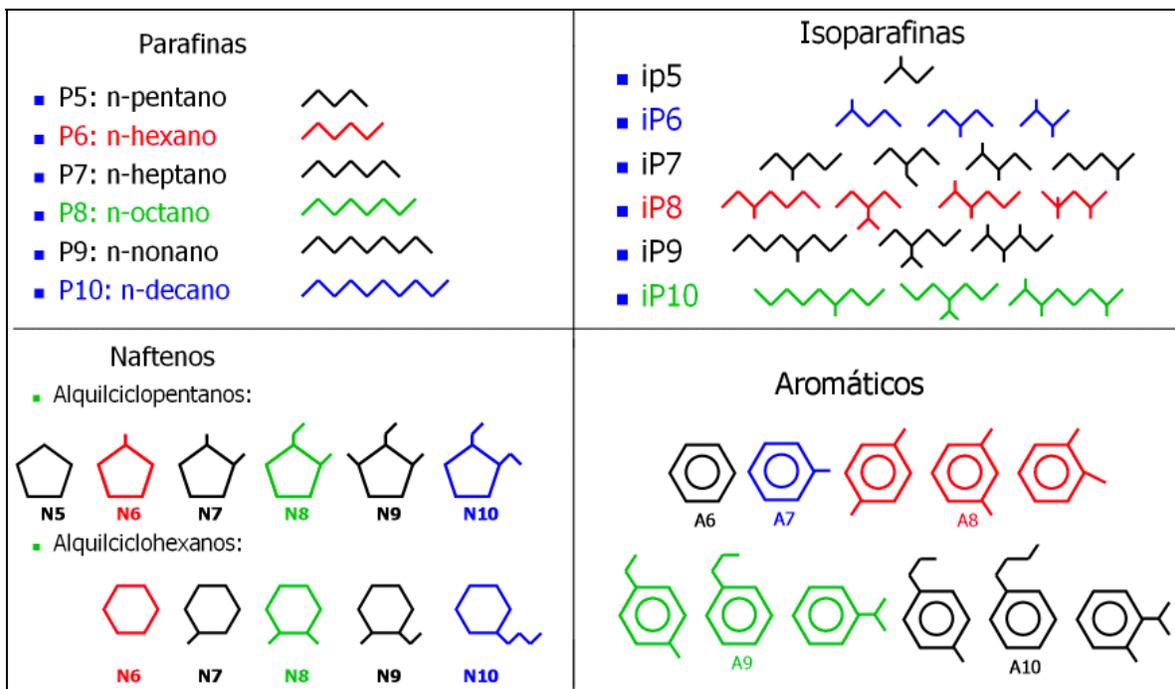


Figura 1.2: Grupos de hidrocarburos presentes en la Nafta de destilación atmosférica

Para el caso específico de producción de corrientes para formulación de gasolina, la Temperatura Inicial de Ebullición de la nafta (TIE), se especifica como mínimo en 75°C, y la Temperatura Final de Ebullición (TFE) se especifica como máximo en 204°C (5), lo cual abarca un grupo considerable de compuestos cuyo punto de ebullición se encuentra entre estas temperaturas, como se muestra en la Figura 1.3.

Cabe destacar que el punto de ebullición promedio del grupo de isoparafinas es por lo general menor al de la parafina lineal con el mismo número de átomos de carbono, mientras que el de los naftenos es ligeramente mayor. En todos los casos, el punto de ebullición del grupo de hidrocarburos aromáticos con el mismo número de átomos de carbono es mayor que el de los naftenos, pues la resonancia del anillo bencénico dota de estabilidad a este grupo de hidrocarburos.

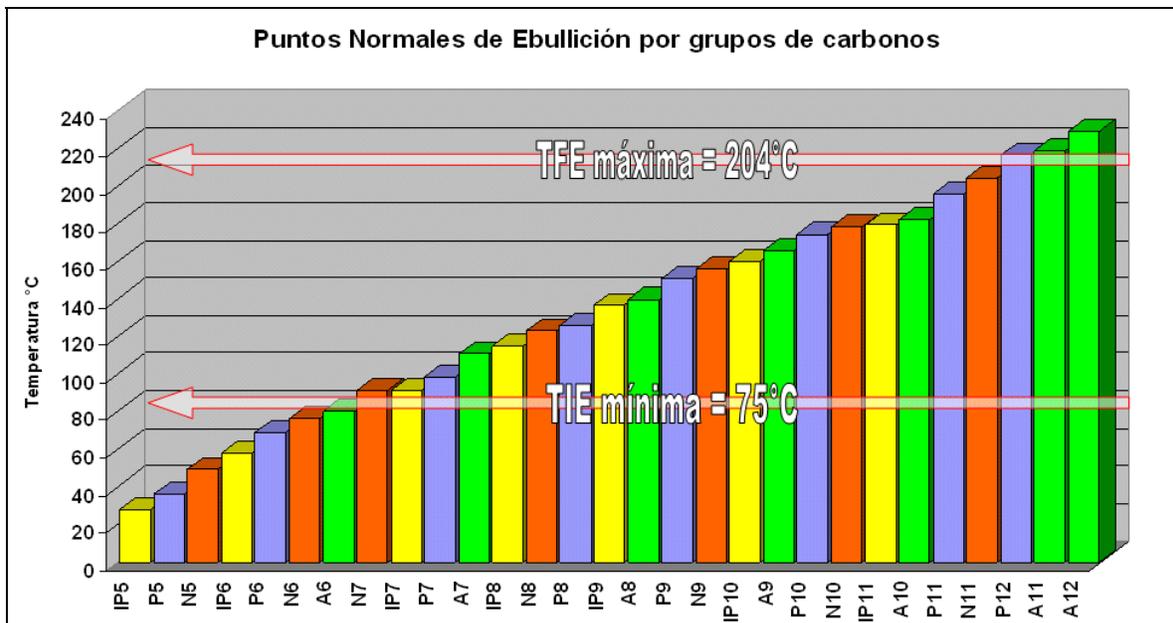


Figura 1.3: Puntos normales de ebullición de componentes presentes en la Nafta

En la Figura 1.3 se muestran los puntos normales de ebullición promedio por grupo (6) y número de átomos de carbono, lo cual permite identificar que compuestos de 5 átomos de carbono o de más de 12 átomos de carbono normalmente no forman parte de la nafta alimentada al proceso debido a los límites establecidos de TIE y TFE. La distribución de

componentes de una nafta hidrotratada proveniente de destilación atmosférica (5) se muestra en la Figura 1.4.

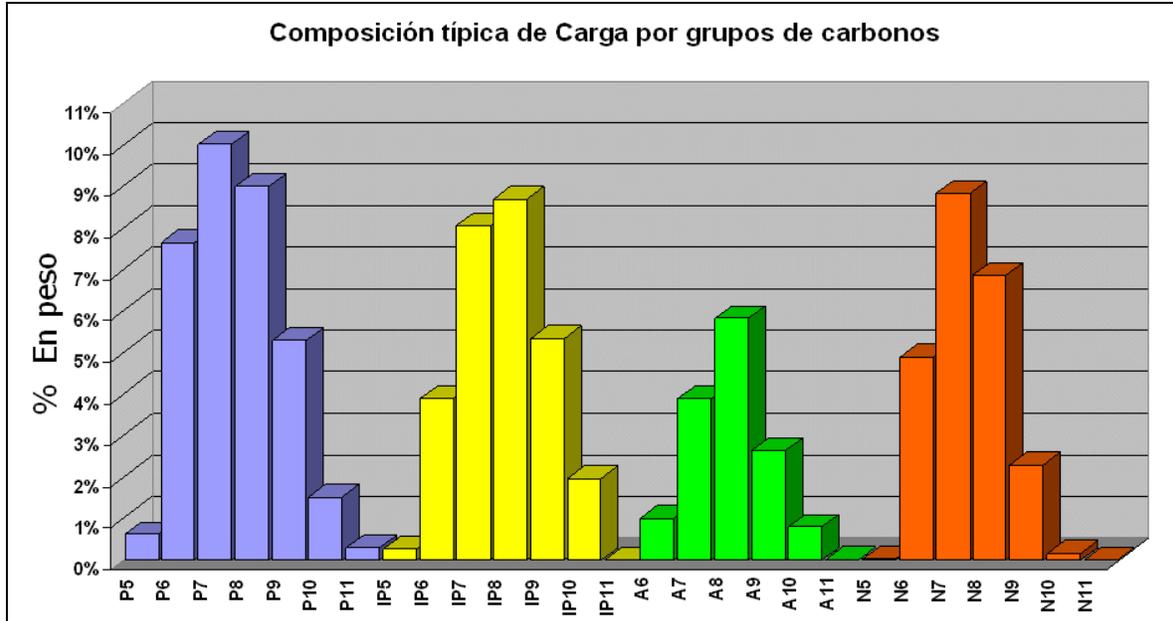


Figura 1.4. Distribución por grupo de hidrocarburos presentes en la Nafta hidrotratada

La nafta hidrotratada es alimentada al proceso de reformación catalítica, mezclándose primeramente con una corriente de hidrógeno recirculado, formando una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos y cuya relación ( $H_2/HC$ ) constituye un parámetro de operación importante en el proceso, que como se explicará posteriormente, permite disminuir la cantidad de carbón que se deposita en el catalizador como resultado de la operación de reformación.

La mezcla de hidrógeno e hidrocarburos recibe calor del efluente de los reactores al pasar por un intercambiador (comúnmente de placas paralelas) para ser posteriormente alimentada a un horno de fuego directo, como se muestra en la Figura 1.5.

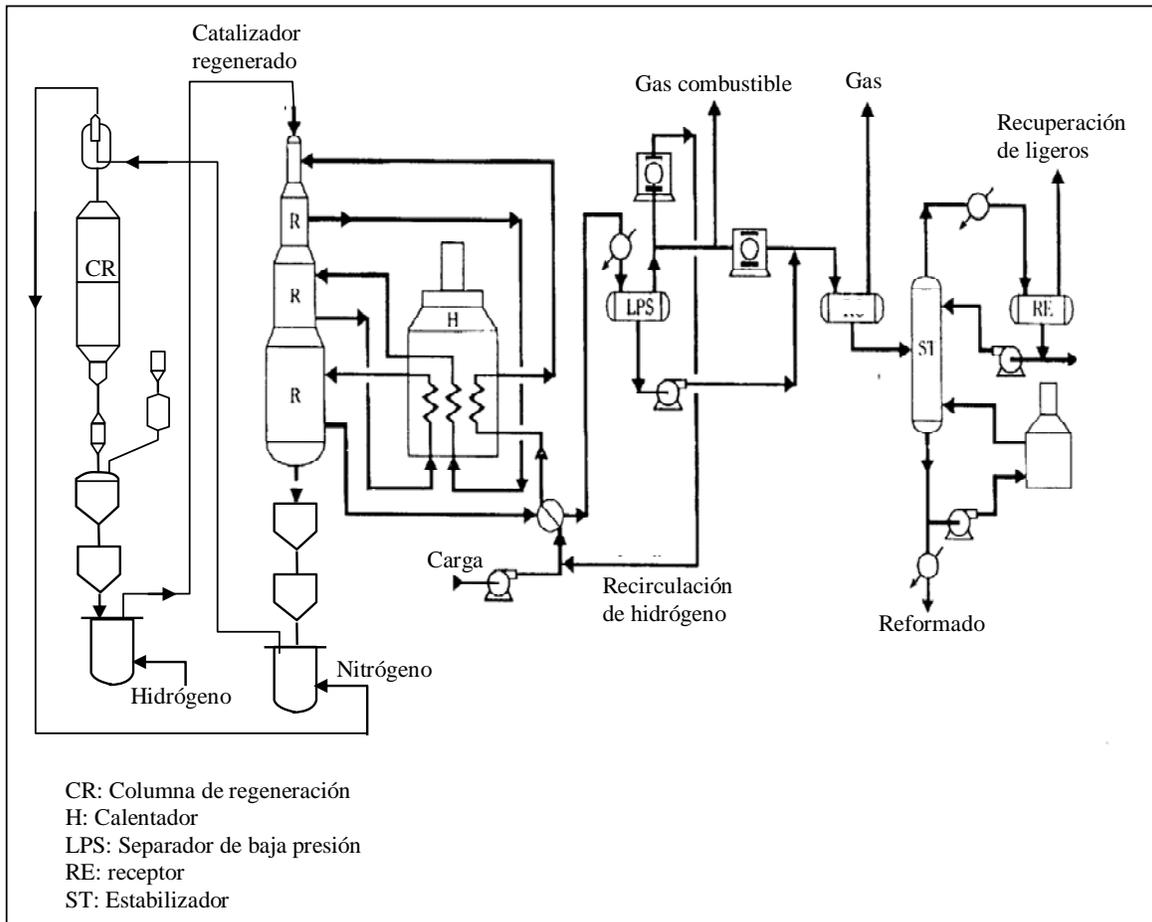


Figura 1.5. Proceso de Reformación Catalítica de Naftas con Regeneración Continua.

Al salir del horno, la mezcla de hidrógeno e hidrocarburos se alimenta al primer reactor de reformación a una temperatura cercana a 500°C (3). El proceso está diseñado de tal manera que la cantidad de catalizador se divide en diferentes lechos con hornos de calentamiento entre ellos. La distribución de hidrocarburos en la carga y la naturaleza de las reacciones que ocurren provocan que exista un ajuste de la temperatura entre los lechos.

Dependiendo de la configuración y arreglo de la planta, esta puede tener tres o cuatro reactores catalíticos, siendo el primero de ellos el de menor tamaño para asegurar que la temperatura de la mezcla no descienda demasiado, mientras que el último reactor es el de mayor tamaño porque en este se llevan a cabo las reacciones más difíciles de promover y que por lo tanto requieren un mayor tiempo de contacto con el catalizador (1).

Comúnmente, las proporciones de catalizador corresponden a las que se muestran en la Figura 1.6.

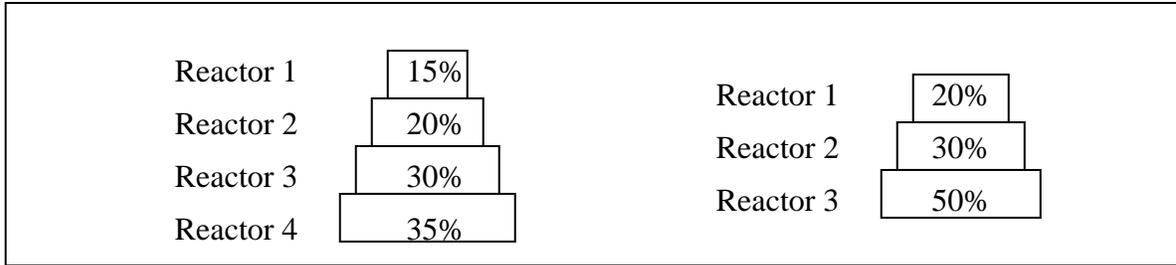


Figura 1.6: Distribución de catalizador en arreglos de 3 y 4 reactores en reformadoras CCR.

Como ya se explicó, el efluente de los reactores intercambia calor con la carga, para posteriormente ser alimentado a un separador de alta presión, en el que se separa el hidrógeno de la corriente global, el cual es en parte recirculado para mezclarse con la carga y una parte se alimenta al proceso de hidrotratamiento (3).

El efluente líquido del separador de alta presión se alimenta a una columna de destilación, de la que se obtienen corrientes de compuestos ligeros, como Gas Combustible (GC) que comúnmente consiste de metano y etano ( $C_1$ ,  $C_2$ ), Gas Licuado de Petróleo (LPG) que comúnmente consiste de propano y butanos ( $C_3$ ,  $C_4$ ) y el producto reformado, que por lo general consiste en hidrocarburos de 5 o más átomos de carbono ( $C_5^+$ ). Las condiciones de operación de la columna determinan la Presión de Vapor Reid (PVR) del producto reformado, el cual es enviado a tanques para ser empleado posteriormente en la formulación de gasolinas (5).

La proporción de hidrocarburos presentes en el producto reformado se muestran en la Figura 1.7. Al comparar las Figuras 1.4 y 1.7 se hace evidente el incremento en la concentración de aromáticos, así como la disminución drástica del contenido de naftenos, pues la mayor parte de ellos son transformados en aromáticos. A este cambio también corresponde un incremento de densidad, pasando de  $0.73 \text{ g/cm}^3$  de la nafta a  $0.78 \text{ g/cm}^3$  del reformado (5), como consecuencia del incremento en la concentración de compuestos aromáticos.

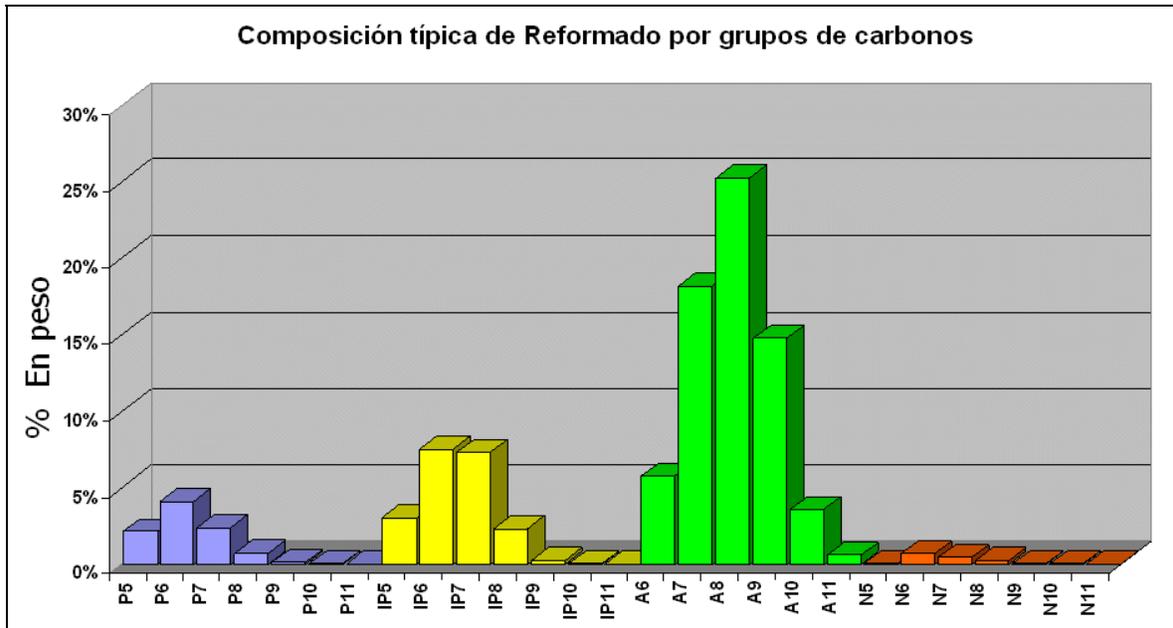


Figura 1.7. Composición típica del producto reformado

### ***Reacciones del proceso de reformación***

Dada la cantidad de compuestos que participan en las reacciones de reformación, es muy común agrupar aquellos de características y comportamiento semejantes, asumiendo que varios isómeros con el mismo grupo funcional (ejemplo: anillos de 6 átomos de carbono) reaccionan de forma similar.

#### **Deshidrogenación de Alquil-ciclohexanos:**

Esta reacción es catalizada por el platino y se ha observado (10) que se trata de una reacción reversible. El equilibrio de la reacción favorece enormemente la formación de benceno e hidrógeno a la temperatura a la que se lleva el proceso de reformación (500°C).

El mecanismo por medio del cual ocurre la reacción consiste en varias etapas (11):

La molécula de alquil-ciclohexano se adsorbe de forma disociativa sobre dos átomos de platino adyacentes (7).

A continuación se adsorbe el átomo de hidrógeno adyacente de la molécula formando enlaces entre los átomos de carbono y platino. El hidrógeno se desorbe, dejando libres los dos átomos de platino sobre los cuales estaban adsorbidos los átomos de hidrógeno

provenientes de la molécula de hidrocarburo. Se forma un doble enlace en la molécula que queda adsorbida a través de un enlace pi al platino, como se observa en la Figura 1.9.

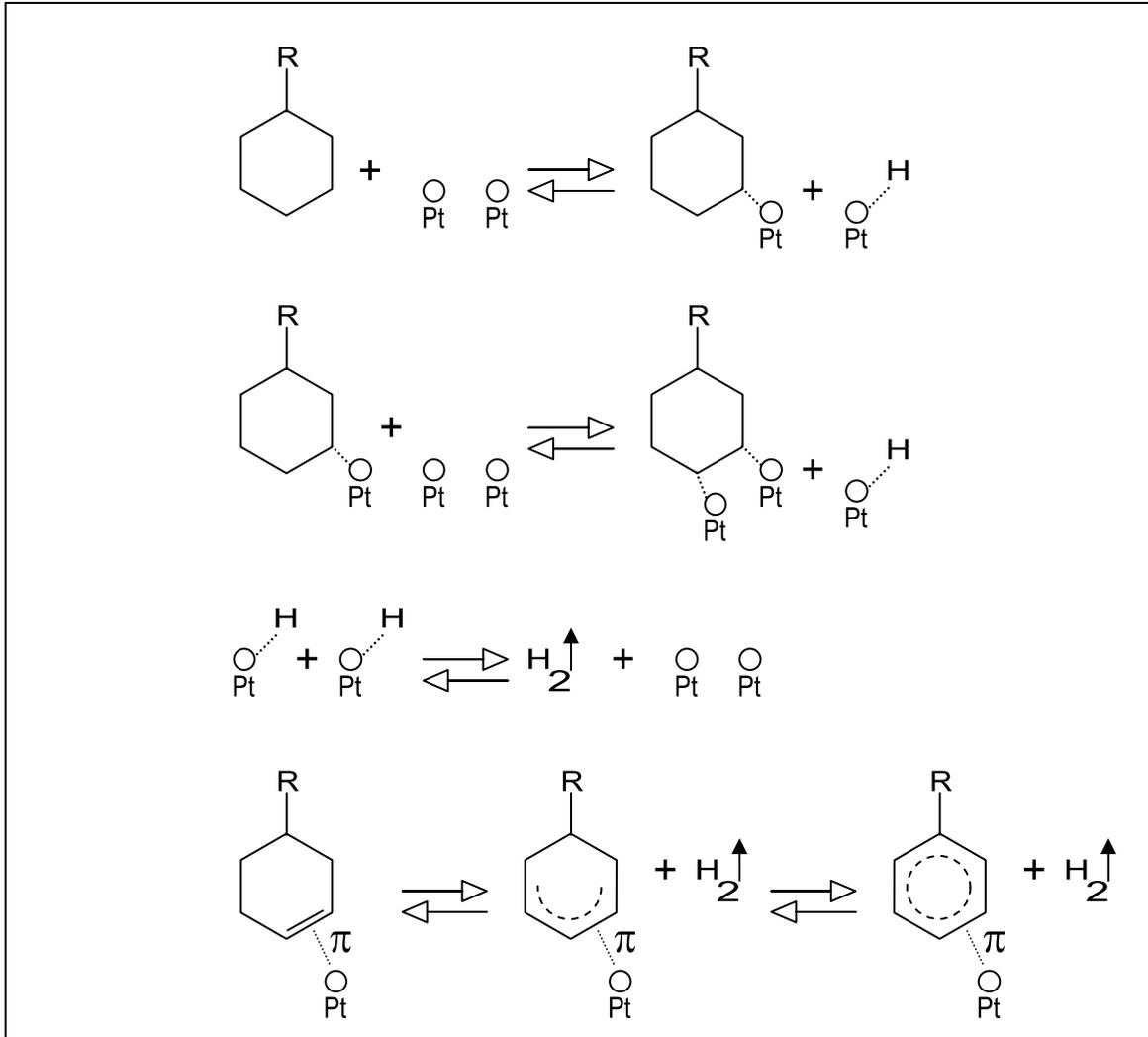


Figura 1.9: Mecanismo de la deshidrogenación de ciclohexano sobre platino (1)

Este proceso se repite dos veces más, liberando otras dos moléculas de hidrógeno, produciendo al mismo tiempo los tres enlaces dobles característicos del anillo bencénico, que finalmente es desorbido del platino como un compuesto aromático.

La reacción de deshidrogenación es altamente endotérmica y es favorecida por baja presión parcial de hidrógeno, ya que es un producto de la reacción (principio de Le-Chatelier).

**Deshidroisomerización de Alquil-ciclopentanos:**

Esta reacción involucra varias deshidrogenaciones sucesivas, las cuales son catalizadas por el platino de forma similar a las reacciones de deshidrogenación de alquil-ciclohexanos. Se trata de una reacción endotérmica, cuyo mecanismo ocurre en las siguientes etapas (7):

Primeramente, la molécula de alquil-ciclopentano es adsorbida de forma disociativa en sitios metálicos del catalizador, liberando una molécula de hidrógeno y convirtiéndose en un alquil-ciclopenteno, el cual se deshidrogena nuevamente formando un alquil-ciclopentadieno, y desprendiendo otra molécula de hidrógeno. El alquil-ciclopentadieno es isomerizado a ciclohexadieno por acción de los sitios ácidos, para posteriormente deshidrogenarse de forma similar a los alquil-ciclohexanos formando así el aromático correspondiente, como se observa en la Figura 1.10

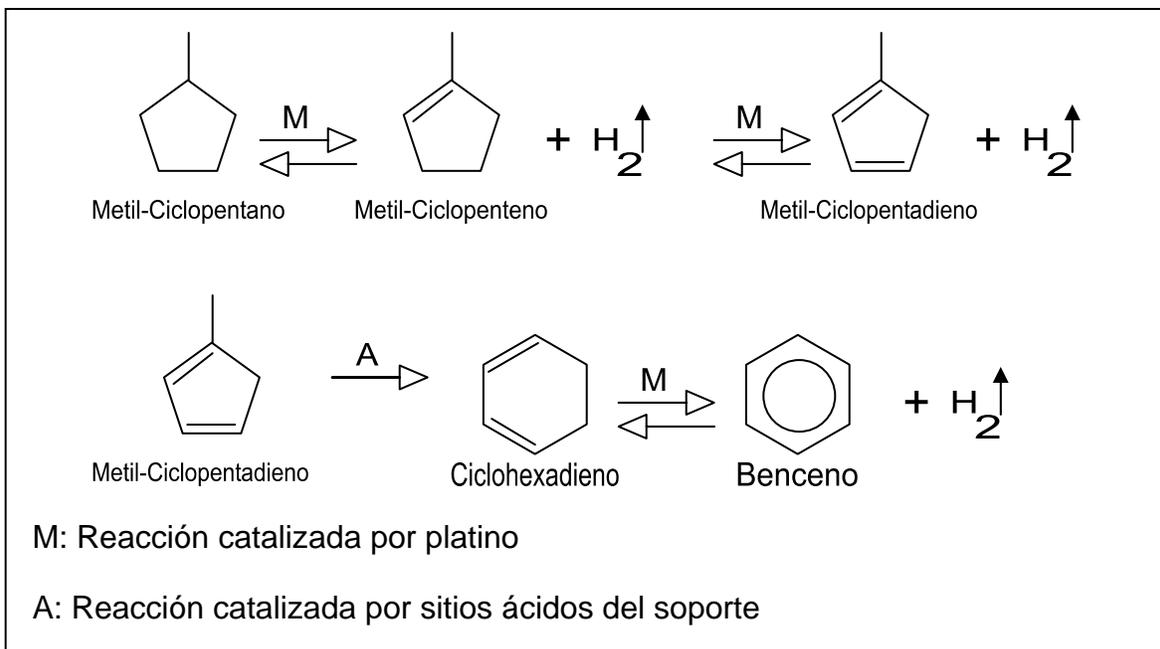


Figura 1.10: Mecanismo de deshidroisomerización de alquil-ciclopentanos (7)

**Deshidrogenación de parafinas:**

Se trata de una reacción en equilibrio (hidrogenación-deshidrogenación), para la cual, a menor temperatura se favorece la hidrogenación, mientras que para mayores temperaturas se favorece la deshidrogenación (7). Esta reacción constituye un paso intermedio de otras reacciones, como la isomerización. La reacción de deshidrogenación es de carácter

endotérmico y es catalizada fundamentalmente por el platino (11). Un ejemplo de este tipo de reacción se observa en la Figura 1.11.

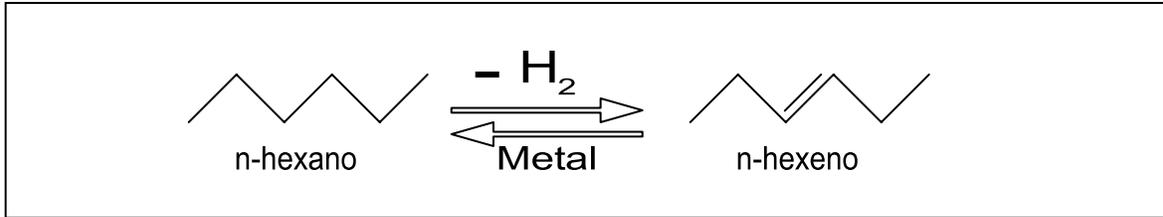


Figura 1.11: Deshidrogenación de parafinas (10)

### Isomerización de parafinas.

Esta reacción es importante debido a la cantidad de parafinas lineales (de bajo octano) presentes en la nafta y que son transformadas en parafinas ramificadas (de alto octano) gracias a la acción concertada tanto de los sitios ácidos como metálicos del catalizador. Se trata de una reacción cuya rapidez no es tan alta como la de la deshidrogenación de alquilciclohexanos, pero con rapidez mayor a la de la deshidrociclización y la hidrodesintegración. El mecanismo propuesto para este tipo de reacciones (11) se observa en la Figura 1.12.

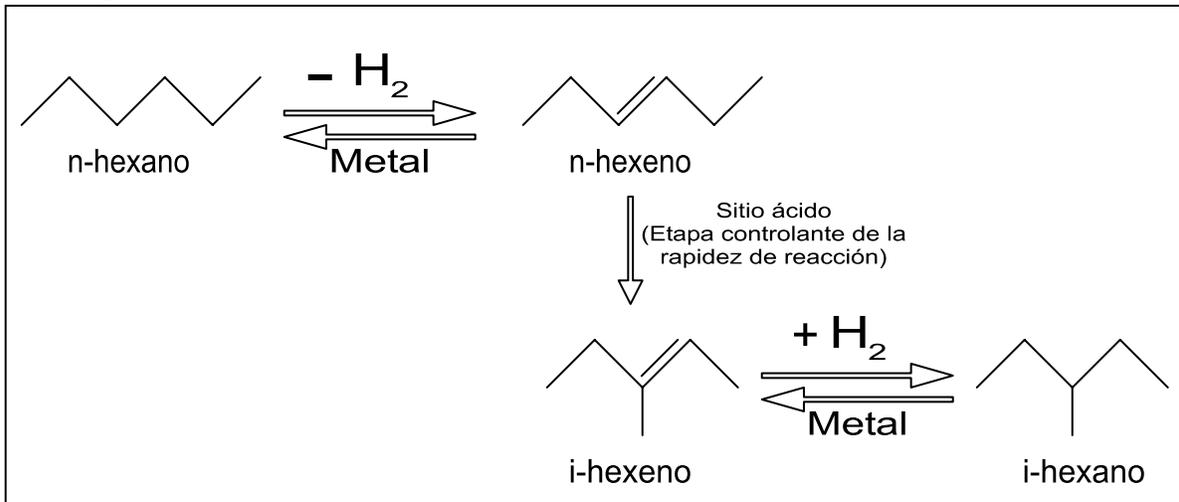


Figura 1.12: Mecanismo de isomerización de parafinas (7)

### Deshidrociclización de parafinas:

Esta reacción, que es de carácter endotérmico ocurre, al igual que la reacción de isomerización, por la acción concertada de la función ácida y metálica, ya que involucra pasos intermedios de hidrogenación-deshidrogenación e isomerizaciones (7). Se trata de

una reacción difícil de promover (1), y para la cual se requieren cadenas de al menos seis átomos de carbono, las cuales son más favorablemente deshidrociclizadas a medida que sea más larga la cadena de hidrocarburos, pues existe mayor flexibilidad y probabilidad de arreglos a medida que se incrementa el número de átomos de carbono en cadenas lineales de la molécula. Para ilustrar la forma en la que ambas funciones (metal y ácida) participan en esta reacción, se ejemplifican las reacciones del n-hexano en la Figura 1.13.

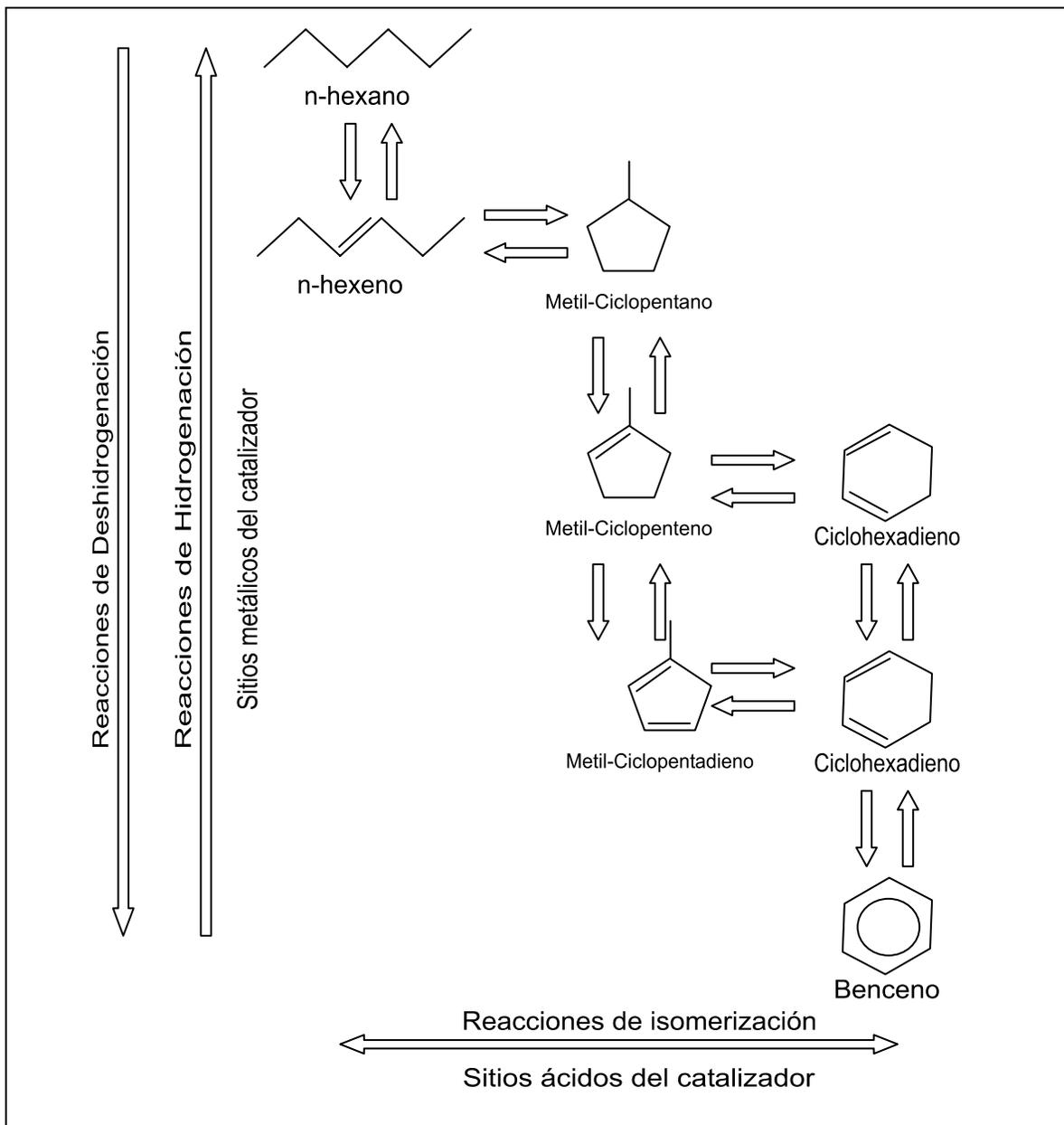


Figura 1.13. Deshidrociclización de parafinas catalizada por sitios metálicos y ácidos (7)

### Reacciones de Hidrodesintegración

Estas reacciones son de carácter exotérmico, consisten en la fragmentación de la molécula de hidrocarburo por medio del mecanismo de beta-scisión (11), siendo todos sus productos saturados, como se ilustra en la Figura 1.14.

Este tipo de reacciones disminuyen el rendimiento del producto reformado y elevando la Presión de Vapor Reid (PVR) del mismo (7), como consecuencia de la formación de productos ligeros. Las reacciones de hidrodesintegración son consideradas las de menor rapidez de reacción del proceso de reformación (1), son favorecidas a medida que se incrementa la presión parcial de hidrógeno y son las reacciones con la mayor energía de activación, por lo que su rapidez se incrementa considerablemente conforme se incrementa la temperatura de reacción (7).

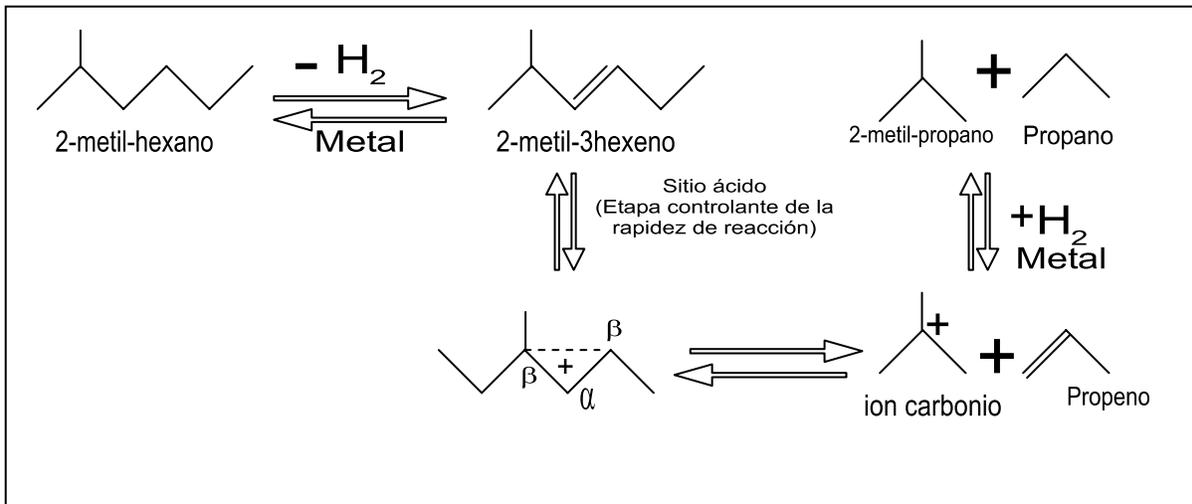


Figura 1.14: Mecanismo de las reacciones de hidrodesintegración

### Catalizador de reformación

El catalizador más comúnmente empleado en el proceso de reformación consiste en pequeños cristales de platino soportados en alúmina, generalmente con la inclusión de un segundo metal, como estaño, renio, iridio o germanio, además de cloro como promotor de acidez (10). A continuación se dará una explicación del papel que juegan cada uno de estos componentes.

## Alúmina

Es el componente que constituye el soporte del catalizador, y el que define la mayoría de sus propiedades. Se trata de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en forma de sólido poroso, y cuyas fuentes de obtención son principalmente la gibsita, bayerita y bohemita (7).

Dependiendo de la fuente y del método de preparación, se tiene una amplia gama de alúminas con diferentes propiedades estructurales y cristalinas, para las que existe una clasificación con letras griegas dependiendo de la fase cristalina e hidratación de la alúmina (1).

En la Figura 1.15 se muestra un diagrama simplificado de las fases que presenta la alúmina en función de la temperatura, fuente de obtención y método de preparación.

La serie de transformaciones que sufre la alúmina en función de la temperatura son por lo general de carácter irreversible. Una vez que se ha alcanzado el estado final ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), esta es tan termodinámicamente estable que no puede ser transformada en ningún otro tipo de alúmina y se considera prácticamente inerte.

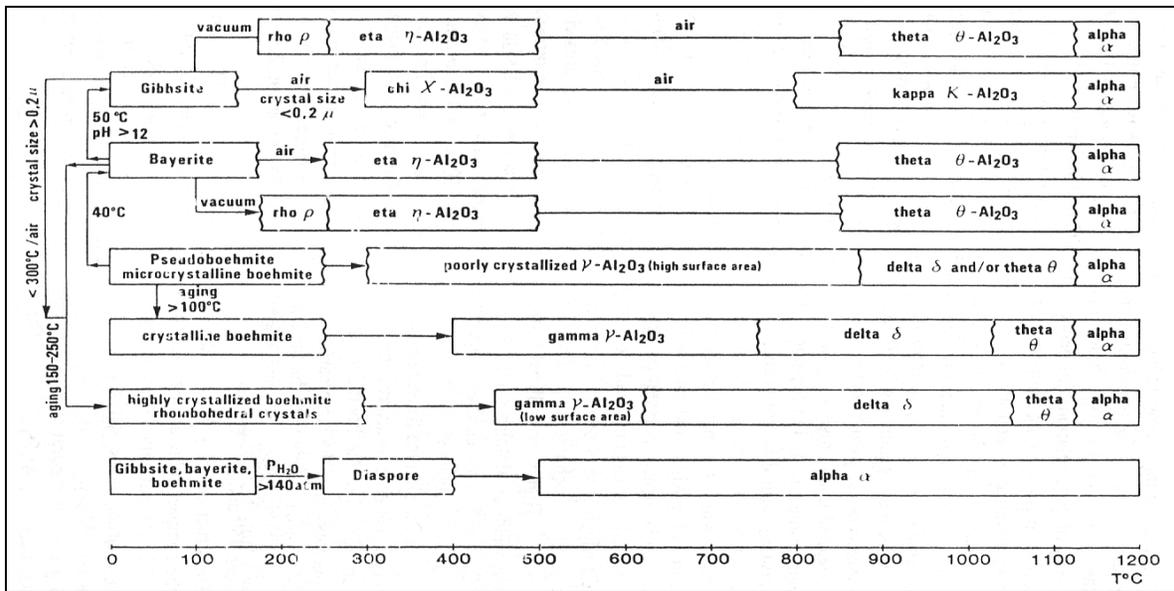


Figura 1.15. Diferentes tipos de alúmina

Los dos tipos de alúmina más empleados como soporte para los catalizadores de reformación son dos de las alúminas de transición identificadas como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

de las cuales predomina substancialmente el uso de la gamma-alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), ya que es térmicamente más estable (7) que la eta-alúmina, ( $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en el sentido de que la eta-alúmina pierde más fácilmente área superficial durante el proceso de regeneración.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta una estructura cristalina de empaquetamiento cúbico compacto, con arreglos cristalinos tetraédricos y octaédricos (11), como se muestra en la Figura 1.16, con un área superficial de aproximadamente 200 a 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ello da idea de la porosidad del soporte, como resultado de la eliminación de moléculas de agua durante la preparación del mismo. Los poros son clasificados en tres categorías dependiendo de su tamaño.

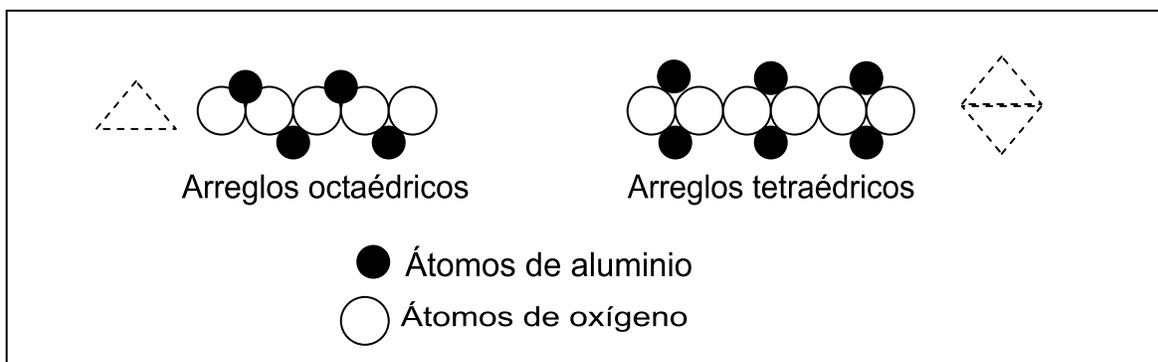


Figura 1.16. Arreglos tetraédricos y octaédricos (11)

Los microporos se caracterizan por tener un diámetro menor a 20 Å, son formados por la eliminación de moléculas de agua de las facetas de la estructura cristalina, resultando en un ligero cambio de fase y una reducción del tamaño de cristal. Debido a su tamaño (menor al de las partículas de platino), son demasiado pequeños para tener una contribución significativa para mantener la actividad catalítica (7), ya que son fácilmente bloqueados por coque o por impurezas presentes en la carga.

Los mesoporos, cuyo tamaño va de los 20 a los 500 Å, son espacios generados por el apilamiento de cristales de gama-alúmina y se forman a través de la pérdida de agua y disminución de partículas hidratadas durante la calcinación (1). Son precisamente los mesoporos los que contribuyen en mayor medida a proveer alta área superficial y mantener la actividad catalítica en las reacciones de reformación (11).

Los macroporos, que van de los 500 a 2000 Å, son típicamente generados por las etapas finales que dan forma al catalizador (7). La apropiada distribución de macroporos permite tener catalizadores con suficiente integridad estructural para resistir el aplastamiento y la abrasión, previniendo así caídas de presión excesivas en las camas catalíticas por acumulación de finos.

El método preferido para la determinación del área superficial es empleando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), debido a la refinación de técnicas para determinación la adsorción de gas en sólidos porosos y al hecho de que ecuaciones más complicadas no dan necesariamente resultados más precisos (1).

Aunado al área superficial, es preciso mencionar las propiedades mecánicas del soporte, ya que para su aplicación comercial, es preciso darle una forma definida al soporte para facilitar su transportación, manejo y fluidez dentro del equipo. En el caso particular del proceso de reformación con Regeneración Continua de Catalizador, se prefiere la forma de esferas con diámetros nominales de 3.175 mm ó de 1.5875 mm (5), siendo preferidas las de 1/8 de pulgada porque con esta medida, no se tiene una excesiva caída de presión al atravesar la cama catalítica y por tener además la fluidez y rigidez estructural necesarias para el proceso (8).

## **Platino**

El platino es un metal de transición del grupo III con la notable capacidad de catalizar la mayoría de las reacciones de reformación descritas anteriormente. Ello obedece a su capacidad de deslocalizar sus electrones de valencia y formar ligandos, además de presentar variación de sus estados de oxidación y coordinación (11). Existe en el catalizador de reformación en su estado reducido ( $Pt^0$ ), en forma de pequeños cristales dispersos en el soporte, coordinados con átomos de cloro y oxígeno adyacentes que los mantienen fijos al soporte, comúnmente  $\gamma-Al_2O_3$ .

La cantidad de platino presente en el catalizador comprende sólo una pequeña fracción del peso total del mismo, del orden de 0.3%, existiendo además dos clasificaciones en el caso de catalizadores bimetálicos: catalizadores balanceados, cuando el segundo metal está

presente en la misma proporción que el platino y desbalanceados, cuando alguno de los dos está presente en mayor proporción (3).

Los cristales de platino (combinados con estaño) oscilan entre los 20 y 25 Å y están formados por arreglos de 20 a 40 átomos metálicos (7). La distancia que separa un cristal del siguiente es grande comparada con el tamaño del cristal, sin embargo se presentan los fenómenos de migración y aglomeración (sintering), dada la inherente movilidad de los átomos de platino a medida que forman complejos con oxígeno y cloro (21).

A pesar de estar en estado reducido, los átomos de platino existen en la superficie del soporte como especies deficientes de electrones dada su interacción con el soporte (11), que los hace activos hacia la quimisorción. Las moléculas de hidrocarburos (adsorbatos) generalmente actúan como donadores de electrones (11). Es la deficiencia de electrones de los átomos de platino una de las razones de la desorción de especies olefínicas. A medida que sea mayor el tamaño de los cristales de platino, se torna más favorable la estabilización de olefinas adsorbidas, las cuales tienden a polimerizar y en consecuencia formar depósitos de coque (7). Por las razones anteriormente expuestas, puede inferirse que los cristales de platino de menor tamaño presentarán mejor actividad catalítica que los cristales aglomerados, como se muestra en la Figura 1.17.

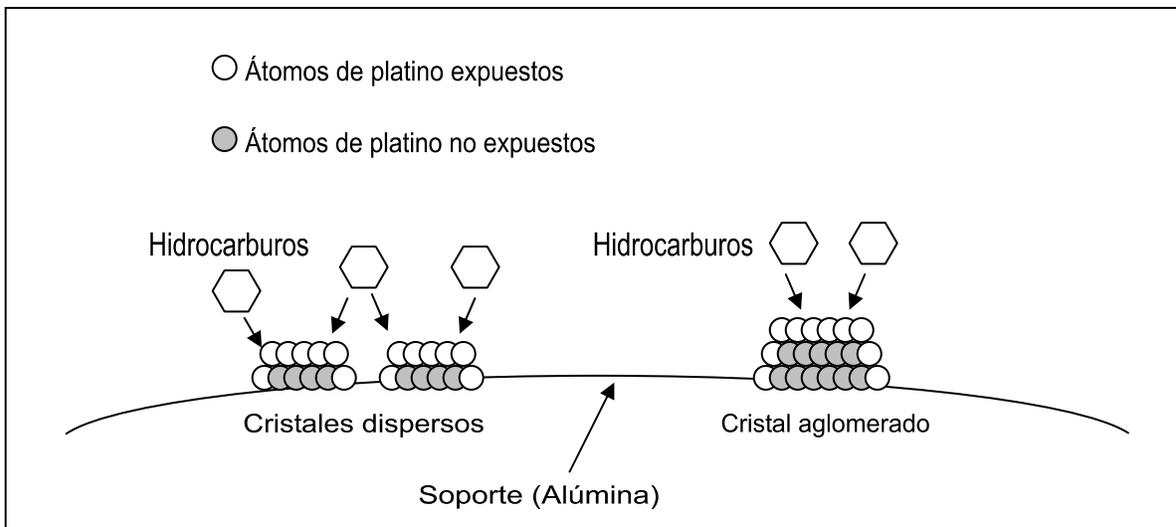


Figura 1.17: Cristales de platino aglomerados y dispersos

## Estaño

Aunque es aún motivo de discusión el efecto que tiene la presencia de estaño en catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en alúmina, sobre todo en la existencia o no existencia de aleaciones (19), así como el estado de oxidación del mismo, hay puntos en los que varios artículos están de acuerdo (17, 21, 22) y son:

- Que la presencia de estaño en el catalizador desfavorece la formación de coque, haciéndolo más resistente a la desactivación y por lo tanto mejorando la estabilidad del catalizador.
- Que separa físicamente los átomos de platino y por lo tanto, lo hace trabajar como si estuviera más disperso de lo que en realidad esta.
- Que no presenta actividad inherente hacia la hidrogenólisis como es el caso con el renio o el iridio, y que por lo tanto, los catalizadores bimetálicos Pt-Sn no necesitan ser sulfidrados.

Como puede notarse, las dos primeras aseveraciones están íntimamente relacionadas por el hecho de que separando los átomos de platino dentro del mismo cristal, se evita la estabilización de especies promotoras de coque, las cuales tienden a migrar al soporte.

La tercera aseveración también se relaciona con la segunda pero en un modo diferente: se ha observado que los átomos de platino con menor número de vecinos son más activos hacia la hidrogenólisis, por lo que el estaño impide la formación de orillas ricas en átomos de platino con pocos vecinos, inhibiendo así en parte, las reacciones de hidrogenólisis (7).

## Cloro

El cloro es el elemento que determina la acidez del catalizador. En el catalizador no existe como cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ), sino como Ion-cloruro, o como parte de complejos organometálicos que puede formar en combinación con el oxígeno y el platino. La cantidad de cloro presente en el catalizador depende de muchos factores y cambia constantemente, pero podemos decir que se mantiene en niveles de alrededor de 1% en peso.

El primer contacto que tiene el cloro con el soporte ocurre durante la preparación del catalizador, pues comúnmente se emplean soluciones de ácido hexa-cloro-platínico:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (20) para impregnar de platino la gama-alúmina.

El cloro se fija al catalizador en forma de iones cloruro, los cuales substituyen radicales hidroxilo del catalizador y atraen parte de la densidad electrónica del enlace que forman con átomos de aluminio, generando con ello que los grupos hidroxilo adyacentes cedan densidad electrónica y por tanto se fortalezcan los sitios Lewis que normalmente se encuentran en la alúmina (14). Adicionalmente, el cloro suele debilitar el enlace oxígeno-hidrógeno de los grupos OH adyacentes, favoreciendo así la aparición de acidez tipo Brönsted, como se muestra en la Figura 1.19.

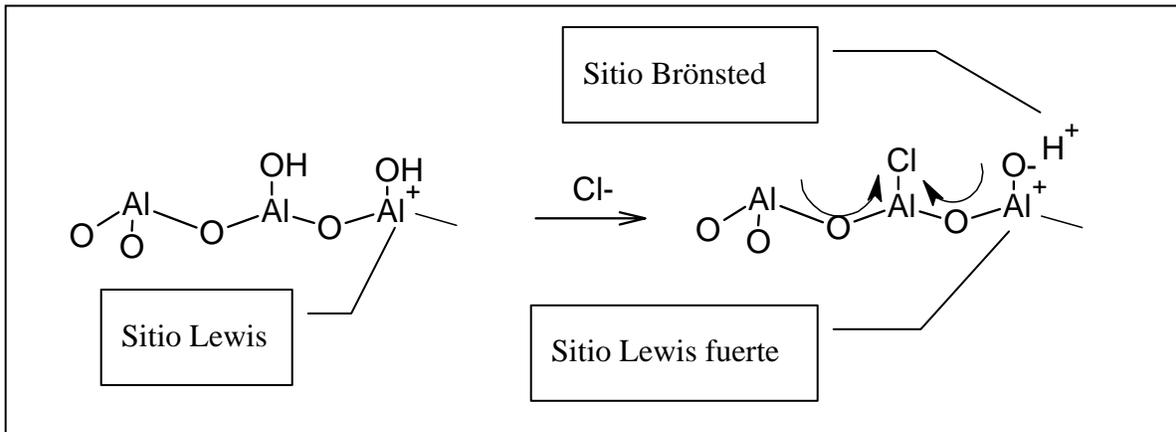


Figura 1.19: Influencia del Cl en los sitios ácidos de la alúmina (14)

Los sitios ácidos promovidos por el cloro participan de manera importante en las reacciones anteriormente descritas, catalizando la isomerización de parafinas y la transformación de alquilciclopentanos en alquilciclohexanos.

Si la acidez del catalizador es muy fuerte, conduce a un exceso de hidrodésintegración y deposición de coque en el catalizador, por otra parte si la acidez es muy débil no permite que las reacciones de isomerización y deshidrociclización procedan con la rapidez apropiada y esto se traduzca en un incremento de producción de ligeros y por lo tanto una disminución de la cantidad de reformado (7).

Además de promover la acidez, el cloro juega un papel fundamental en la re-dispersión de platino, durante la regeneración del catalizador, pues los complejos que forma el platino con el oxígeno y cloro adyacentes permite al platino migrar en la superficie del catalizador, tanto para aglomerarse, como para redispersarse (20).

Existe una cantidad de cloro para la cual, un catalizador de Pt-Re / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe la mínima formación de coque, se encontró que esta cantidad es  $4.5 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup> de cloro, por unidad de área superficial del catalizador (18).

El cloro puede ser eliminado del catalizador por las siguientes causas:

- Humedad excesiva, tanto en el proceso de reformación como en la regeneración
- Contaminantes en la carga, principalmente compuestos nitrogenados
- Temperaturas elevadas durante la regeneración del catalizador

Es evidente que por las razones anteriormente expuestas, el cloro debe mantenerse en niveles apropiados para el correcto desempeño del catalizador, lo cual se logra en el caso de procesos semirregenerativos, por medio de la inyección de cloro junto con la carga a la reformadora, mientras que para procesos de regeneración continua de catalizador (C.C.R.) como el que se estudió, el ajuste de los niveles de cloro ocurre principalmente durante la etapa de oxiclорación (5), sobre la cual se tratará en los capítulos siguientes.

## Capítulo II

### Descripción del proceso de regeneración

El proceso de regeneración tiene por objeto restablecer las propiedades catalíticas del reactor de reformación. El proceso se lleva a cabo en varias etapas, cada una de las cuales cuenta con sistemas de seguridad y control, debido a la naturaleza de las sustancias químicas involucradas (3). En el caso particular del proceso de reformación C.C.R., los reactores están diseñados para permitir que el lecho móvil de catalizador descienda en pequeños lotes, de forma controlada a través de la zona de reacción y posteriormente, de un reactor a otro, por lo que generalmente se encuentran en un arreglo tipo torre, donde el primer reactor esta en la parte superior del segundo y este a su vez del tercero, como se muestra en la Figura 2.1.

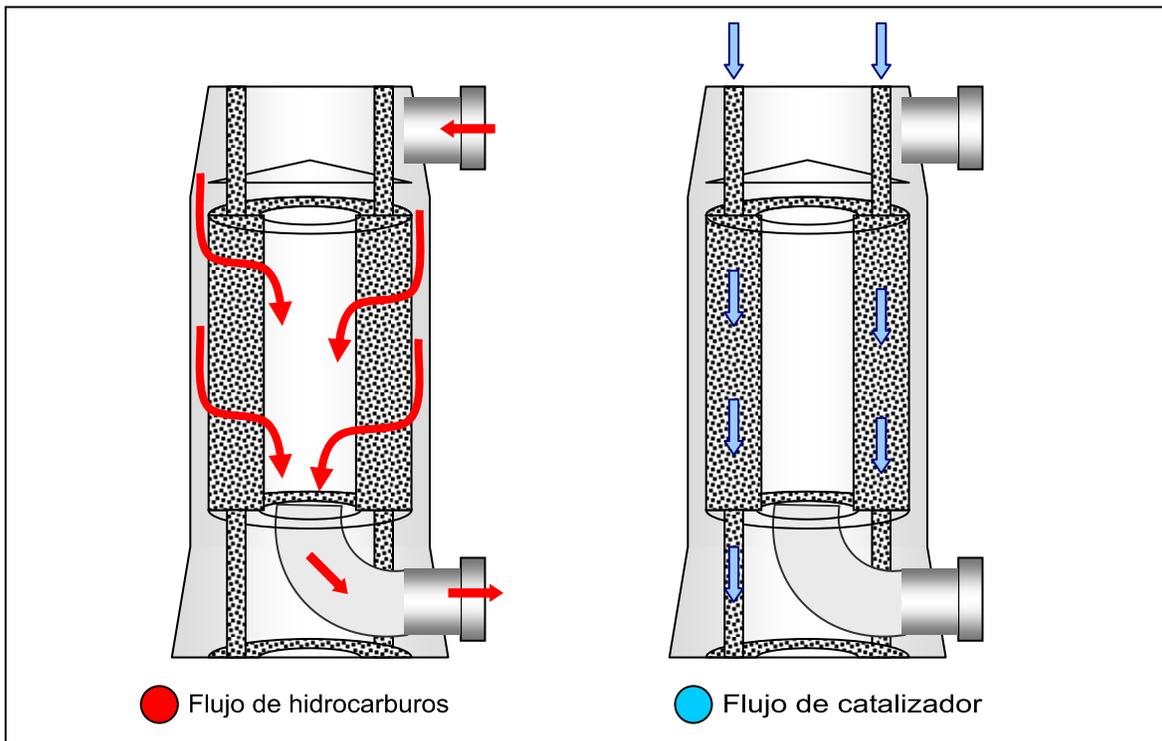


Figura 2.1: Reactores de reformación con flujo continuo de catalizador (5)

Dentro de cada reactor, la zona de reacción está delimitada por dos mallas cilíndricas concéntricas, construidas de tal modo que no limiten el flujo radial de la mezcla reaccionante y permitan el libre flujo del catalizador (3).

El catalizador fluye de un reactor a otro por medio de un arreglo de tubos denominados bajantes, que se muestran en la figura anterior. Una vez que el catalizador sale del último reactor, se aísla de la sección de reacción para llevar a cabo su regeneración, etapa tras la cual el catalizador regresa al primer reactor para iniciar un nuevo ciclo (5).

En la parte inferior del arreglo de reactores se encuentra una tolva de retención, que a través de diferenciales de presión controlados, cumple la función de transferir pequeños lotes de catalizador de forma semi-continua (5) al sistema de regeneración, por lo que este equipo es el instrumento de control principal que permite fijar el flujo de circulación del catalizador en base a intervalos de tiempo regulados por el control maestro del equipo.

A continuación se describe de manera simplificada, las principales etapas del proceso de regeneración.

### ***Purga:***

La etapa de purga tiene por objeto aislar al catalizador de la mezcla reaccionante que pudiera arrastrar al salir del último reactor de reformación. Esto se lleva a cabo por medio de una corriente de nitrógeno que arrastra los hidrocarburos e hidrógeno mientras permite el flujo del catalizador. Al final de la etapa de purga, el catalizador se transfiere a la parte superior de la torre regeneradora para llevar a cabo la etapa de quemado de carbón (8).

### ***Quemado de carbón:***

La etapa de quemado de carbón es la esencia del proceso de regeneración, pues es en esta etapa que se eliminan los depósitos de coque (del cual aproximadamente un 95% en peso es carbón) que se forman en el catalizador durante la Reformación de Naftas (9).

La etapa de quemado de carbón se lleva a cabo en la torre regeneradora, que forma parte del sistema de regeneración anexo a los reactores de reformación.

El catalizador se alimenta a la torre regeneradora por medio de boquillas localizadas en la parte superior de la misma, para posteriormente descender de forma controlada a través de un espacio anular delimitado por dos mallas cilíndricas, como se muestra en la Figura 2.2.

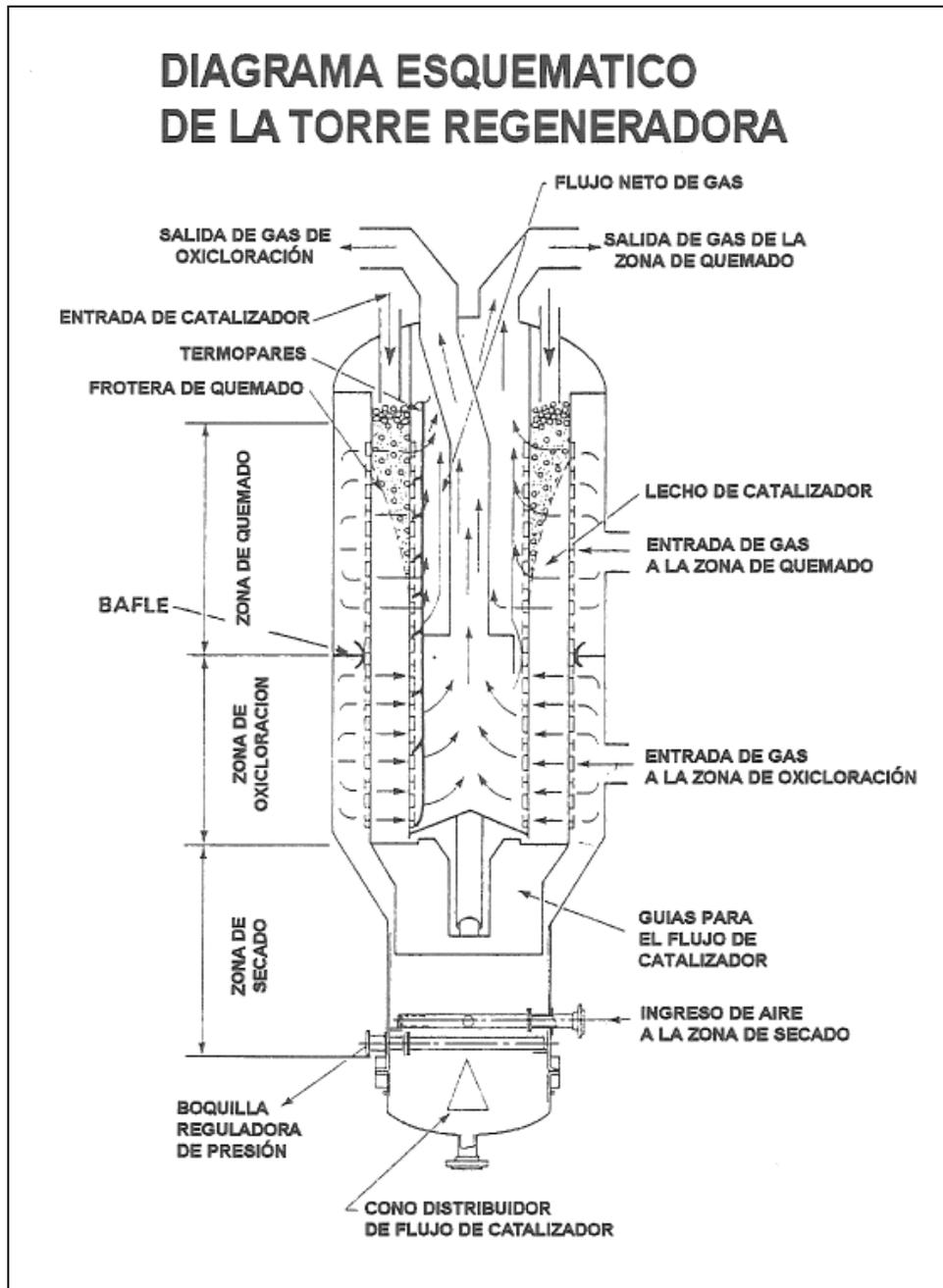


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la torre regeneradora (3)

El tipo de malla empleada se le conoce comúnmente como malla Johnson, y están elaboradas de fibras verticales de tal forma que permite el libre flujo de gas y presenta poca fricción con el catalizador para evitar la destrucción mecánica del mismo (9).

En la parte lateral de la torre se encuentra una boquilla por la que se alimenta el gas de regeneración, que tiene una concentración muy baja de oxígeno del orden del 1% mol, y se introduce a la torre regeneradora a 477°C, temperatura suficiente para que al entrar en contacto con el catalizador, se lleve a cabo el quemado de carbón (8).

El gas fluye de manera radial, atravesando la malla externa, el lecho de catalizador y finalmente la malla interna, saliendo por la sección central de la torre regeneradora, como se puede apreciar en la Figura 2.3.

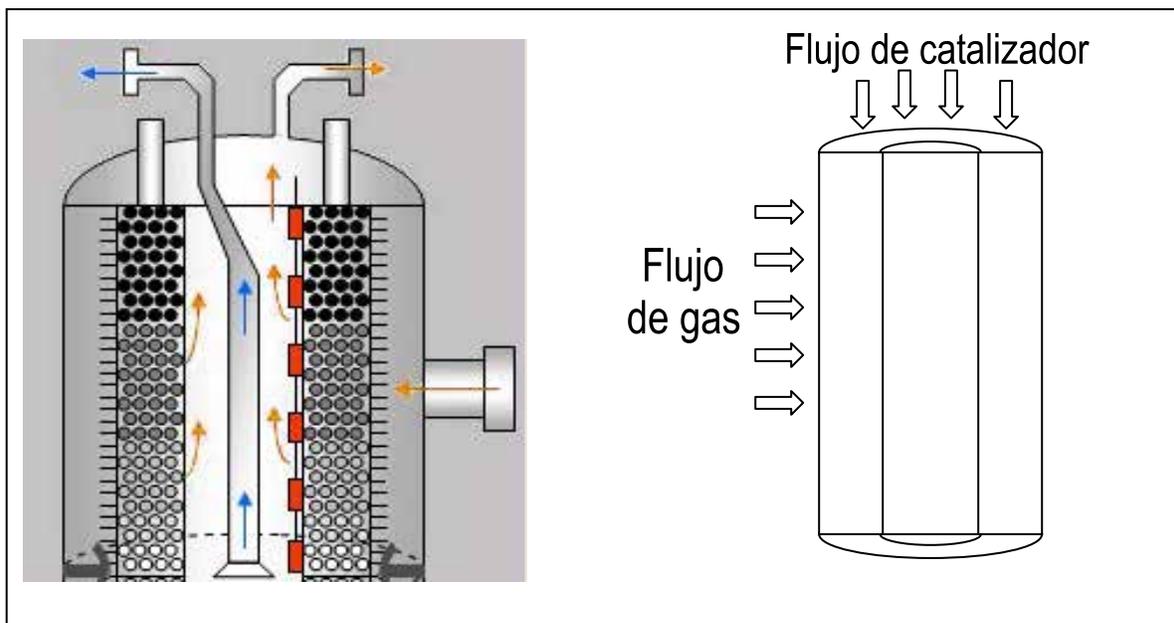


Figura 2.3. Flujos de catalizador y de gas a través de la torre regeneradora

El gas de regeneración sale por una de las boquillas de la parte superior de la torre regeneradora se alimenta a un conducto que lo guía hasta un cambiador de calor donde disminuye su temperatura, tras lo cual una parte del mismo se purga para evitar la acumulación excesiva de agua en el sistema. El circuito de gas de regeneración se muestra en la Figura 2.4.

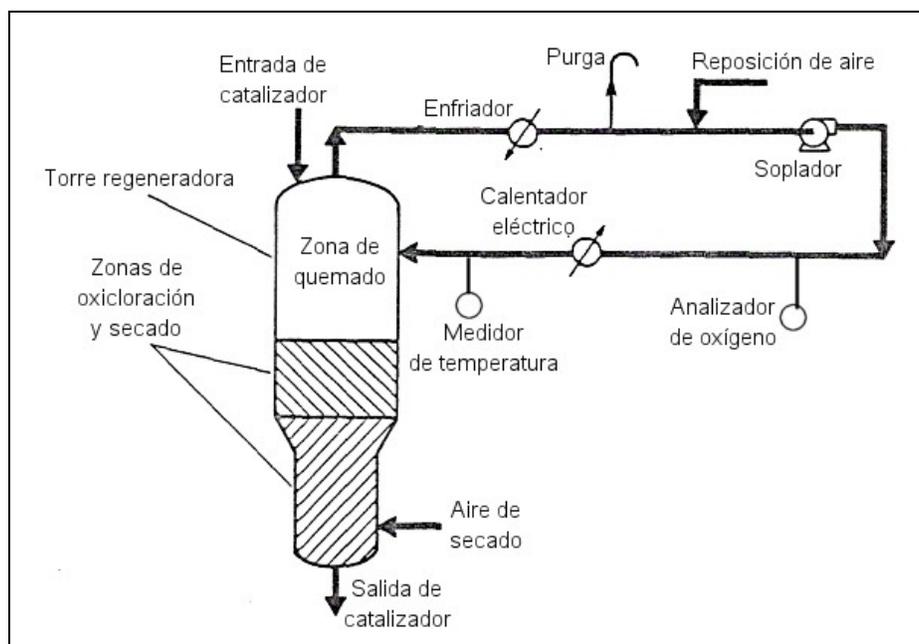


Figura 2.4: Circuito de gas de regeneración (5)

Al circuito de regeneración se incorpora una corriente de aire controlada, con el fin de proporcionar la cantidad de oxígeno precisa que se requiere para el quemado de carbón, el contenido de oxígeno se registra por un analizador que reporta este dato en tiempo real al sistema de control. Posteriormente, el gas pasa por un soplador que lo mantiene en movimiento de manera continua dentro del circuito de regeneración.

El gas que sale del soplador pasa por un calentador, generalmente eléctrico, que en coordinación con un medidor de temperatura y un sistema de control, aseguran que el gas sea alimentado a  $477^{\circ}\text{C}$ , temperatura suficiente recomendada para favorecer el quemado de carbón (9).

La reacción que ocurre del carbón presente en el catalizador con el oxígeno del gas de regeneración es altamente exotérmica, por lo que a medida que se incrementa la temperatura del catalizador, se presenta un gradiente de temperatura entre el catalizador y el gas de regeneración, situación que favorece la transferencia de calor del catalizador hacia el gas, predominantemente por el mecanismo de convección, lo cual genera un perfil de temperaturas en el gas que sale de la zona de quemado.

Es de suma importancia vigilar que la temperatura máxima registrada por los termopares no exceda los 649°C para evitar daños al equipo, en cuyo caso se activa una alarma en el control maestro para corregir esta situación (8).

El perfil de temperaturas en el centro de la malla se registra por una serie de termopares colocados en la parte interna de la malla interior, cada uno a diferentes alturas y comúnmente denominados como A,B,C, etc en forma descendente.

La temperatura registrada por cada termopar refleja de forma indirecta la cantidad de carbón que se está quemando a diferentes alturas dentro del regenerador, generando un perfil como el que se muestra en la Figura 2.5.

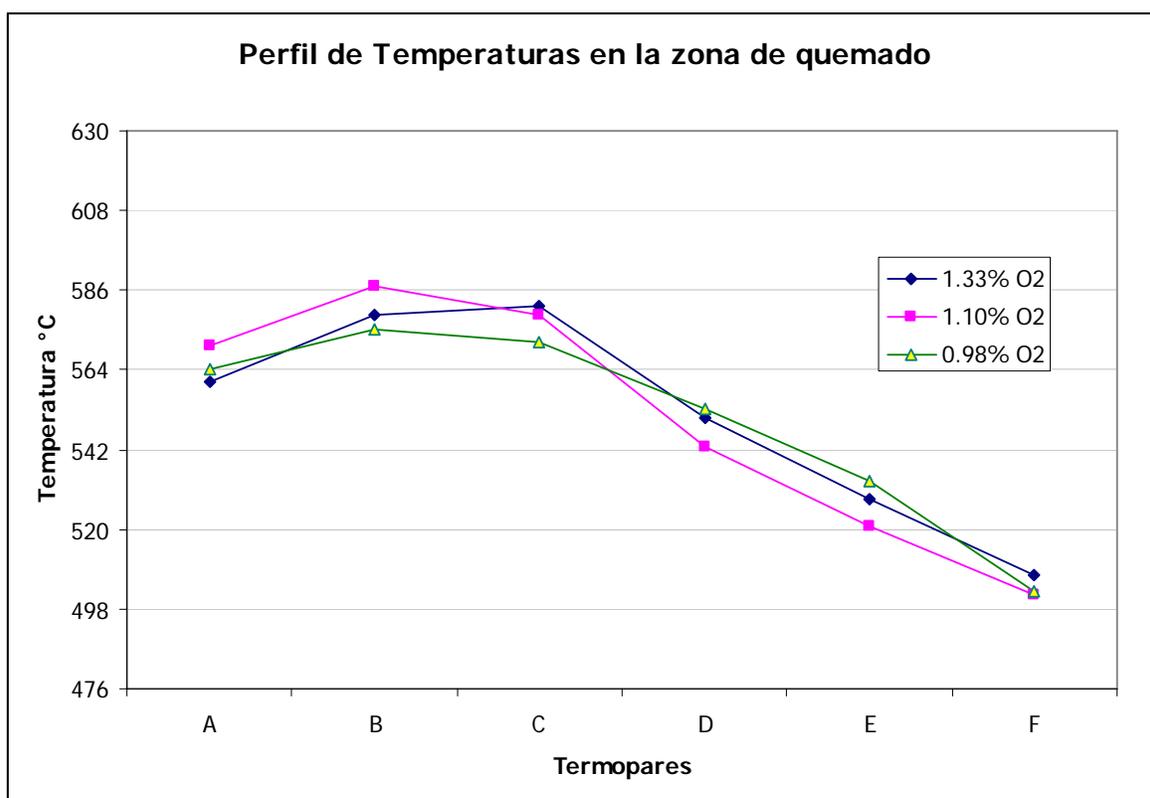


Figura 2.5: Perfil de temperaturas en la zona de quemado (8)

El perfil de temperaturas proporciona información acerca de cómo se lleva a cabo el quemado de carbón, mientras exista reacción entre el carbón y el oxígeno la temperatura será mayor a la temperatura a la que se alimenta el gas. Es común por tanto, que en los

primeros termopares se presente la temperatura máxima de este perfil, mientras que los termopares de la zona inferior suelen presentar temperaturas más cercanas a la temperatura de alimentación del gas. Se debe poner especial atención al perfil de quemado, pues la presencia de temperaturas elevadas en los termopares inferiores de la zona de regeneración es indicadora de la presencia de un contenido de carbón inusualmente alto en el catalizador a la salida de la zona de regeneración (8).

Si el catalizador que sale de la zona de regeneración tiene un contenido de carbón mayor a 0.2% en peso, puede ocasionar un incremento significativo, incluso peligroso en la zona de oxiclорación, por la elevada concentración de oxígeno que predomina en esa zona (9).

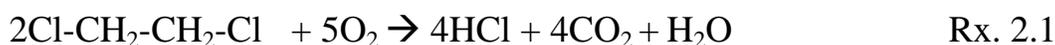
### ***Oxicloración:***

La sección de oxiclорación, al igual que la zona de quemado es una región anular comprendida entre dos mallas cilíndricas, situada por debajo de la zona de quemado.

En la etapa de oxiclорación el catalizador se mueve de forma descendente en pequeños lotes, manteniendo esencialmente lleno el espacio anular que existe entre las mallas cilíndricas. En consecuencia, el flujo de catalizador en la zona de oxiclорación será igual al flujo de catalizador de la zona de quemado.

El gas que fluye en esta zona tiene una concentración más elevada de oxígeno que la etapa anterior, siendo este del orden de 20% mol, por lo que debe aislarse de la zona de quemado de carbón para evitar el incremento descontrolado de la temperatura en la sección de regeneración. La separación entre estas zonas está dada por un baffle deflector, además de un diferencial de presión (9).

Al igual que en la zona de quemado, el gas fluye atravesando de forma radial la zona de oxiclорación saliendo por la parte central de la torre, donde un tubo lo separa del gas de la zona de quemado ya que ambos salen por la parte superior de la torre regeneradora. Al gas de la zona de oxiclорación se le inyecta de forma continua un compuesto clorado (generalmente dicloroetano) que se descompone de acuerdo a las reacciones 2.1 y 2.2:



Como puede observarse, ambas reacciones consumen oxígeno y generan agua, por lo que la cantidad de oxígeno suele encontrarse en exceso en la zona de oxiclación, respecto a la cantidad estequiométrica requerida por las reacciones descritas.

La zona de oxiclación tiene su propio circuito de gas y es prácticamente independiente del circuito de gas de la zona de quemado excepto por una pequeña corriente del mismo que tiene por objeto mantener el diferencial de presión entre estas zonas.

El gas que se alimenta a la zona de oxiclación tiene una temperatura cercana a 510°C y un contenido de oxígeno del orden de 18-20% mol. A este gas se incorpora una corriente de nitrógeno que sirve como gas de arrastre para la inyección del compuesto clorado (8).

Una vez que el gas de la zona de oxiclación atraviesa el lecho de catalizador, la mayor parte del mismo sale por el centro de la malla anular hacia un tubo que lo aísla del circuito de gas de regeneración, mientras que una pequeña fracción se evacua con el efluente de la zona de quemado.

El gas proveniente de la zona de oxiclación se evacúa de la torre regeneradora por una boquilla localizada en la parte superior de la misma, tras lo cual pasa por un soplador que mantiene en movimiento el gas y posteriormente por un calentador eléctrico, que acoplado con un medidor de temperatura y un sistema de control asegura que sea alimentado a la zona de oxiclación a la temperatura indicada de 510°C. En la Figura 2.6 se muestra un esquema del circuito de gas para la zona de oxiclación:

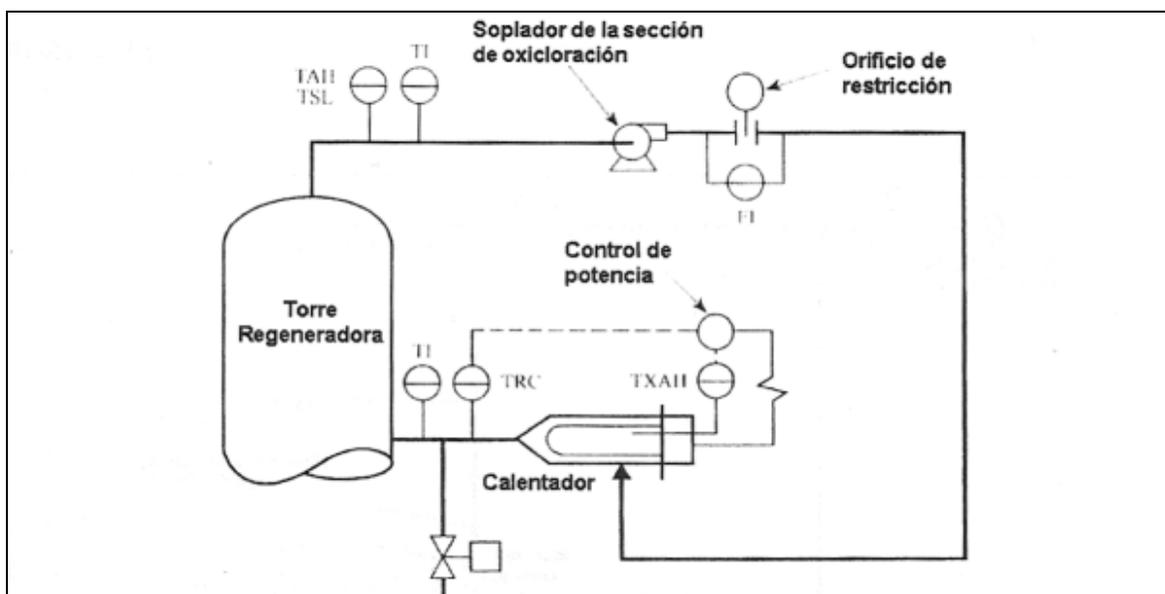


Figura 2.6: Circuito de gas de la zona de oxidación (8)

Debido a que las reacciones que ocurren en esta zona no generan cantidades apreciables de calor, como ocurre en la zona de quemado, la temperatura en esta zona debería permanecer prácticamente constante, sin embargo, la presencia de carbón residual que llega a quemarse gracias a la elevada concentración de oxígeno y temperatura que imperan en esta zona, puede elevar la temperatura rápidamente. Por esta razón, la sección de oxidación también cuenta con una serie de termopares que registran los posibles incrementos de temperatura en esta zona y activan una alarma si la temperatura del gas efluente de esta zona alcanza los 538°C, como medida de protección tanto al equipo como al catalizador (8).

Además de la temperatura, un parámetro importante a controlar en la zona de oxidación es la humedad, ya que tanto el hidrógeno presente en el coque, como la sustitución de grupos OH por Cl generan pequeñas cantidades de agua, que si no son evacuadas continuamente pueden acumularse y conducir a una oxidación deficiente, ya que como se verá posteriormente, la cantidad de cloro fijada en el catalizador depende tanto de la temperatura como de la relación molar  $H_2O / HCl$  presente en el gas de oxidación (9).

La inyección continua de dicloroetano para la zona de oxidación se muestra en la Figura 2.7.

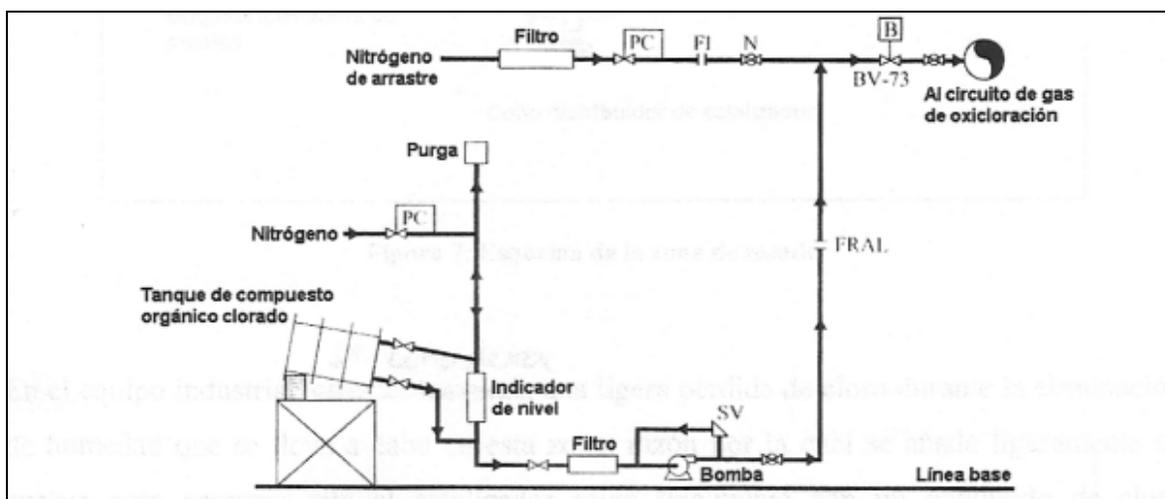


Figura 2.7: Sistema de inyección de compuesto clorado a la zona de oxidación (8)

### **Secado:**

La operación de secado tiene por objeto remover el agua que pudiera quedar en el catalizador tras las operaciones descritas. Su importancia radica en el hecho de que la humedad excesiva ocasiona pérdida de cloro en el catalizador. Adicionalmente, si el catalizador llega a la zona de reacción con humedad excesiva, esta puede acumularse en el gas de recirculación del proceso de reformación.

La operación de secado se lleva a cabo en una pequeña sección localizada debajo de la sección de oxidación, en la que aire precalentado, filtrado y secado se alimenta a 538°C y entra en contacto con el catalizador a través de un distribuidor localizado en la parte inferior de la zona de secado (8). Posteriormente, el aire fluye de la zona de secado hacia la zona de oxidación, para reponer parte del oxígeno consumido en esta zona, como se muestra en la Figura 2.8:

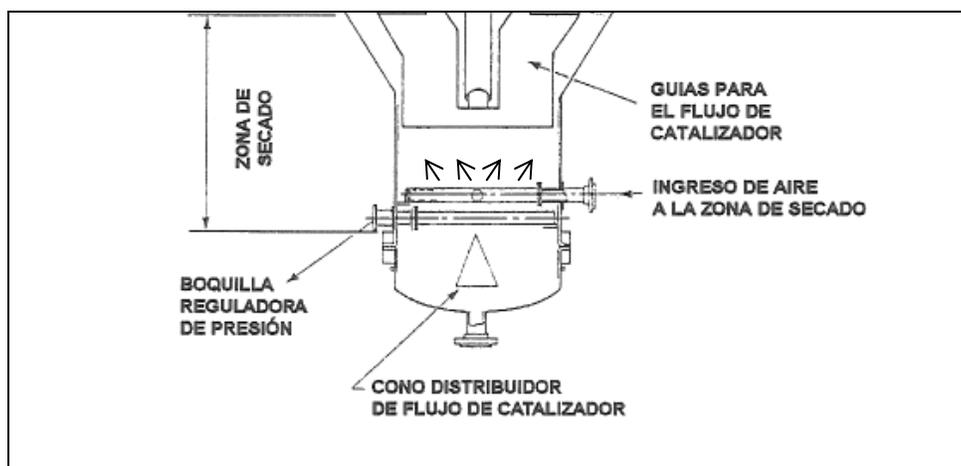


Figura 2.8: Esquema de la zona de secado (3)

En el equipo industrial, se considera una ligera pérdida de cloro durante la eliminación de humedad que se lleva a cabo en esta zona, razón por la cual se añade ligeramente en exceso para asegurar que el catalizador salga finalmente con un contenido de cloro suficiente para su buen desempeño.

### **Reducción:**

La etapa de reducción tiene como finalidad transformar los óxidos metálicos formados durante las etapas previas del proceso de regeneración, en metal con estado de oxidación 0, de modo que sea catalíticamente activo para las reacciones de reformación.

La zona de reducción se encuentra por lo general, localizada en la parte superior del primer reactor, por lo que se precisa transportar el catalizador efluente de la torre regeneradora hasta la zona de reducción.

Esta sección consta de un intercambiador en su parte central, en la que la mezcla de hidrocarburos e hidrógeno que se alimenta a la zona de reacción intercambia calor con la corriente de hidrógeno y el catalizador de la zona de reducción (5), como se muestra en la Figura 2.9.

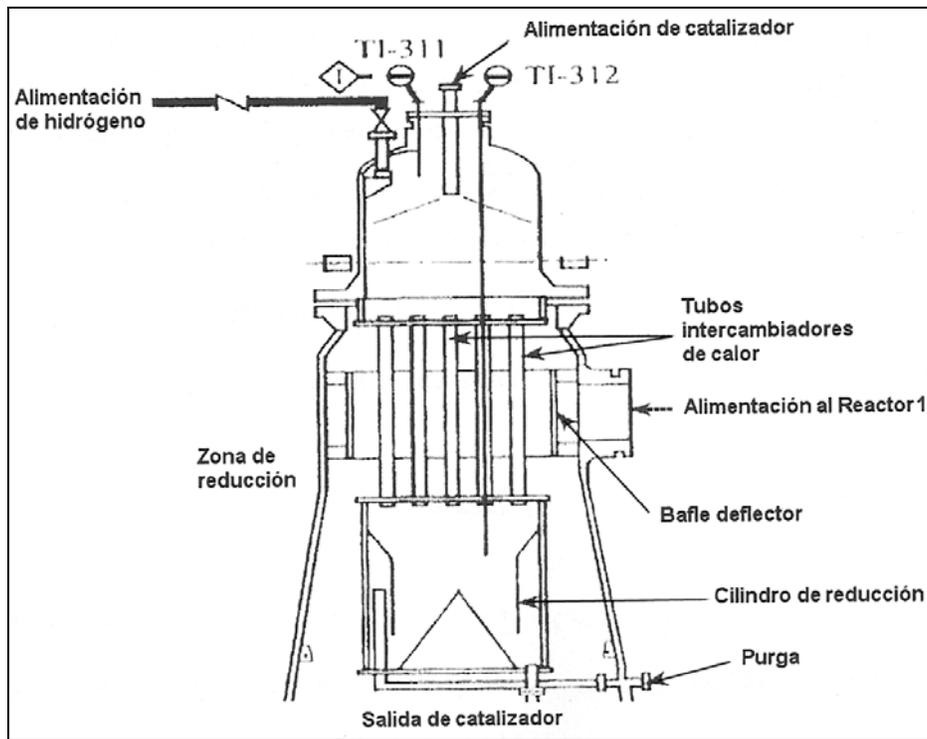


Figura 2.9: Diagrama de la zona de reducción (5)

El hidrógeno de alta pureza (9) es alimentado de forma continua a esta zona y posteriormente evacuado junto con la pequeña cantidad de agua que se forma como resultado de la transformación de óxidos metálicos en metal reducido.

## Capítulo III

### Modelado de la etapa de quemado de carbón:

La etapa de quemado de carbón modifica de manera substancial las propiedades del catalizador, pues es en esta etapa donde se presentan las temperaturas más altas de todo el ciclo reformación – regeneración. Como se explicará a continuación, la temperatura a la cual es expuesto el catalizador influye tanto en la variación del contenido de cloro del catalizador, como en la aglomeración del platino y el cambio de fase de la alúmina. Es por tanto, necesario modelar la etapa de quemado de carbón, para determinar cómo se modifica el estado del catalizador en función de la temperatura a la cual se lleva el quemado de carbón.

#### 3.1 Variación del contenido de cloro

La variación del contenido de cloro en el catalizador durante la etapa de quemado se debe principalmente a la presencia de altas temperaturas y a la presencia de agua. El agua proviene principalmente de la oxidación del hidrógeno presente en el coque depositado en el catalizador, y que constituye aproximadamente un 5% del peso total del coque (7).

Para entender cómo estos dos factores modifican el contenido de cloro, se dará una breve explicación del mecanismo de fijación – eliminación del cloro en el soporte (12).

#### Equilibrio Agua – Cloro

Para la reacción en equilibrio que se muestra en la Figura 3.1.

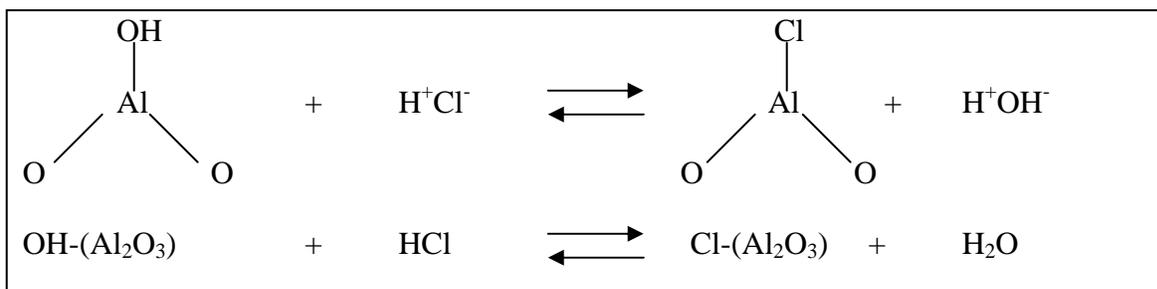


Figura 3.1: Equilibrio de la reacción agua-cloro

Se definen las fracciones:

$$[ \text{OH}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] = \frac{\text{Número de sitios OH}}{\text{Número de sitios totales}} \quad \text{Ec.3.1}$$

$$[ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] = \frac{\text{Número de sitios Cl}}{\text{Número de sitios totales}} \quad \text{Ec.3.2}$$

De forma tal que

$$[ \text{OH}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] + [ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] = 1 \quad \text{Ec. 3.3}$$

Podemos expresar el equilibrio de la reacción como:

$$K_{\text{eq}} = \frac{\text{Productos}}{\text{Reactivos}} \quad K = \frac{[ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] [ \text{H}_2\text{O} ]}{[ \text{OH}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] [ \text{HCl} ]} \quad \text{Ec.3.4}$$

Definimos la cantidad “R” como la relación molar agua/ácido clorhídrico en contacto con el catalizador:

$$R = \frac{[ \text{H}_2\text{O} ]}{[ \text{HCl} ]} \quad \text{Ec.3.5}$$

Despejamos el valor de [ OH-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ] de la ecuación 3.3 como:

$$[ \text{OH}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] = 1 - [ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] \quad \text{Ec.3.6}$$

De modo que substituyendo las ecuaciones 3.5 y 3.6 en 3.4, tenemos:

$$K = \frac{[ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ]}{1 - [ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ]} R \quad \text{Ec.3.7}$$

Despejando de la ecuación 3.7, tenemos que:

$$[ \text{Cl}-(\text{Al}_2\text{O}_3) ] = \frac{K / R}{1 + K / R} \quad \text{Ec.3.8}$$

Definimos la cantidad total de sitios por unidad de área superficial “L” de forma tal que:

$$\text{Cl}^{\text{eq}} = \frac{K * L / R}{1 + K / R} \quad \text{Ec.3.9}$$

La ecuación 3.9 aparece de forma recurrente en varias publicaciones (12, 15, 18, 19) y es resultado de trabajo experimental con varias muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y varios catalizadores de

platino soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , llegando a la conclusión de que la ecuación 3.9 es ampliamente aplicable para catalizadores de reformación monometálicos o bimetálicos, ya que sólo una pequeña fracción del área total del catalizador es ocupada por platino u otros metales (17). Otras consideraciones que vale la pena destacar para la posible aplicación de la ecuación 3.9 a catalizadores Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , consiste en que las reacciones de adsorción-desorción del ion cloruro en alúmina se llevan a cabo con rapidez, pudiendo considerar un estado de equilibrio en aproximadamente cuatro horas, tiempo comparable al tiempo de residencia del catalizador en la etapa de oxiclорación (19).

Las investigaciones demuestran sin embargo, que diferentes catalizadores y soportes sometidos a las mismas condiciones de oxiclорación presentan diferentes valores para la relación de equilibrio K, así como para la cantidad máxima de cloro retenido L.

Específicamente para catalizadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se tiene una ecuación para el cálculo de K en función de la temperatura (12):

$$\text{Log (K)} = -0.0364 + \frac{1814}{T+273.15} \quad \text{Ec.3.10}$$

Así como una correlación para el número total de sitios L:

$$L = 2.68 \times 10^{14} - 3.1 \times 10^{11} * (T) \quad (\text{sitios/cm}^2) \quad \text{Ec.3.11}$$

Debido a que los valores de K y L son función de la Temperatura, el contenido de iones cloruro por unidad de área superficial de catalizador en condiciones de equilibrio es función únicamente de la Temperatura y de la Relación molar agua/cloruro del gas en contacto con el catalizador.

Debido a que K y R son resultado de cocientes, ambos valores son adimensionales, y por ende, el valor de la concentración superficial de cloro tiene las mismas unidades que L, salvo que en lugar de sitios, se expresa como iones cloruro por unidad de área superficial, es decir átomos de cloro/ $\text{cm}^2$ .

Para obtener el contenido de cloro en unidades directamente medibles en el laboratorio, es necesario incorporar los factores de conversión:

$$\text{Cl}(\%w) = Sg \frac{K * L / R}{1 + K / R} \left( \frac{10000\text{cm}^2}{\text{m}^2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Cl}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \right) \left( \frac{35.453 \text{ gCl}}{1 \text{ mol Cl}} \right) (100\%) \quad \text{Ec 3.12}$$

En la ecuación 3.12, aparece el área superficial (Sg) expresada en m<sup>2</sup>/g, que son sus unidades más comunes. El área superficial del catalizador es un dato que se considera constante durante el modelado de la etapa de quemado de carbón, aunque en la realidad va disminuyendo paulatinamente conforme ocurren los ciclos de regeneración del catalizador.

El área superficial del catalizador es un valor que se puede determinar experimentalmente, por lo que la variación del contenido de cloro durante un ciclo de la etapa de quemado es función de la relación molar agua/cloro y la temperatura.

La temperatura en el catalizador no es medida directamente, por lo que se precisa modelar la sección de quemado para calcular los perfiles de temperatura que se forman tanto en dirección axial como en dirección radial.

Este modelo está incorporado en el simulador REGEUNAM<sup>®</sup>, el cual es capaz de predecir no sólo las temperaturas que se registran en los termopares, sino el perfil completo de temperaturas del sólido y del gas que se presentan en el interior de la sección de regeneración. También puede predecir acertadamente la variación del contenido de carbón en catalizador y contenido de oxígeno en el gas de quemado.

A continuación se muestra el modelo cinético de quemado de carbón que constituye la base del simulador REGEUNAM<sup>®</sup>.

### **Modelo empleado en el simulador REGEUNAM<sup>®</sup>**

Las ecuaciones empleadas corresponden a los balances de materia y energía de los dos componentes involucrados en la reacción química: carbón y oxígeno. Para cada componente se establecieron sus ecuaciones con los parámetros cinéticos correspondientes.

Los datos iniciales disponibles son la temperatura del gas, la temperatura del catalizador, la concentración de oxígeno, la concentración de carbón y el flujo de catalizador.

La reacción de quemado de carbón es:



Donde  $CH_X$  representa al coque, cuyo contenido es de aproximadamente 95% en peso de Carbón y 5% en peso de Hidrógeno, por lo que el valor de X es aproximadamente 0.63.

En lo sucesivo, se empleará el término  $C_c = 0.95 * (\% \text{ en peso de coque en catalizador})$  con efecto de efectuar los balances de materia en función de carbón y oxígeno.

En un elemento diferencial de volumen ( $dW$ ) ocurren simultáneamente el flujo de gas  $Q_g$  y el flujo de catalizador  $Q_c$ , como se muestra en la Figura 3.2

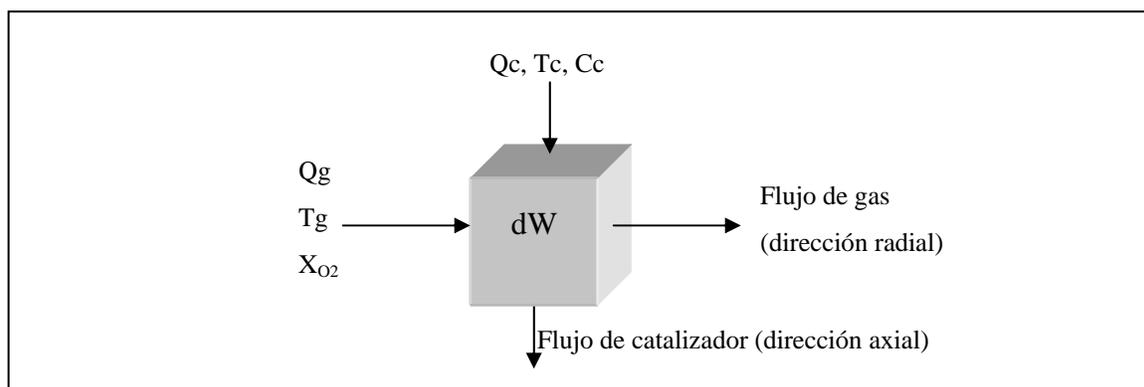


Figura 3.2: Balance diferencial de gas y sólido.

Se expresa el balance de energía para la fase gas como:

$$Q_g * C_{pg} * dT_g = U_g * (T_c - T_g) * dW \quad \text{Ec. 3.13}$$

En la que el lado izquierdo de la ecuación 3.13 representa el calor absorbido por el gas, mientras que el lado derecho representa el calor transferido por convección del sólido al gas, ya que la reacción de quemado de carbón ocurre en el sólido.

La ecuación 3.13 permite expresar el balance de energía para la fase gas:

$$\frac{dT_g}{dW} = \frac{U_g * (T_c - T_g)}{Q_g * C_{pg}} \quad \text{Ec. 3.14}$$

De acuerdo a la reacción, cada mol de Carbón necesita un mol de  $O_2$ . El carbón se quema en la fase sólida, con una rapidez de reacción que depende tanto de la concentración de carbón como de la concentración de oxígeno, de acuerdo a la expresión:

$$r = k * X_{O_2} * C_c \quad \text{Ec. 3.15}$$

En la que  $C_c$  representa el contenido de carbón (no de coque) en el catalizador y en la que el valor de  $k$  está dado por una expresión tipo Arrhenius:

$$k = A * \exp(-E / RT) \quad \text{Ec. 3.16}$$

En la que podemos simplificar el término  $E/R = E_a$ , con unidades de Temperatura [K]

$$Q_g \frac{dX_{O_2}}{dW} = - Q_c \frac{dC_c}{dW} \quad \text{Ec. 3.17}$$

En la expresión 3.17 el término de la izquierda representa la desaparición de oxígeno de la fase gas a medida que este atraviesa el elemento diferencial  $dW$ , mientras que el de la derecha representa la desaparición de carbón del catalizador.

Balance de materia del oxígeno:

$$\frac{dX_{O_2}}{dW} = - \frac{A * \exp(-E_a / T_c) * X_{O_2} * C_c}{Q_g} \quad \text{Ec. 3.18}$$

De manera análoga, se obtiene la expresión para el balance de materia del carbón:

$$\frac{dC_c}{dW} = - \frac{A * \exp(-E_a / T_c) * X_{O_2} * C_c}{Q_c} \quad \text{Ec. 3.19}$$

El calor generado por la reacción es transferido a la fase gas, además de incrementar la temperatura del catalizador para cada elemento diferencial  $dW$ , de acuerdo a la expresión:

$$Q_c * C_{pc} * dT_c = (r * (-\Delta H) - U_c * (T_c - T_g)) * dW \quad \text{Ec. 3.20}$$

Donde  $r$  es la rapidez de reacción, expresada por:

$$r = A \exp(-E_a / T_c) * C_c * X_{O_2} \quad \text{Ec. 3.21}$$

Lo que permite establecer el balance de energía para el sólido, como:

$$\frac{dT_c}{dW} = \frac{(-\Delta H) * A * \exp(-E_a / T_c) * C_c * X_{O_2} - U_c * (T_c - T_g)}{Q_c * C_{pc}} \quad \text{Ec. 3.22}$$

El desarrollo de REGEUNAM<sup>®</sup> se estableció considerando un modelo diferencial bidimensional; la dirección radial ( $j$ ) describe el comportamiento diferencial de la corriente

gaseosa, la dirección axial ( $i$ ) corresponde al comportamiento diferencial del catalizador. Se diseñó un modelo ( $i,j$ ) con valores máximos en  $i = 20$  y  $j = 80$ , como se muestra en la Figura 3.3:

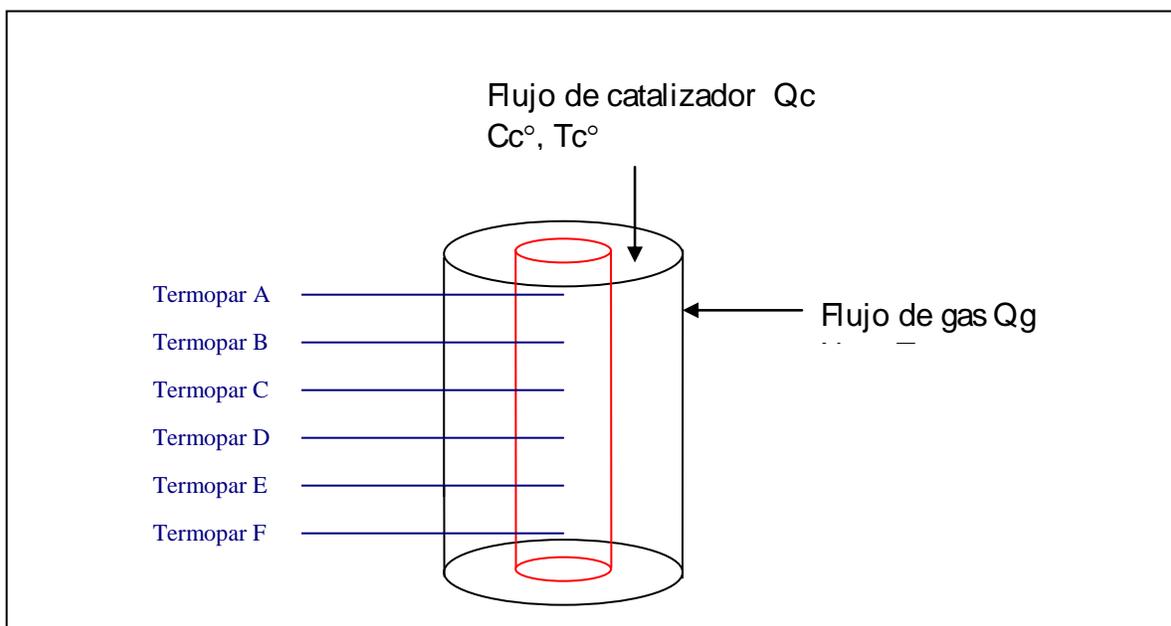


Figura 3.3: Esquema simplificado de la zona de quemado

El modelo considera en todo momento la existencia de una diferencia de temperatura entre el catalizador y el gas; que evoluciona paulatinamente conforme ocurre la operación de quemado de carbón.

La secuencia establecida en el cálculo de los valores diferenciales de  $C_c$ ,  $T_c$ ,  $X_{O_2}$ ,  $T_g$  emplea como punto de partida el balance de energía del oxígeno a partir de las condiciones iniciales conocidas:  $T_g^\circ$ ,  $T_c^\circ$ ,  $C_c^\circ$ ,  $X_{O_2}^\circ$ , y realizar el primer cálculo para obtener  $T_g$ . Posteriormente se emplea el balance de materia de oxígeno considerando el valor de  $T_g$  calculado, una vez conocidos los valores de  $T_g$  y  $X_{O_2}$  procede el cálculo de  $T_c$  empleando la ecuación de balance de energía en el sólido, para finalmente calcular  $C_c$  con el balance de materia de carbón. Este procedimiento se lleva a cabo integrando tanto en dirección radial, como en dirección axial.

El modelo propuesto considera que el agotamiento de carbón inicia en la parte anular exterior, es decir la reacción se realiza desde el primer contacto entre oxígeno y carbón a

las condiciones específicas de reacción, siendo la concentración de oxígeno en el gas lo suficientemente baja para mantener bajo control el proceso de quemado de carbón, ya que se trata de una reacción exotérmica autocatalítica (24).

En la parte inferior del reactor, la temperatura y concentración de oxígeno permanecen prácticamente constantes debido a la ausencia de reacción; la concentración de carbón (menor a 0.01%) no muestra ningún efecto cuantificable. Por tanto, las temperaturas registradas por los termopares E y F deben ser similares a la temperatura de entrada de la corriente de gas (8).

El simulador ha sido diseñado tomando en cuenta los siguientes datos de diseño del equipo:

- Altura y diámetros de las mallas cilíndricas que delimitan la sección de regeneración.
- Capacidad de catalizador que puede contener la sección de regeneración.
- Flujo de catalizador de diseño
- Número y posición de los termopares A - F

Adicionalmente, cuenta con los datos cinéticos de la reacción de quemado de coque y coeficientes de transferencia de calor,  $\Delta H$  de reacción y factores de conversión necesarios en las ecuaciones. Para reproducir el perfil de temperaturas, el simulador necesita los siguientes datos de operación:

- Flujo de catalizador (kg/h)
- Contenido de carbón (% peso) del catalizador a la entrada del regenerador
- Concentración de oxígeno del gas de regeneración (% mol)
- Temperatura de alimentación del gas de regeneración ( $^{\circ}\text{C}$ )

Estos datos se especifican en la pantalla principal del simulador, como se muestra en la Figura 3.4:

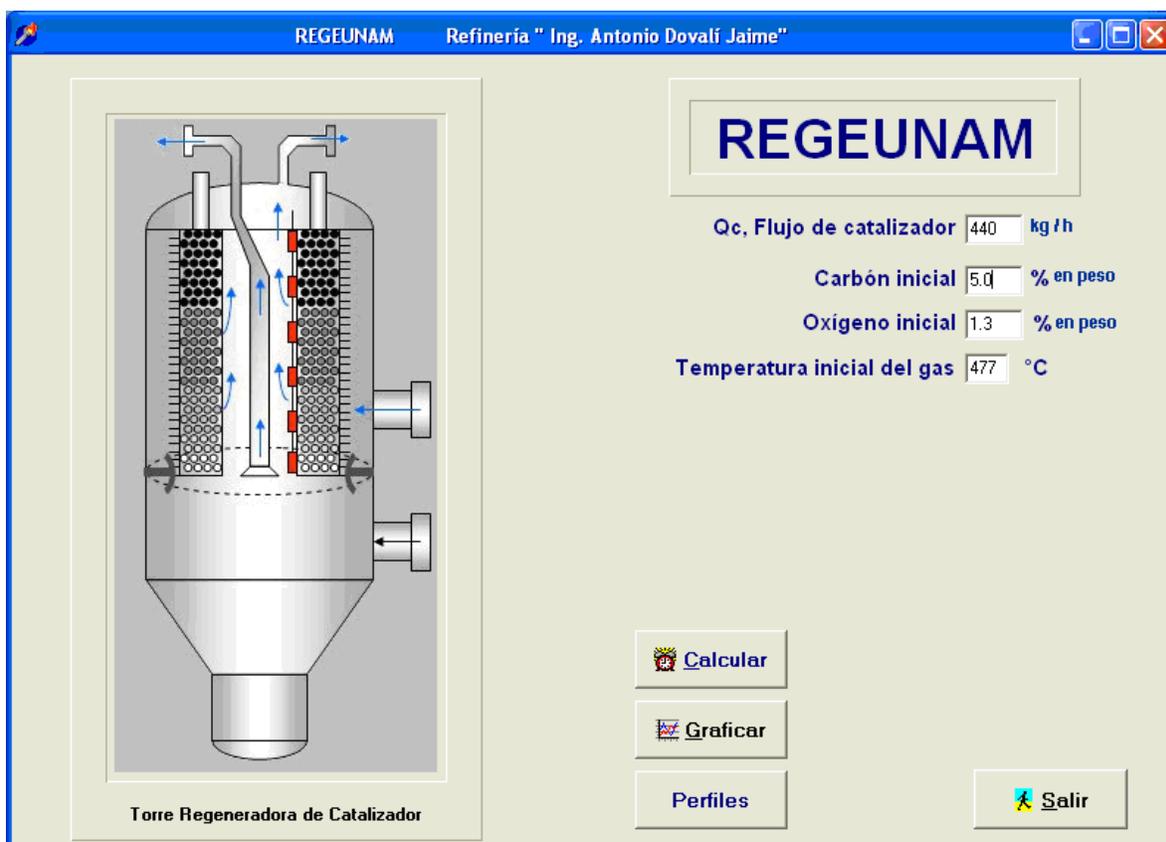


Figura 3.4: Pantalla principal del simulador REGEUNAM®

Con la información proporcionada, el simulador calcula lo siguiente:

- Perfil radial y axial del contenido de carbón en el catalizador
- Perfil radial y axial de la temperatura del catalizador, así como la temperatura máxima del mismo
- Perfil radial y axial del contenido de oxígeno del gas de regeneración, así como la temperatura máxima del mismo
- Perfil radial y axial de la temperatura del gas de regeneración
- Contenido de carbón en el catalizador que sale de la zona de regeneración

Cada uno de los perfiles descritos es una malla de 20 nodos que representan posiciones en la dirección radial y 80 nodos que representan posiciones en la dirección axial (vertical). En la Figura 3.6 se muestran los perfiles calculados con los datos de la Figura 3.4.

El simulador REGEUNAM<sup>®</sup>, debidamente validado, permite reproducir las temperaturas registradas en planta de los termopares A – F, así como la cantidad de carbón en el catalizador regenerado en función de las condiciones de operación reales de planta, como se muestra en la Figura 3.4, además de reproducir el contenido de carbón regenerado y el perfil de concentración de oxígeno que se muestran en la Figura 3.5.

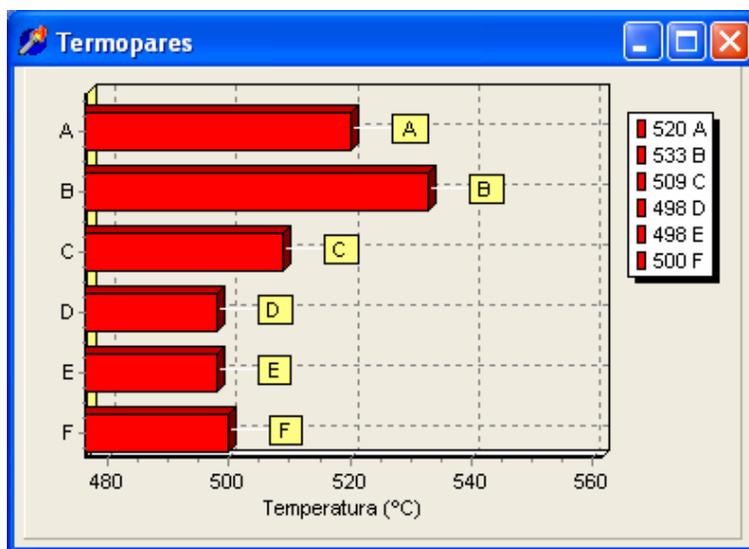


Figura 1.5 : Temperaturas de termopares calculadas por REGEUNAM<sup>®</sup>

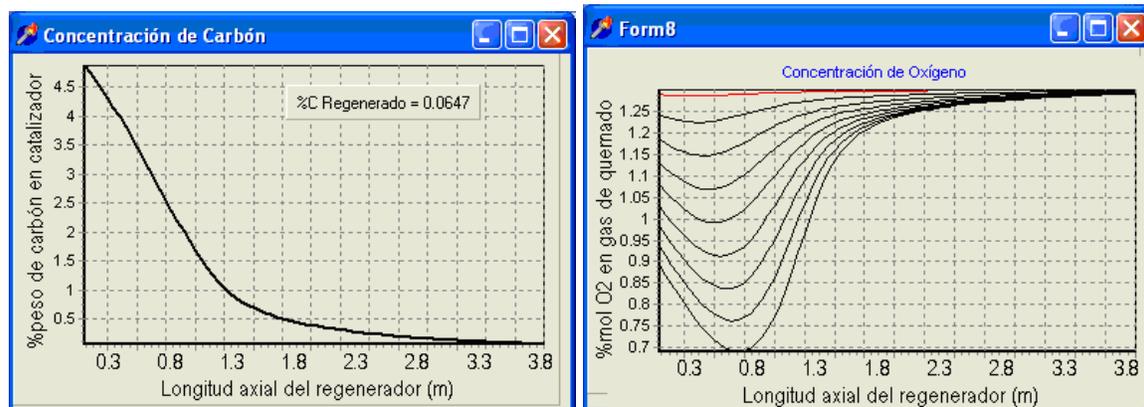


Figura 3.6: Perfiles de concentración de carbón y oxígeno en el regenerador

En la Figura 3.5 se muestra el perfil de temperaturas del gas de regeneración en el borde interno de la malla central. Este perfil es a partir del cual, con el dato de altura de los termopares, se calculan las temperaturas que aparecen en la Figura 3.5.

En la Figura 3.7 se muestra el perfil de temperatura que el simulador calcula para el catalizador, con base en el cual, se lleva a cabo el cálculo de la variación del contenido de cloro en el catalizador empleando las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12.

Claramente, en la dirección axial se cuenta con la temperatura que el simulador calcula para todos los puntos, sin embargo, en la dirección radial se tiene también todo un perfil de temperaturas. La aproximación que se propone en este caso es la evaluación de una temperatura promedio-radial del sólido, la cual se puede evaluar a partir de la  $T_{(i,j)}$  y de la distribución de catalizador en cada punto  $Qc_i$ , de acuerdo a la expresión:

$$\overline{T}_j^{cat} = \left( \sum_{i=1}^n Qc_i T_{(i,j)} \right) / n \quad \text{Ec 3.23}$$

De este modo, para cada punto de la malla en la dirección axial se tiene una temperatura media en la dirección radial con la que se determinan los valores de K y L de las ecuaciones 3.10 y 3.11. Una vez conocida la temperatura del sólido, con la relación molar agua/cloro y el dato de área superficial del catalizador se calcula el contenido de cloro en condiciones de equilibrio con la ecuación 3.12.

El área superficial puede ser medida directamente en el laboratorio, aunque en planta no se tiene una evaluación frecuente (como en el caso del contenido de carbón o de cloro) de este dato, se toma como aproximación la última evaluación que se haya hecho al catalizador, asumiendo que no disminuyó drásticamente durante el periodo.

La relación molar agua/cloro es en principio desconocida, ya que el agua generada por el quemado sale por medio de una purga del circuito de regeneración, arrastrando con ella el HCl que pierde el catalizador durante el proceso. Un valor aproximado de esta relación puede estimarse por medio del pH de los fluidos de purga o bien, suponerse a modo de que el cálculo conjunto de la sección de quemado y la de oxiclорación permitan reproducir

algún dato medido rutinariamente en planta, como el contenido de cloro en el catalizador regenerado.

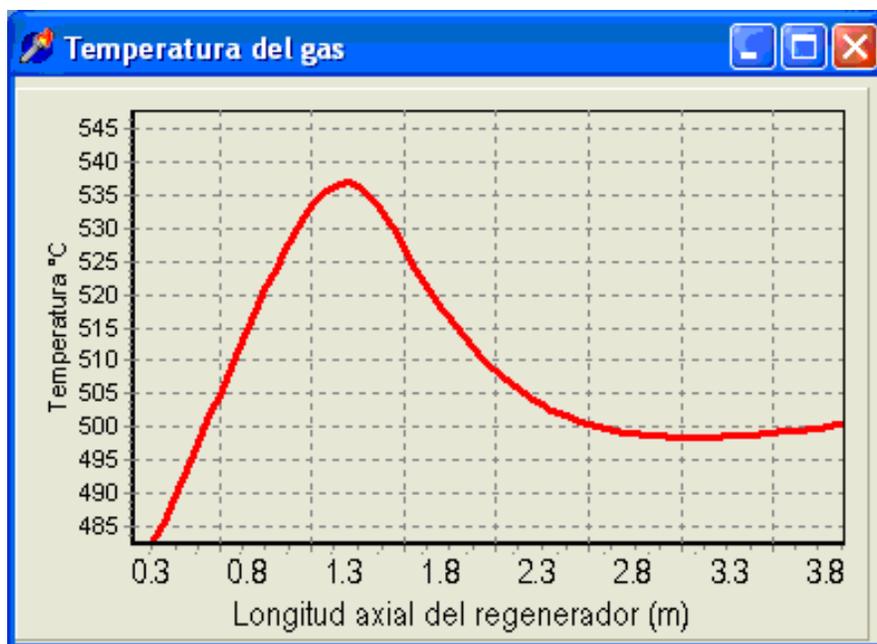


Figura 3.7: Perfil de temperatura en el centro de la malla interna del regenerador

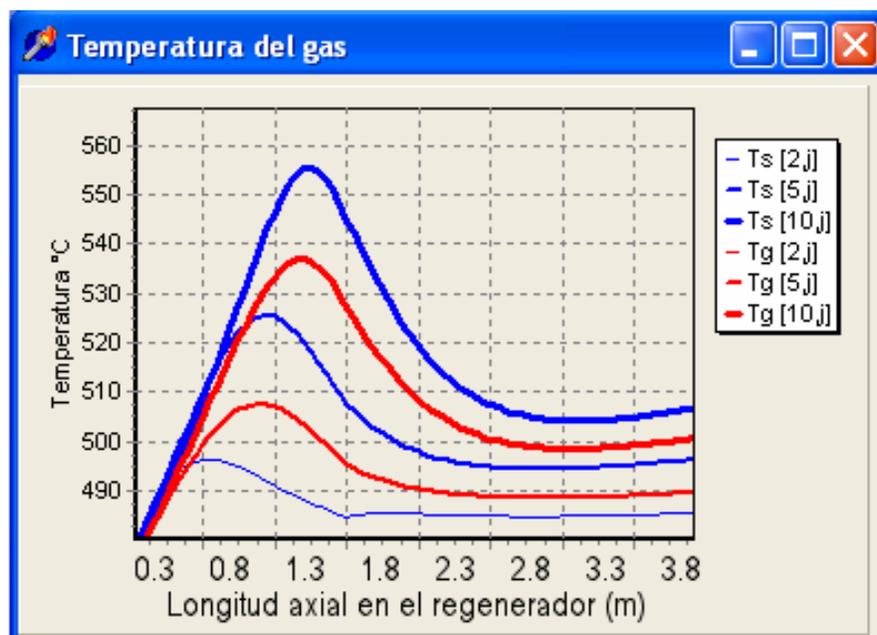


Figura 3.8: Perfil de temperatura del sólido y el gas

Como se puede observar, la temperatura del sólido es siempre superior a la del gas porque la reacción de quemado ocurre en el sólido.

El programa permite mostrar el perfil de temperaturas durante la etapa de quemado de la forma mostrada en la Figura 3.8, con el fin de exponer la existencia de posibles puntos en los que se incrementa súbitamente la temperatura del sólido y que podrían por lo tanto tener un impacto en las características del catalizador que pudieran afectar su desempeño durante la etapa de reformación de naftas.

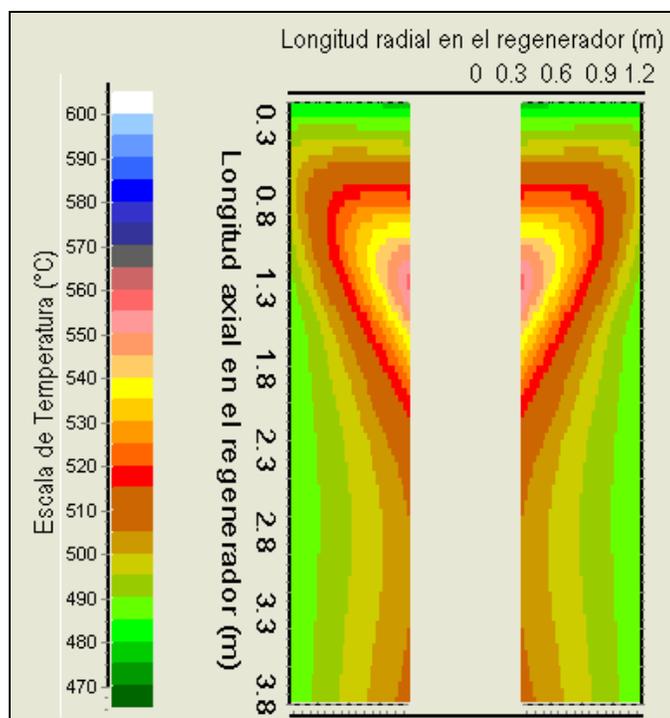


Figura 3.8: Perfil de temperaturas calculado para el catalizador

Es claro sin embargo, que al ir evaluando el contenido de cloro en los nodos verticales de la malla, este va disminuyendo, ya que esencialmente el valor de  $L$  disminuye con la temperatura. Cuando se llega a la temperatura máxima, se considera que el contenido de cloro no es directamente restablecido en esta etapa, porque el cloro perdido esencialmente sale del sistema como en su momento el agua producida por el quemado, de modo que el

catalizador no vuelve a estar en contacto con una corriente de cloro que restablezca lo que se alcanzó a perder en el punto de máxima temperatura. Dicho en otras palabras, se debe tener en cuenta la restricción siguiente:

Si  $T_j > T_{j-1}$ , evaluar la cantidad de cloro al equilibrio a la temperatura  $T_j$

Si  $T_j \leq T_{j-1}$ , el cloro evaluado para el paso  $j$  es igual al cloro evaluado en el paso  $j-1$ .

Con base en este algoritmo, se efectúa el cálculo del nivel de cloro con el que el catalizador sale de la zona de regeneración, como se muestra en la Figura 3.9:

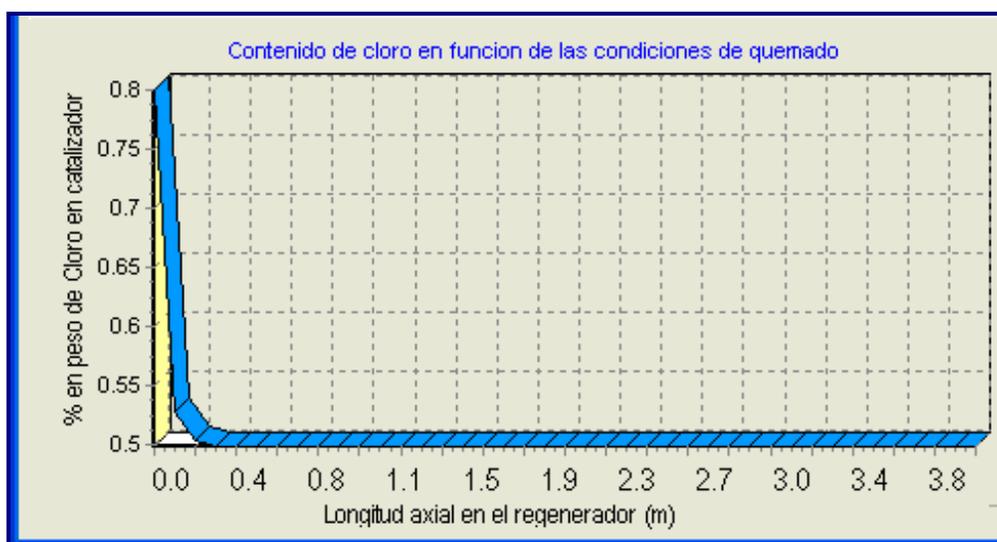


Figura 3.9: Resultado del cálculo del contenido de cloro

### 3.2 Aglomeración de platino

La aglomeración de platino puede entenderse de dos maneras:

- Como una disminución de área metálica
- Como crecimiento de cristales de platino.

Ambas definiciones están estrechamente ligadas, pero no son exactamente la misma ya que por un lado, no se presenta un tamaño específico de cristales de platino en el catalizador,

sino de una distribución en la que hay aglomerados desde unos cuantos átomos a cristales completos con superficies planas, esquinas y bordes; en cuyo caso generalmente se hace referencia al tamaño “promedio” de cristal, el cual puede tener diferentes valores dependiendo de la técnica experimental usada para efectuar la medición.

Por otro lado, el área metálica generalmente se asocia con la quimisorción de algún gas como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO o CO<sub>2</sub>, en cuyo caso se debe definir cuántos átomos de gas se adsorben por cada átomo de platino expuesto, valores que van comúnmente de 0.9 a 1.2 (7).

Sin embargo, las técnicas de quimisorción por sí solas generalmente no aportan información sobre la distribución de tamaños de cristal, (si esta es muy sesgada o muy abierta) sino que sólo permite estimar cuál podría ser el tamaño promedio del mismo, por lo que generalmente se complementan con otro tipo de técnicas, como la difracción de rayos X de pequeño ángulo (SAXS), análisis de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS) o resonancia magnético-nuclear (NMR), entre otras(22). Para ilustrar este punto, se muestra la Figura 3.10, en la que se ejemplifican cómo diferentes distribuciones de platino pueden presentar el mismo tamaño promedio de cristal:

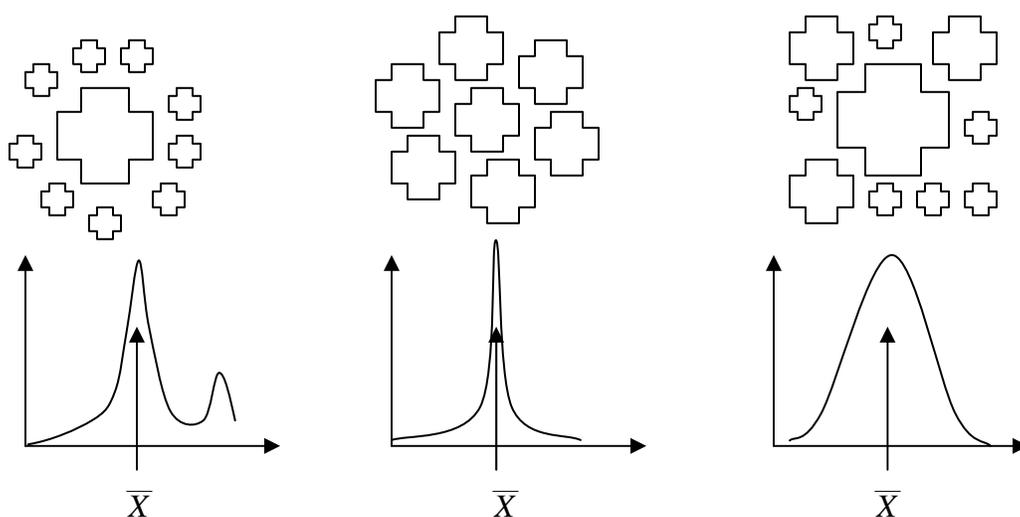


Figura 3.10 : Diferentes posibles distribuciones de tamaños de cristal con el mismo valor promedio

Por lo anterior, queda claro que existe una relación muy estrecha entre el área metálica y el tamaño promedio de los cristales de platino. Las técnicas de quimisorción de hidrógeno adsorbido en platino, indican que un átomo de hidrógeno ocupa  $1.2\text{nm}^2$  de área superficial (25), valor que puede emplearse para relacionar el tamaño del cristal con el área metálica asumiendo que se da un comportamiento similar entre el platino metálico y los pequeños cristales del mismo presentes en el catalizador.

Es claro sin embargo, que sea cual fuere la distribución de tamaños de cristal en el catalizador, esta va a cambiar cada vez que se aglomere o se redisperse; para fines prácticos, cada ciclo de regeneración del catalizador puede presentar una distribución diferente y por supuesto, diferente tamaño promedio y diferente nivel de dispersión, dependiendo de la edad del catalizador y de las condiciones a las que se lleve a cabo la regeneración (19).

En el intervalo de temperaturas de 200 a  $400^\circ\text{C}$ , los átomos de platino reaccionan con oxígeno para formar el anión  $\alpha\text{-(PtO}_2)_s^{2-}$ , que reacciona a su vez con cloro a temperaturas mayores a  $400^\circ\text{C}$  formando el anión  $(\text{PtO}_x\text{Cl}_y)_s^{2-}$ . Este anión tiene la capacidad de migrar en la superficie de la alúmina de forma similar a como migran los iones cloruro, ocasionando con ello tanto el fenómeno de aglomeración como el de redispersión (20).

Si el anión  $(\text{PtO}_x\text{Cl}_y)_s^{2-}$  se pone en contacto con hidrógeno a  $500^\circ\text{C}$ , forma cristales de platino finamente dispersos, mientras que si ocurre su descomposición térmica en presencia de oxígeno a temperaturas mayores a  $600^\circ\text{C}$ , se liberan partículas de platino que forman cristales de mayor tamaño vía nucleación (21). De este modo, ambos fenómenos ocurren durante el proceso de regeneración de catalizador: mientras ocurre el quemado de carbón, la temperatura en el sólido puede sobrepasar los  $600^\circ\text{C}$  ocasionando la descomposición térmica del anión  $(\text{PtO}_x\text{Cl}_y)_s^{2-}$  y por lo tanto aglomerando el platino del catalizador. Durante la etapa de oxiclación, se favorece la formación del anión  $(\text{PtO}_x\text{Cl}_y)_s^{2-}$  por la presencia de cloro y oxígeno en esta zona, y al no existir un calentamiento súbito como en la zona de quemado, el catalizador que sale de la zona de oxiclación pasa a la zona de reducción para que al ponerse en contacto con hidrógeno a  $500^\circ\text{C}$  se produzca la redispersión de platino. Estos fenómenos se ilustran en la Figura 3.11.

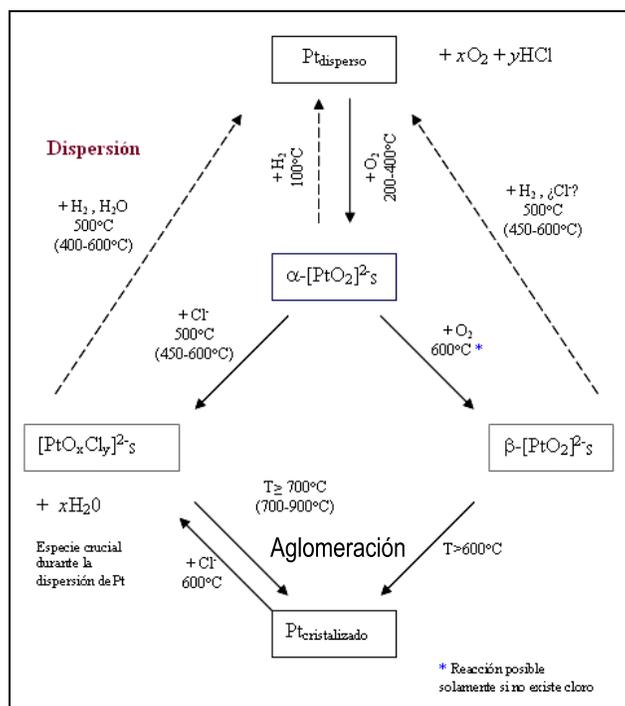


Figura 3.11: Especies que participan en el fenómeno de aglomeración-redispersión

### Modelo cinético de aglomeración – redispersión de platino

Monzon, Garetto y Borgna (25) estudiaron el fenómeno de aglomeración – redispersión de catalizadores  $Pt/Al_2O_3$  a diferentes temperaturas y variando las condiciones de concentración de oxígeno y ácido clorhídrico, en busca de reproducir las condiciones industriales del proceso de oxiclорación. Ellos determinaron la fracción accesible de platino por el método de la doble isoterma de adsorción de hidrógeno. En este método, se tiene una isoterma generada sometiendo al catalizador a una corriente de hidrógeno a 773 K durante 2 horas, la cual refleja primeramente la cantidad total de gas adsorbida por el catalizador.

Posteriormente, tras una hora de evacuación a temperatura ambiente pudieron determinar la fracción de hidrógeno débilmente adsorbido (25).

La diferencia entre el hidrógeno total adsorbido y el hidrógeno débilmente adsorbido se denomina hidrógeno fuertemente adsorbido y se relaciona directamente con los átomos de

platino accesibles en la superficie, considerando que cada átomo de hidrógeno se adsorbe sobre un átomo de platino accesible en la superficie.

El resultado de sus investigaciones da origen a un modelo cinético que permite predecir el estado del catalizador tanto si se somete a condiciones que favorezcan su aglomeración, como a condiciones que favorezcan su redispersión.

En el modelo cinético desarrollado se define una cantidad de átomos accesibles en la superficie, divididos entre el número total de átomos de platino presentes en el catalizador como, a la que llamaremos dispersión y que será representada por la letra D.

$$D = \frac{\text{átomos de platino accesibles en la superficie}}{\text{átomos de platino presentes en el catalizador}} \quad \text{Ec 3.24}$$

Esta cantidad es una fracción adimensional con un valor máximo de 1, en lo sucesivo y para efecto de concordancia con muchas fuentes de información citadas, se hablará de la dispersión en un sentido porcentual.

Cabe destacar, que para un catalizador nuevo, varias fuentes citan el máximo de dispersión en valores cercanos al 65%, es decir, el 65% de los átomos de platino totales presentes en el catalizador está accesible en la superficie, mientras que la diferencia al 100% permanece inaccesible como parte de la subcapas de las que se componen los microcristales de platino.

Para que el modelo pueda considerar simultáneamente la aglomeración y la redispersión de platino, debe contar con dos términos, los cuales se ilustran en la Figura 3.12

El catalizador de reformación, por lo general nunca va a estar totalmente disperso o totalmente aglomerado, razón que justifica la aplicación de un modelo que conjugue ambos términos de manera simultánea, ya que de acuerdo a las reacciones de oxidación-reducción en la superficie del sólido, la aglomeración (también llamada sinterización) y la redispersión de platino no son fenómenos totalmente aislados (25), sino que a menudo se presentan de manera simultánea a las condiciones que se emplean a escala industrial.

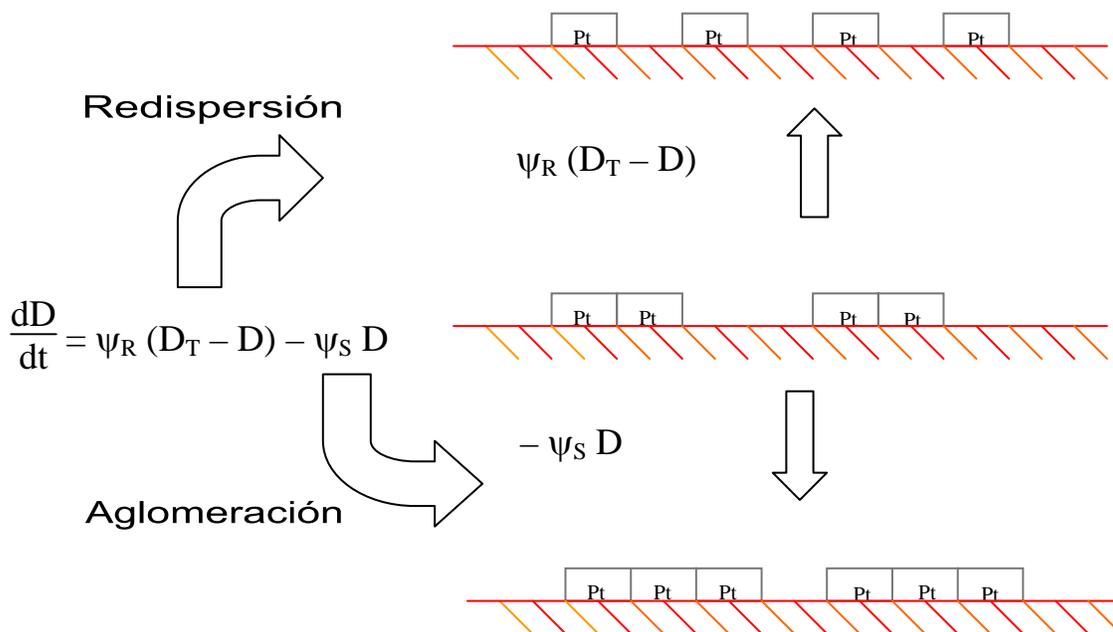


Figura 3.12: Modelo de Aglomeración - Redispersión

La variación de la dispersión en función del tiempo puede expresarse como:

$$\frac{dD}{dt} = \psi_R (D_T - D) - \psi_S D \quad \text{Ec 3.25}$$

Donde  $\psi_R$  es la función cinética de redispersión, mientras que el término  $\psi_S$  es la función cinética de aglomeración,  $D$  es la dispersión del platino y  $D_T$  es la dispersión total que puede alcanzar el catalizador (25).

Tratándose de un fenómeno reversible, se puede apreciar también que mientras se cumpla que  $\psi_R (D_T - D) > \psi_S D$ , la variación es positiva y el platino se redispersa. Por el contrario, si  $\psi_S D > \psi_R (D_T - D)$  la variación es negativa y el platino se aglomera. De este modo, la misma ecuación permite predecir el comportamiento durante la etapa de aglomeración (durante el quemado de carbón) y durante la etapa de redispersión (oxiclорación).

A continuación, se procederá a la integración de este modelo con respecto al tiempo, con el fin de determinar cuáles serán los parámetros que se deben ajustar para reproducir los datos experimentales y el valor de los mismos.

La ecuación 3.25 puede reescribirse agrupando los términos que multiplican a  $D$  como:

$$\frac{dD}{dt} = -(\psi_R + \psi_S) D + \psi_R D_T \quad \text{Ec. 3.26}$$

La Ec. 3.26 claramente tiene la forma de una ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden con coeficientes constantes de la forma:

$$y' = -P(x)y + Q(x) \quad \text{Ec. 3.27}$$

Aplicando las correspondientes equivalencias:

$x = t$	$y = D$	$y' = \frac{dD}{dt}$
$P(x) = (\psi_R + \psi_S)$		$Q(x) = \psi_R D_T$

La solución de la Ec. 3.26 requiere proponer un factor integrante como:

$$\mu = e^{\int P(x)dx} \quad \text{Ec. 3.28}$$

Resolviendo la integral de acuerdo a la equivalencia de P(x):

$$\int P(x)dx = \int (\psi_R + \psi_S)dt = (\psi_R + \psi_S) t \quad \text{Ec. 3.29}$$

Por lo que el factor integrante queda como:

$$\mu = \exp((\psi_R + \psi_S) t) \quad \text{Ec. 3.30}$$

Como ecuación diferencial ordinaria lineal de coeficientes constantes, su solución general está dada por la expresión:

$$y = \frac{1}{\mu} \int \mu Q(x)dx \quad \text{Ec. 3.31}$$

Que equivale a la expresión:

$$D = \exp(-(\psi_R + \psi_S) t) \int (\exp((\psi_R + \psi_S) t))(\psi_R D_T)dt \quad \text{Ec. 3.32}$$

En esta expresión, el término dentro de la integral corresponde a:

$$\int (\exp((\psi_R + \psi_S) t))(\psi_R D_T)dt = \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} \exp((\psi_R + \psi_S) t) + C \quad \text{Ec. 3.33}$$

Substituyendo la ecuación 3.33 en 3.32, se llega a la expresión:

$$D = \exp(-(\psi_R + \psi_S) t) \left( \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} \exp((\psi_R + \psi_S) t) + C \right) \quad \text{Ec.3.34}$$

Expresión en la que la constante de integración “C” puede evaluarse con la condición inicial, a tiempo = 0,  $D = D_0$ , donde claramente todos los términos exponenciales equivalen a uno en la expresión 3.34, quedando solamente:

$$D_0 = \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} + C \quad \text{Ec. 3.35}$$

Despejando de la ecuación 3.35:

$$C = D_0 - \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} \quad \text{Ec. 3.36}$$

Substituyendo la expresión 3.36 en la 3.34:

$$D = \exp(-(\psi_R + \psi_S) t) \left( \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} \exp((\psi_R + \psi_S) t) + D_0 - \frac{\psi_R D_T}{\psi_R + \psi_S} \right) \quad \text{Ec.3.37}$$

Que se transforma en la expresión:

$$D = D_T \left( \frac{\psi_R}{\psi_R + \psi_S} \right) + \left( D_0 - D_T \left( \frac{\psi_R}{\psi_R + \psi_S} \right) \right) \exp(-(\psi_R + \psi_S) t) \quad \text{Ec 3.38}$$

La ecuación 3.38 es la ecuación fundamental del proceso de aglomeración-redispersión, y es la misma que hallaron Monzón y colaboradores (25). El desarrollo que se presenta a continuación, tiene por objeto explicar como a partir de datos experimentales, pueden evaluarse las funciones  $\psi_R$  y  $\psi_S$ .

Se define la dispersión relativa como

$$D_r = \frac{D}{D_0} \quad \text{Ec 3.39}$$

Donde  $D_0$  es la dispersión del catalizador al inicio del proceso de regeneración.

De este modo, puede rearrreglarse la ecuación 3.38 en términos de la dispersión relativa, para obtener la siguiente expresión:

$$D_r = \frac{D_T}{D_0} \left( \frac{\psi_R}{\psi_R + \psi_S} \right) + \left( 1 - \frac{D_T}{D_0} \left( \frac{\psi_R}{\psi_R + \psi_S} \right) \right) \exp(-(\psi_R + \psi_S) t) \quad \text{Ec 3.40}$$

En esta expresión, se observa que el término de la derecha está multiplicado por un término exponencial que decrece a medida que avanza el tiempo. Para tiempos muy grandes, éste término se anula, quedando solamente:

$$D_{r_\infty} = \frac{D_T}{D_0} \left( \frac{\psi_R}{\psi_R + \psi_S} \right) \quad \text{Ec 3.41}$$

Donde  $D_{r_\infty}$  es la dispersión relativa del catalizador cuando ya no puede aglomerarse más a las condiciones de temperatura y oxígeno a las que está sometido. Esta dispersión corresponde a la “dispersión residual” ( $D_{rr}$ ) y el cual toman como base Monzón y colaboradores. para proponer el presente modelo cinético.

El valor de dispersión residual es el que se obtiene después de someter al catalizador a temperatura constante durante varias horas, como se muestra en la Figura 3.13 y en virtud que  $D_T$  y  $D_0$  son valores conocidos, puede evaluarse el valor del cociente  $\psi_R / (\psi_R + \psi_S)$ .

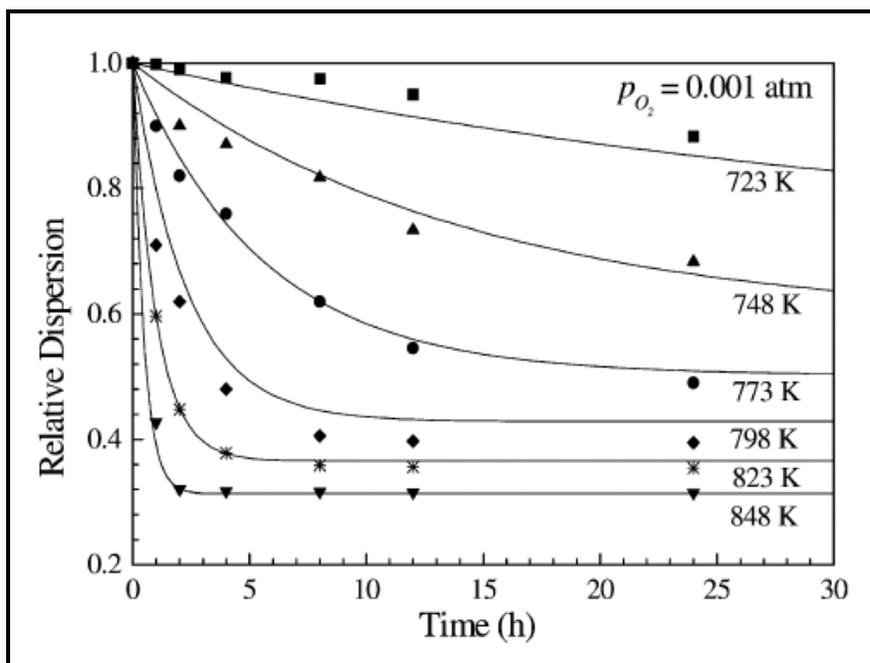


Figura 3.13: Influencia de la temperatura en la rapidez de aglomeración (25)

Substituyendo la ecuación 3.41 en 3.40 y aplicando logaritmo, se obtiene la ecuación:

$$\ln \left( \frac{D_r - D_{r\infty}}{1 - D_{r\infty}} \right) = - (\psi_R + \psi_S) t \quad \text{Ec 3.42}$$

Donde la variable independiente es el tiempo, la dependiente es una transformación de  $D_r$  con valores conocidos y la pendiente de la recta es el término:

$$M = - (\psi_R + \psi_S) \quad \text{Ec. 3.43}$$

Tras ajustar la pendiente de la recta de la expresión 3.42, puede conocerse el valor de  $\psi_R$  despejando de la ecuación 3.41

$$\psi_R = \frac{D_{r\infty} D_0 M}{D_T} \quad \text{Ec 3.44}$$

Obteniendo finalmente el valor de  $\psi_S$ :

$$\psi_S = \psi_R - M \quad \text{Ec. 3.45}$$

Los valores de  $\psi_R$  y  $\psi_S$  son funciones de aglomeración y redispersión, que pueden expresarse como ecuación de Arrhenius, de acuerdo al siguiente desarrollo:

Dado que se pueden calcular los valores de  $\psi_R$  y  $\psi_S$  para cada valor de temperatura, puede efectuarse un ajuste para cada una con ecuaciones de tipo lineal:

$$\ln (\psi_R) = m_1 * (1/T) + b_1 \quad \text{Ec 3.46}$$

$$\ln (\psi_S) = m_2 * (1/T) + b_2 \quad \text{Ec 3.47}$$

Las pendientes de las rectas  $m_1$  y  $m_2$  se relacionan con las energías de activación por medio de las expresiones:

$$m_1 = - \frac{E_R}{R} \quad \text{Ec 3.48}$$

$$m_2 = - \frac{E_R}{R} \quad \text{Ec 3.49}$$

Como se puede observar en las siguientes gráficas, las funciones  $\psi_R$  y  $\psi_S$  presentan aproximadamente la misma pendiente para dos casos en los que lo único que varió fue la

presión parcial de oxígeno, indicando que una alta presión parcial de oxígeno (del orden de 1 atm) hace que disminuyan considerablemente las rapidezces relativas de aglomeración y redispersión, como se muestra en la Figura 3.14. Por supuesto, esta presión parcial de O<sub>2</sub> no se presenta en condiciones reales de operación de planta.

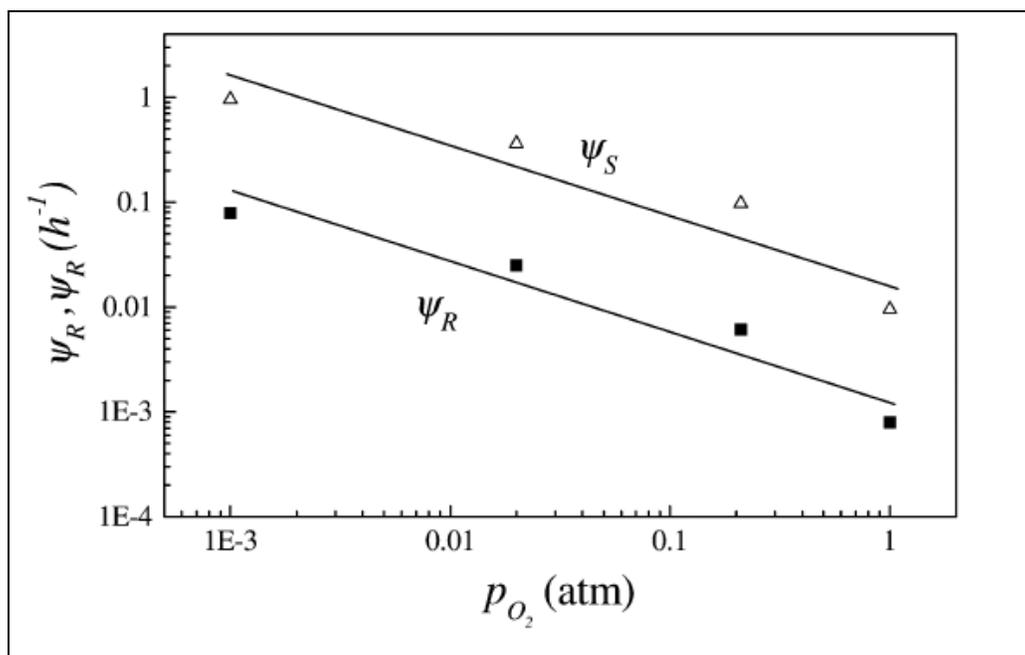


Figura 3.14: Influencia de la presión parcial de oxígeno en  $\psi_R$  y  $\psi_S$  (25)

Claramente, la escala logarítmica pone en evidencia que tanto  $\psi_R$  como  $\psi_S$  pueden relacionarse con la presión parcial de oxígeno por medio de expresiones de tipo logarítmico:

$$b_1 = \ln(kr) + \alpha \ln(P[O_2]) \quad \text{Ec. 3.50}$$

$$b_2 = \ln(ks) + \beta \ln(P[O_2]) \quad \text{Ec 3.51}$$

Pudiendo finalmente expresar las funciones  $\psi_R$  y  $\psi_S$  como ecuación de Arrhenius:

$$\psi_R = kr P[O_2]^\alpha \exp(-E_r / T) \quad \text{Ec 3.52}$$

$$\psi_S = ks P[O_2]^\beta \exp(-E_s / T) \quad \text{Ec 3.53}$$

Expresiones que permiten conocer el comportamiento de la dispersión durante la etapa de aglomeración para cualquier presión parcial de oxígeno y cualquier temperatura dentro del rango de validación de los experimentos originales (25), los cuales afortunadamente cubren el rango que estas variables tienen durante la operación a nivel industrial.

Lo valioso del modelo recae en que aunque fue desarrollado a partir de una serie de experimentos isotérmicos, tiene la capacidad de predecir el cambio en la dispersión de platino a diferentes temperaturas, razón por la cual se le empleó en este trabajo para calcular el cambio de dispersión durante el quemado que se muestra en la Figura 3.15.

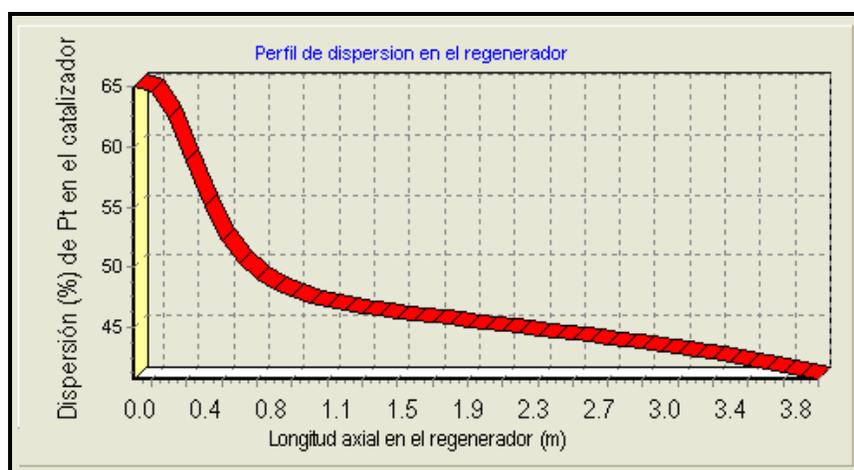


Figura 3.15: Perfil de dispersión en el regenerador durante la etapa de quemado

## Capítulo IV

### Modelado de la sección de oxiclорación:

Las reacciones que se llevan a cabo durante la etapa de oxiclорación tienen por objeto restituir la función ácida y la dispersión de la función metálica del catalizador. Como se explicó en el capítulo anterior, la etapa de quemado de carbón afecta sensiblemente ambas funciones, por presentarse altas temperaturas que ocasionan pérdida de cloro y aglomeración del platino.

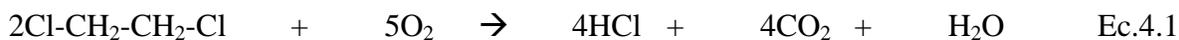
#### 4.1 Restitución del contenido de cloro

La restitución del contenido de cloro se lleva a cabo en la etapa de oxiclорación por medio de la inyección de un compuesto orgánico clorado. Entre los más comunes podemos citar:

- Dicloroetano                       $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$
- Dicloropropano                       $\text{Cl-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$
- Cloroformo                       $\text{CHCl}_3$
- Tetracloruro de carbono               $\text{CCl}_4$

Todos estos compuestos son susceptibles de oxidarse rápidamente en presencia de oxígeno a temperaturas del orden de  $500^\circ\text{C}$ , como las que se manejan en la etapa de oxiclорación.

A continuación se ilustra la reacción de oxidación del dicloroetano:



El ácido clorhídrico gaseoso producido substituye preferentemente a ciertos tipos de grupos OH de la alúmina, modificando la distribución de sitios Lewis y favoreciendo la aparición de sitios Brönsted, como se muestra en la Figura 4.1.

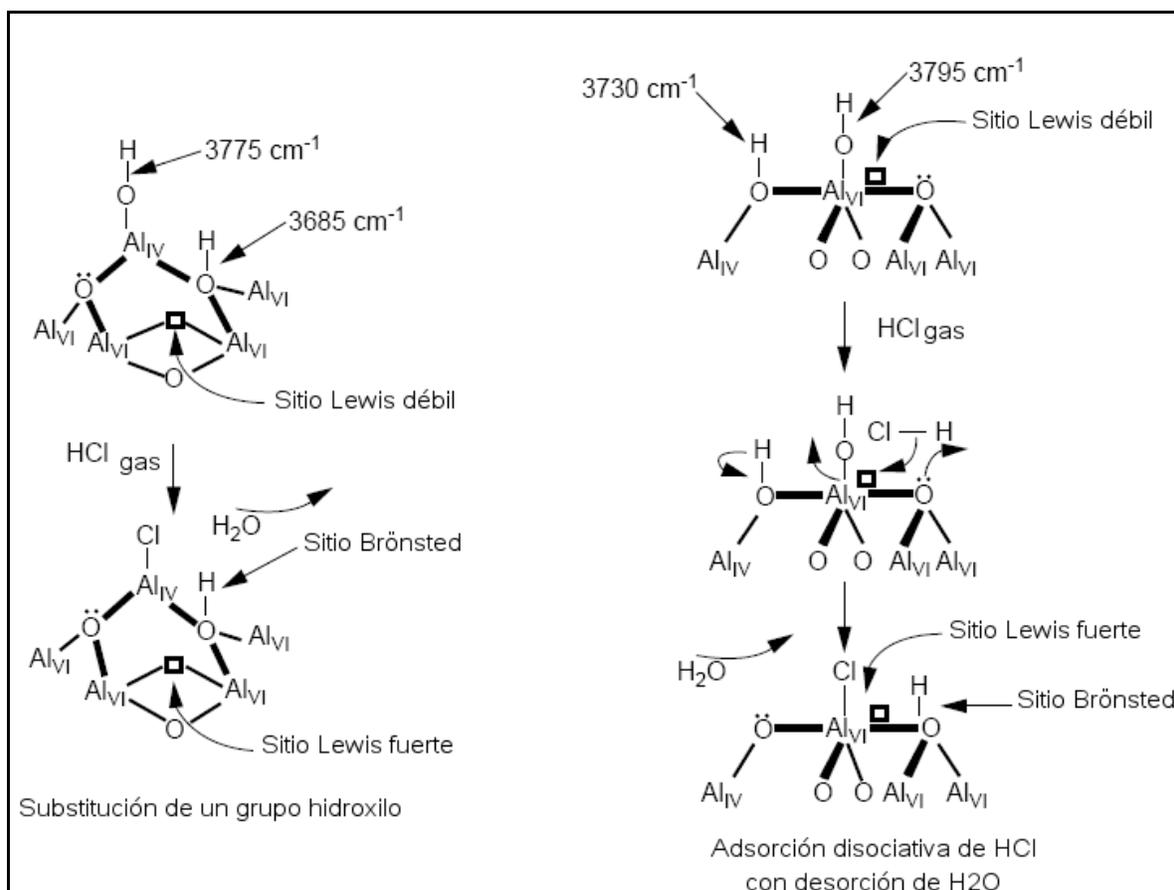


Figura 4.1: Posibles mecanismos de adsorción de Cl en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14)

Guillaume y colaboradores (14) llevaron a cabo un estudio detallado combinando las técnicas de adsorción de Trimetil-fosfina (TMP) en combinación con espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnético-nuclear (NMR) para determinar como afecta la sustitución de grupos OH por cloro a la distribución de sitios ácidos en la alúmina.

Estos autores encontraron que de entre los varios tipos de grupos OH presentes en la alúmina, sólo dos de ellos son susceptibles de ser sustituidos por iones cloruro.

El espectro de la alúmina presenta cuatro bandas de absorción característica: 3685, 3730, 3775 y 3795 cm<sup>-1</sup>, dos de las cuales desaparecen en las muestras puestas en contacto con HCl, indicando que el ion cloruro tiende a sustituir preferentemente los iones OH con bandas de absorción características en el espectro de infrarrojo a 3775 cm<sup>-1</sup> y 3795cm<sup>-1</sup>, como se puede apreciar en la Figura 4.2.

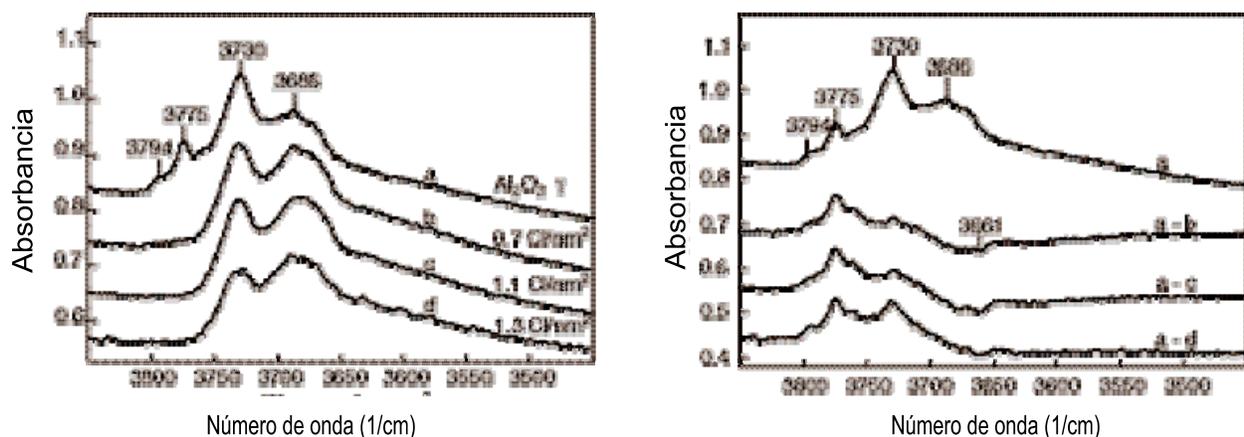


Figura 4.2: Espectro de infrarrojo para alúmina con diferentes contenidos de cloro (14)

La sustitución de los grupos OH mencionados por iones cloruro promueve la proliferación de sitios ácidos Lewis fuertes, a expensas de la desaparición de sitios ácidos Lewis débiles, por lo que el número de sitios Lewis totales prácticamente no se ve afectado.

Esta sustitución también favorece un incremento en el total de sitios Brønsted observados, ello como consecuencia del efecto inductivo que tiene el cloro al atraer la densidad electrónica y debilitar el enlace O-H de los grupos adyacentes, como se muestra en la Figura 4.1 y en los resultados mostrados en la Figura 4.3:

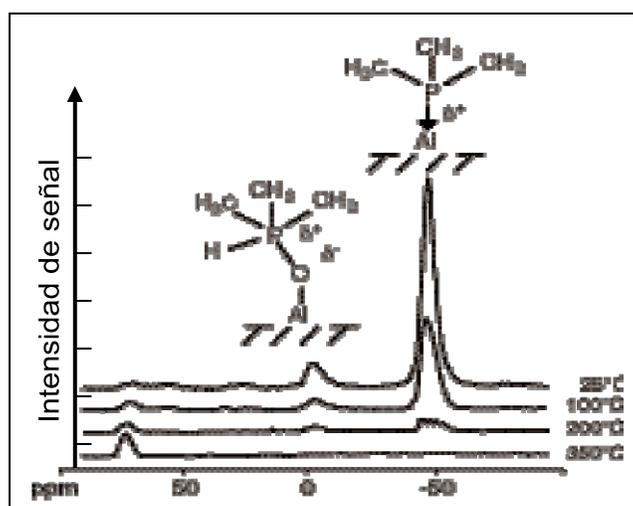


Figura 4.3: Espectro de RMN para adsorción de Trimetilfosfina (14)

Sin embargo, no puede ocurrir la substitución total de grupos OH por Cl, sino sólo aquellos que presentan máximos de absorbancia en  $3775\text{ cm}^{-1}$  y  $3795\text{ cm}^{-1}$ , siendo estos representados por el número “L” que aparece en las ecuaciones 3.11 y 3.12.

Cabe destacar en este punto que el valor de “L” disminuye a medida que se incrementa la temperatura como resultado de la eliminación de moléculas de agua de la superficie de la alúmina.

Una vez conocido el valor de “L” se puede construir la gráfica de la cantidad de cloro presente en el catalizador al equilibrio en función de la temperatura y de la relación molar  $\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$  para varias temperaturas de operación de la zona de oxiclорación que se muestra en la Figura 4.4. Como puede observarse, para valores muy grandes de  $(1/R)$ , la concentración superficial de cloro al equilibrio permanece prácticamente invariante para el intervalo de temperaturas mostrado en la Figura 4.4, lo cual claramente indica que la fijación de cloro está limitada por la condición de equilibrio, por lo que aún agregando un exceso de HCl, este ya no se va a fijar en la alúmina, a menos que se disminuya la temperatura. Lo anterior indica que para que se tenga una adecuada restitución del contenido de cloro durante la etapa de oxiclорación, se ve favorecida por temperaturas cercanas a  $500^\circ\text{C}$ , y valores de R de alrededor de 20. A medida que la temperatura se incrementa a  $550^\circ\text{C}$  o más, el nivel de cloro que puede fijarse en el catalizador en condiciones de equilibrio va disminuyendo hasta el punto en el que no se restablece la acidez necesaria para las reacciones de reformación (18). Es por lo tanto deseable, para la adecuada fijación de cloro en el catalizador, que no se registren temperaturas cercanas o mayores a  $550^\circ\text{C}$  durante la etapa de oxiclорación, situación que puede llegar a presentarse en el caso de que pequeñas cantidades de carbón estén presentes en el catalizador al ingresar a esta etapa, como resultado de una operación deficiente de quemado de carbón (8). En consecuencia, es necesario que la etapa de quemado de carbón y de oxiclорación sean consideradas de forma conjunta para determinar el estado final del catalizador en función del estado con el que llega al regenerador y de las condiciones de operación del equipo.

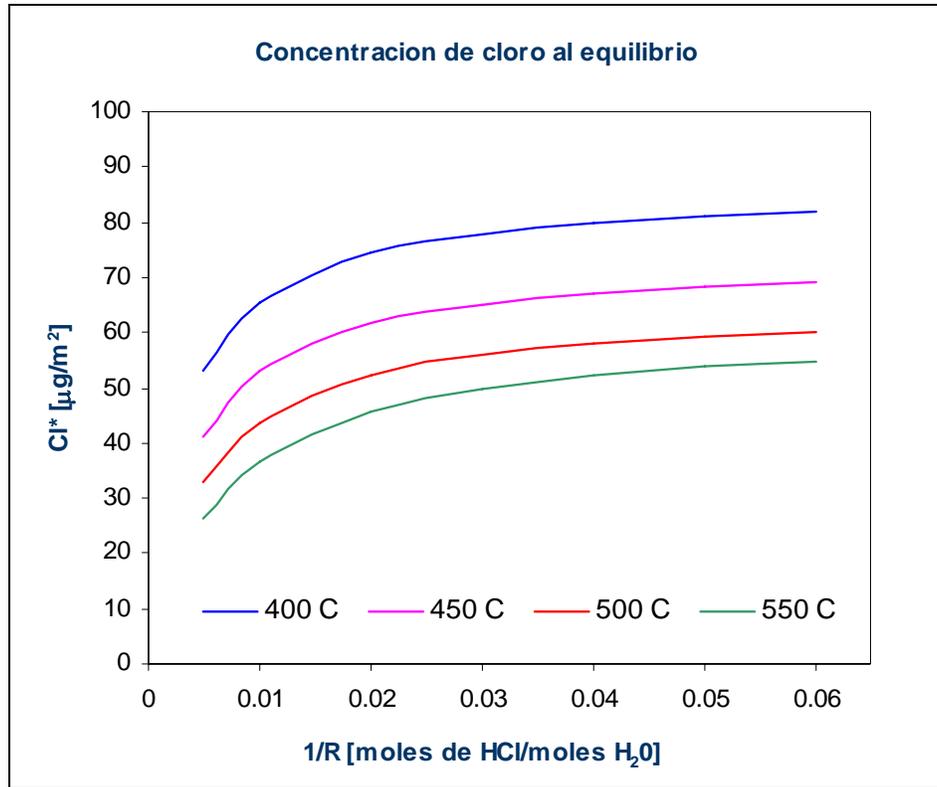


Figura 4.4: Contenido de cloro calculado al equilibrio par diferentes temperaturas.

Para las condiciones del proceso, la sustitución de grupos OH por iones cloruro alcanza los valores calculados al equilibrio, por lo que no dependen del tiempo de residencia del catalizador. El cambio de entalpía para la substitución es relativamente pequeño (14) e indica una reacción ligeramente exotérmica ( $\Delta H = -16$  kJ/mol). Siendo la cantidad de cloro del orden de 1% en peso en el catalizador, puede considerarse que la fijación de cloro prácticamente no eleva la temperatura del catalizador, por lo que este proceso se considera isotérmico.

Con las consideraciones anteriormente mencionadas, pueden establecerse balances de materia para modelar la fijación de cloro en la etapa de oxiclорación en base al diagrama del equipo que se muestra en la Figura 4.5.

### Balance de materia en la sección de oxícloración

En el siguiente diagrama se muestra como la corriente de catalizador libre de carbón ( $Q_1$ ), proveniente de la sección de quemado de carbón entra en contacto con una corriente gaseosa ( $Q_3$ ) con cierta composición de cloro, agua, oxígeno y a cierta temperatura. Siendo las variables del proceso en la fase gas, la concentración de cloro ( $X_{Cl}^{Q_3}$ ), concentración de oxígeno ( $X_{O_2}^{Q_3}$ ), la relación molar agua-cloro ( $R$ ) y temperatura ( $T_{Q_3}$ ). Para la fase sólida las variables del proceso son flujo de catalizador ( $Q_1$ ), concentración inicial de cloro en el catalizador al inicio del proceso de oxícloración ( $X_{Cl}^{0_{Q_1}}$ ) y tiempo de residencia del catalizador ( $\theta$ ).

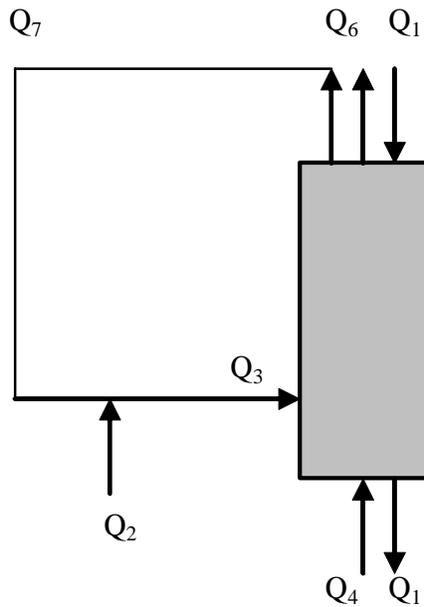


Figura 4.5: Esquema simplificado de la etapa de oxícloración

Donde:

- $Q_1$  Alimentación de catalizador [kg/h]
- $Q_2$  Alimentación de gas cloro/nitrógeno [ $m^3/h$ ]
- $Q_3$  Alimentación de gas a la sección de oxícloración [ $m^3/h$ ]
- $Q_4$  Alimentación de oxígeno (aire seco) [ $m^3/h$ ]
- $Q_6$  Gas de purga [ $m^3/h$ ]

$Q_7$  Flujo de gas de recirculación [ $m^3/h$ ]

Como fuente de reposición cloro se alimenta una mezcla dicloroetano (DCE) - nitrógeno ( $Q_2$ ) donde el nitrógeno actúa únicamente como un agente de arrastre. El flujo de reposición de cloro se estima en función del flujo de catalizador ( $Q_1$ ), la concentración inicial de cloro en el catalizador ( $X_{Cl}^{Q1}$ ), constantes de equilibrio (K y L), relación molar agua-cloro (R) y la temperatura ( $T_{Q3}$ ). Antes de alcanzar el régimen permanente es necesario alimentar DCE hasta lograr una presión parcial de cloro ( $0.001 < P_{HCl} < 0.02$  atm) en la corriente de recirculación ( $Q_7$ ) que permita las condiciones necesarias para la existencia de las reacciones de oxícloración.

Como fuente de oxígeno se alimenta continuamente aire seco ( $Q_4$ ), la concentración de oxígeno en la alimentación ( $X_{O_2}^{Q3}$ ) es controlada y el flujo de reposición de oxígeno ( $Q_4$ ) debe asegurar una presión parcial de oxígeno en el intervalo 0.18 a 0.21 atm (8).

Es de interés para el proceso de oscilación el conocer la cantidad mínima de compuesto clorado (comúnmente dicloroetano) que es necesario agregar para asegurar la restitución del nivel de acidez del catalizador, por lo que se plantean los balances de materia en las fases gas y sólido que se muestran a continuación:

Balance de materia general:

$$Q_3 + Q_4 = Q_7 + Q_6 \quad \text{Ec. 4.3}$$

Balance de materia para el oxígeno en la corriente de gas:

$$Q_3 X_{O_2}^{Q3} + Q_4 X_{O_2}^{Q4} = Q_7 X_{O_2}^{Q7} + Q_6 X_{O_2}^{Q6} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Balance de materia para el cloro en la corriente de gas:

$$Q_3 X_{Cl}^{Q3} + Q_4 X_{Cl}^{Q4} = Q_7 X_{Cl}^{Q7} + Q_6 X_{Cl}^{Q6} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Balance de materia para el Cloro en la etapa de oxícloración:

$$Q_1 X_{Cl}^{Q1} \text{ entrada} + Q_2 X_{Cl}^{Q2} = Q_1 X_{Cl}^{Q1} \text{ salida} + Q_6 X_{Cl}^{Q6} \quad \text{Ec. 4.6}$$

De acuerdo al modelo de equilibrio (Ec. 3.12), la cantidad de cloro que puede fijarse en el catalizador es función tanto de la relación molar agua-cloro ( $R$ ) en la corriente de gas de oxiclорación ( $Q_3$ ) como de la temperatura ( $T_{Q3}$ ). Para estimar el flujo de reposición de cloro ( $Q_2$ ) se precisa el dato de la concentración de cloro en la alimentación a la etapa de oxiclорación ( $X_{Cl}^{0, Q1}$ ) la cual puede calcularse en función de las condiciones de la etapa de quemado de carbón, como se mostró en el capítulo III.

El proceso de oxiclорación ocurre isotérmicamente, la temperatura del gas a la entrada ( $T_{Q3}$ ) desempeña un papel clave dentro del proceso. Esta temperatura impacta en las dos funciones del catalizador:

- a) restitución de cloro en el soporte.
- b) redispersión del metal.

La temperatura en la alimentación de oxígeno ( $T_{Q4}$ ) no causa un efecto en la temperatura de la sección de oxiclорación debido a que el flujo de aire seco ( $Q_4$ ) es generalmente 10% del flujo de alimentación ( $Q_3$ ).

A manera de ejemplo, se muestra el cálculo de la cantidad de dicloroetano que se debe alimentar a la sección de oxiclорación, así como también el contenido final de cloro al término de la etapa de oxiclорación.

Estos resultados se han obtenido utilizando condiciones de operación similares a aquellas utilizadas en el modelo de aglomeración-redispersión de platino, como se muestran en la Tabla 4.2, en función de las variables de operación que se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Variables de operación de la sección de oxiclорación

Variables de operación	Unidades	Valor
Temperatura	K	793
Relación Molar H <sub>2</sub> O/HCl	mol/mol	1
Área superficial	m <sup>2</sup> /g	165
$X_{Cl}^{0, Q1}$	% peso	0.5

Tabla 4.2: Resultados del cálculo del flujo de dicloroetano para la sección de oxiclорación

Resultados	Unidades	Valor
Contenido de Cl <sub>2</sub>	kg/m <sup>2</sup>	6.4x10 <sup>-9</sup>
X <sub>Cl</sub> <sup>Q1</sup>	% peso	1.04
Q <sub>HCl</sub>	kg/h	1.006
Q <sub>DCE</sub>	kg/h	0.503

Los valores calculados en ser analizados en función de la concentración superficial de cloro ( $Cl^*$ ), experimentalmente se ha mostrado que para catalizadores clorados Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debe existir un equilibrio entre la función ácida y la función metálica (12). Para una concentración de platino (del orden del 0.3% en peso) corresponde una concentración de cloro que permite un equilibrio entre ambas funciones, esta concentración de cloro debe estar expresada en función del área superficial. Es decir la concentración óptima de cloro no puede ser considerada como constante y depende del número de regeneraciones (18). Adicionalmente estos resultados experimentales demuestran que cuando se logra un balance adecuado entre la función ácida y metálica existe una menor deposición de carbón sobre el catalizador, es decir al evitar el predominio de una función catalítica se logra un mejor desempeño al evitar reacciones que conducen a la formación de carbón (17). El balance entre ambas funciones un parámetro clave, ya que la correcta dosificación de cloro, junto con la apropiada dispersión de platino son parámetros que impactan en el desempeño del catalizador.

## **4.2 Redispersión de platino**

La redispersión de platino es una etapa fundamental de la regeneración del catalizador, ya que como se mencionó anteriormente, durante el proceso de quemado de carbón existe una aglomeración de los cristales como consecuencia de las altas temperaturas que se presentan en este.

Varios autores han estudiado la redispersión de platino, inicialmente con catalizadores monometálicos Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y posteriormente con catalizadores bimetálicos Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19,20,22). Los resultados de estos estudios permiten inferir que la redispersión, al igual que la aglomeración son fenómenos asociados a la inestabilidad térmica de especies en las que el Platino participa con estado de oxidación IV, como el anión [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>s</sub><sup>2-</sup> (21) mientras que las especies que contienen Renio (Re<sup>7+</sup>) son más estables en el mismo intervalo de temperaturas, por lo que no se redispersan o aglomeran y en consecuencia puede asumirse que la dispersión de catalizadores bimetálicos Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ve influenciada solamente por cambios en la dispersión de platino (20). En el caso particular de los catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el estado de oxidación del estaño no está claramente definido, ya que una parte del mismo está presente como Sn<sup>2+</sup>, mientras que una pequeña fracción está presente como Sn<sup>0</sup>. Esta diferencia ha dado origen a una controversia sobre la existencia de aleaciones Pt-Sn y el estado de oxidación con el que estos metales interactúan (7).

La detección de complejos como el anión [PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>s</sub><sup>2-</sup> en catalizadores bimetálicos como Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite inferir la formación de complejos similares se forman en otro tipo de catalizadores bimetálicos como Pt-Sn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aún cuando los cristales exhiben una pequeña proporción de aleaciones Pt-Sn (7).

Estos estudios identificaron las especies que se forman por oxidación de platino a diferentes temperaturas en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,21). Los resultados indican que la redispersión es un proceso que requiere la formación del complejo [Pt O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>s</sub><sup>2-</sup>, la cual es una especie con carácter aniónico capaz de migrar en la superficie, y cuya existencia fue detectada en el intervalo de temperatura de 500 a 600 °C, intervalo en el que se dan tanto el fenómeno de aglomeración como el de redispersión. La formación de esta especie ocurre en dos etapas, en la primera ocurre una oxidación superficial de los cristales de platino, que en una segunda etapa es atacado por iones cloruro formando el complejo [Pt O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]<sub>s</sub><sup>2-</sup>, como se mostró en la figura 3.11.

El modelo cinético que describe la redispersión de platino esencialmente es el mismo que se describió en el capítulo anterior, ya que como se explicó anteriormente, ambos fenómenos están íntimamente relacionados y pueden representarse por la ecuación 3.40.

El valor de dispersión al inicio de la etapa de oxiclорación es el valor de dispersión con que el catalizador sale de la etapa de quemado. Este valor puede estimarse por medio del procedimiento mostrado en el capítulo III.

En esta ecuación, las funciones  $\psi_R$  y  $\psi_S$  fueron relacionados tanto con la temperatura como con la presión parcial de oxígeno para el caso de aglomeración. Sin embargo, en el estudio de la etapa de redispersión, estas funciones se relacionan no sólo con la presión parcial de oxígeno, sino también con la presión parcial de HCl, pues la redispersión sólo es posible en presencia de HCl (25). En consecuencia, las funciones cinéticas  $\psi_R$  y  $\psi_S$  pueden representarse con las siguientes ecuaciones:

$$\psi_R = k_r P[\text{O}_2]^{\alpha_1} P[\text{HCl}]^{\beta_1} \exp(-E_r / T) \quad \text{Ec 4.7}$$

$$\psi_S = k_s P[\text{O}_2]^{\alpha_2} P[\text{HCl}]^{\beta_2} \exp(-E_r / T) \quad \text{Ec 4.8}$$

Donde los valores de los exponentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  corresponden a la dependencia de las funciones de aglomeración y redispersión con respecto a la presión parcial de oxígeno. Como se puede apreciar en la siguiente figura, el incremento de la presión parcial de oxígeno ocasiona disminución del valor de  $\psi_S$ , indicando que la combinación  $\text{O}_2 - \text{HCl}$  impide la aglomeración, por lo que el valor de  $\alpha_2$  es negativo.

En esta misma Figura también aparecen valores de  $\psi_R$ , los cuales permanecen prácticamente sin cambio para el intervalo de presión parcial de oxígeno mostrado. Ello indica que la función cinética de redispersión no se ve afectada por la presión parcial de oxígeno, por lo que el valor de  $\alpha_1$  es cercano a cero.

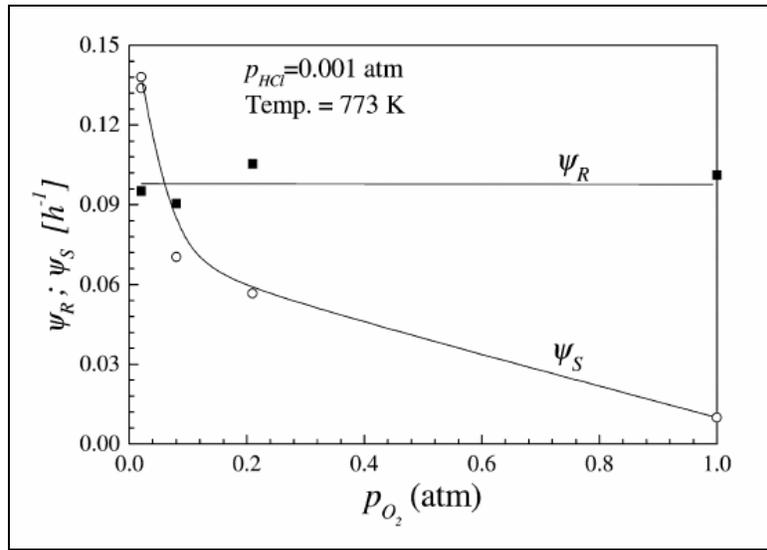


Figura 4.7: Influencia de la presión parcial de  $O_2$  en las funciones cinéticas de aglomeración y redispersión (25)

Los valores de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  representan la dependencia de la rapidez de redispersión y aglomeración con la presión parcial de HCl. Como se puede apreciar en la siguiente figura, la rapidez de redispersión se incrementa a medida que se incrementa la presión parcial de HCl, por lo que el valor de  $\beta_1$  es positivo.

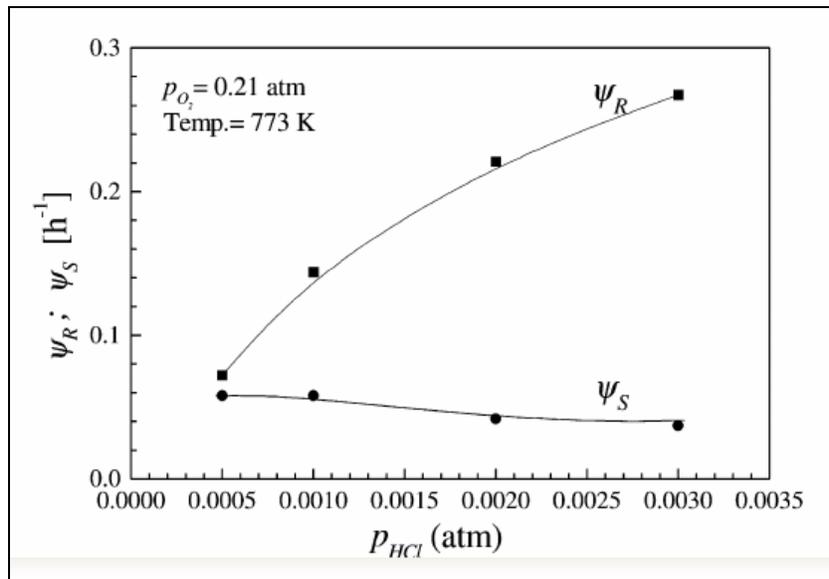


Figura 4.8: Influencia de la presión parcial de HCl en la rapidez de aglomeración y redispersión (25)

También se puede observar que la presión parcial de HCl tiene una tendencia a disminuir la función cinética de aglomeración, posiblemente por favorecer la aparición de especies complejos oxi-cloro platínicos como  $[PtO_xCl_y]_s^{2-}$  (21), los cuales tienden a redispersar, más que a aglomerar el platino. El valor reportado de  $\beta_2$  está dentro del orden de la incertidumbre del ajuste y bien podría ser incluso considerado como cero, indicando que la contribución de la presión parcial de HCl en la función cinética de aglomeración es muy pequeña.

Por las razones anteriormente expuestas, la ecuación 4.7 puede reescribirse como:

$$\psi_R = kr P[HCl]^{\beta_1} \exp(-E_r / T) \quad \text{Ec. 4.9}$$

Utilizando las ecuaciones 3.40 y 4.7-4.9, es posible calcular la dispersión al final de la etapa de oxiclорación en función del valor de la dispersión calculada al final de la etapa de quemado de carbón.

A manera de ejemplo se presentan los valores calculados para un caso particular usando el modelo de aglomeración-redispersión anteriormente descrito con las siguientes condiciones de operación, presentadas en la Tabla 4.3

Variables de operación	Unidades	Valor
Temperatura	K	793
$P_{O_2}$	atm	0.18
$P_{HCl}$	atm	0.005
$Q_1$	Kg/h	181.8
Tiempo de residencia	h	3.1
Resultados		
Dispersión (D)	%	52.2
Dispersión relativa (Dr)	%	80.3

Tabla 4.3: Cálculo de la dispersión al final de la zona de oxiclорación

Adicionalmente a los valores puntuales de dispersión y dispersión relativa, se muestra en la Figura 4.9 la variación de la dispersión en función del tiempo para las condiciones especificadas.

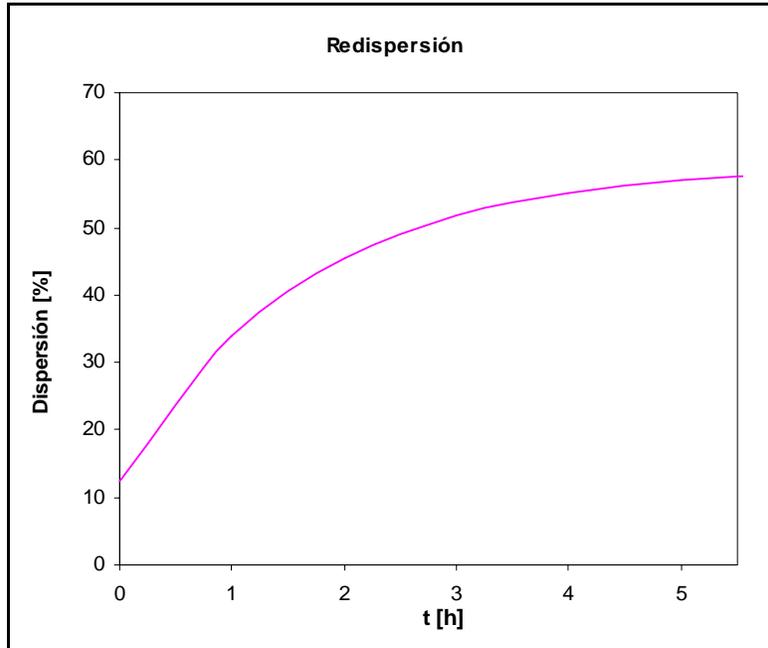


Figura 4.9: Variación de la dispersión en función del tiempo de residencia

Para estas condiciones de operación se tiene que el platino es redispersado hasta el 80% de su valor de dispersión máxima y logra alcanzar un valor neto de dispersión del 52%. Adicionalmente se observa que durante las tres primeras horas del proceso de oxiclорación la variación de la dispersión en función del tiempo es mucho mayor que a partir de la cuarta hora, donde la variación de la dispersión tiende a estabilizarse. Es decir, para las condiciones especificadas, tiempos de residencia mayores a cuatro horas no representarían un incremento considerable en la dispersión de platino.

Este mismo efecto se puede observar al analizar la ecuación 3.36, para un tiempo lo suficientemente grande como para despreciar el término exponencial de la expresión, obteniendo por simplificación para tiempos muy grandes, la ecuación 3.41.

Expresión en la que hace evidente el hecho de que la máxima dispersión que predice el modelo está dada por el cociente de la función de redispersión ( $\psi_R$ ) entre la suma de la función cinética de aglomeración y la de redispersión ( $\psi_R + \psi_S$ ), y que el valor de dicho cociente se acerca a uno para el caso en el que  $\psi_R \gg \psi_S$ .

Por lo tanto, resulta deseable mantener las condiciones de operación en el equipo industrial de modo que la función de redispersión  $\psi_R$  sea lo mayor posible en relación a la función de aglomeración  $\psi_S$ , de modo que para varios ciclos de operación se mantenga el nivel de dispersión en el catalizador y por ende, su actividad catalítica (19).

## Capítulo V

### Simulador del proceso de regeneración del catalizador

Tomando como base la información expuesta en capítulos anteriores, se presenta en este capítulo un simulador de la etapa de oxiclорación, así como las modificaciones al simulador REGEUNAM® existente, para la implementación del nuevo simulador CLORUNAM.

La razón de estas modificaciones obedece al hecho de que se conoce el estado del catalizador una vez que sale de los reactores catalíticos (catalizador gastado), pues existen puntos de muestreo a partir de los cuales se extrae rutinariamente una muestra del catalizador para efectuar las pruebas de laboratorio que permiten conocer entre otras cosas:

- Contenido de Coque
- Contenido de Cloro
- Presencia de contaminantes ( compuestos orgánicos de azufre y/o nitrogenados, metales, sílice, etc.)

Además de estas pruebas de carácter rutinario, es posible determinar a la muestra de catalizador:

- Nivel de dispersión de Platino
- Área superficial
- Fase de la alúmina

Sin embargo, el catalizador gastado sufre modificaciones en función de la temperatura a la que es sometido durante la etapa de quemado de carbón, por lo que fue necesario modificar el simulador REGEUNAM® existente, adicionándole rutinas de cálculo para conocer el estado del catalizador justo antes de que este ingrese a la zona de oxiclорación. El simulador CLORUNAM desarrollado en esta Tesis, determina el estado del catalizador

regenerado en función del estado al que ingresa el catalizador a la zona de oxícloración y las condiciones de operación de la misma.

En consecuencia, y como resultado de la aplicación de los modelos desarrollados en los capítulos III y IV, se presentan las modificaciones hechas al simulador REGEUNAM®, necesarias para la implementación del simulador de la etapa de oxícloración CLORUNAM.

Estas modificaciones requieren como datos adicionales, la dispersión relativa del catalizador gastado, el contenido de cloro y el área superficial del catalizador, como se muestran en la Figura 5.1:

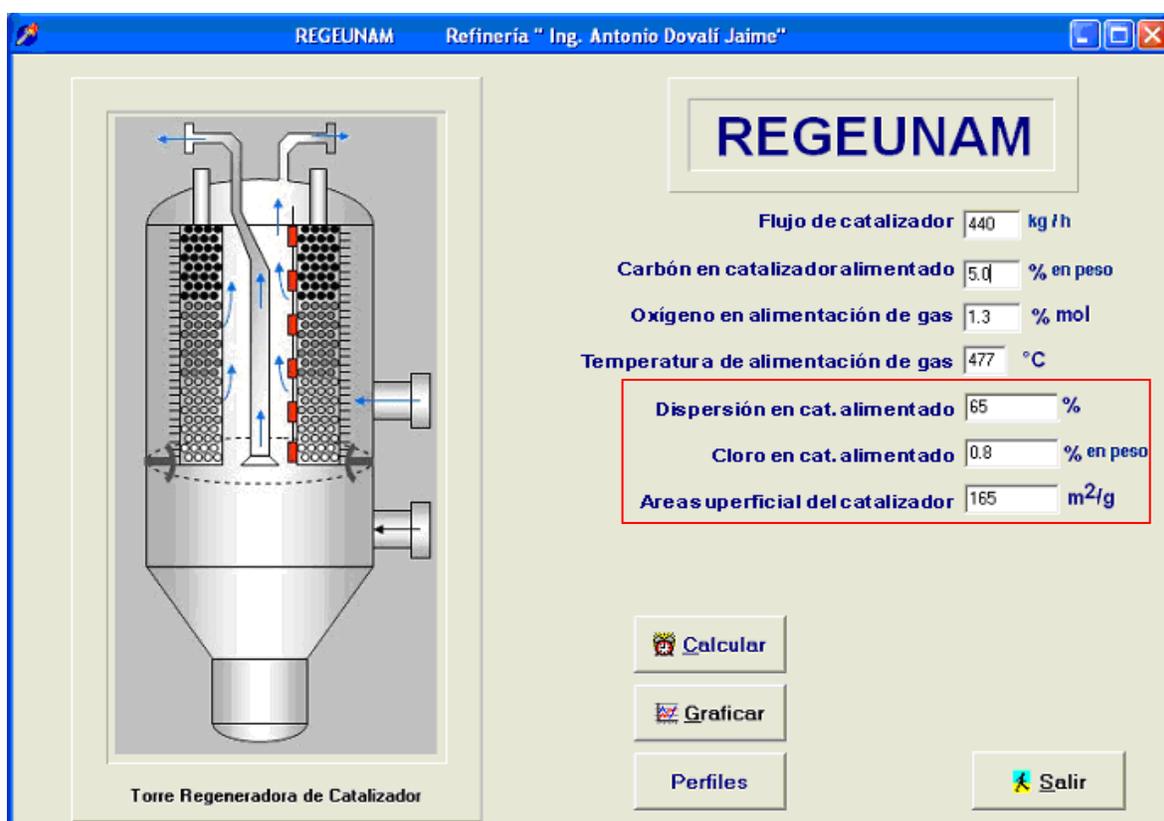


Figura 5.1: Información inicial requerida para simular el proceso de regeneración de catalizador gastado en la unidad C.C.R.

Como puede apreciarse, las condiciones de operación para el caso anterior son:

- Flujo de catalizador = 440 kg/h (Flujo de catalizador de diseño)
- Contenido de carbón en el catalizador al inicio de la regeneración = 5.0% en peso

- Concentración de oxígeno del gas alimentado a la sección de quemado = 1.3 % mol
- Temperatura del gas alimentado a la sección de regeneración = 477 °C
- Dispersión relativa inicial = 65%
- Contenido de cloro en el catalizador al inicio de la regeneración = 0.8% en peso.
- Area superficial del catalizador = 165 m<sup>2</sup>/g

Con estos datos, el simulador calcula los perfiles de dispersión relativa de platino y contenido de cloro en el catalizador a medida que se lleva a cabo la etapa de quemado de carbón, como se muestra en la Figura 5.2.

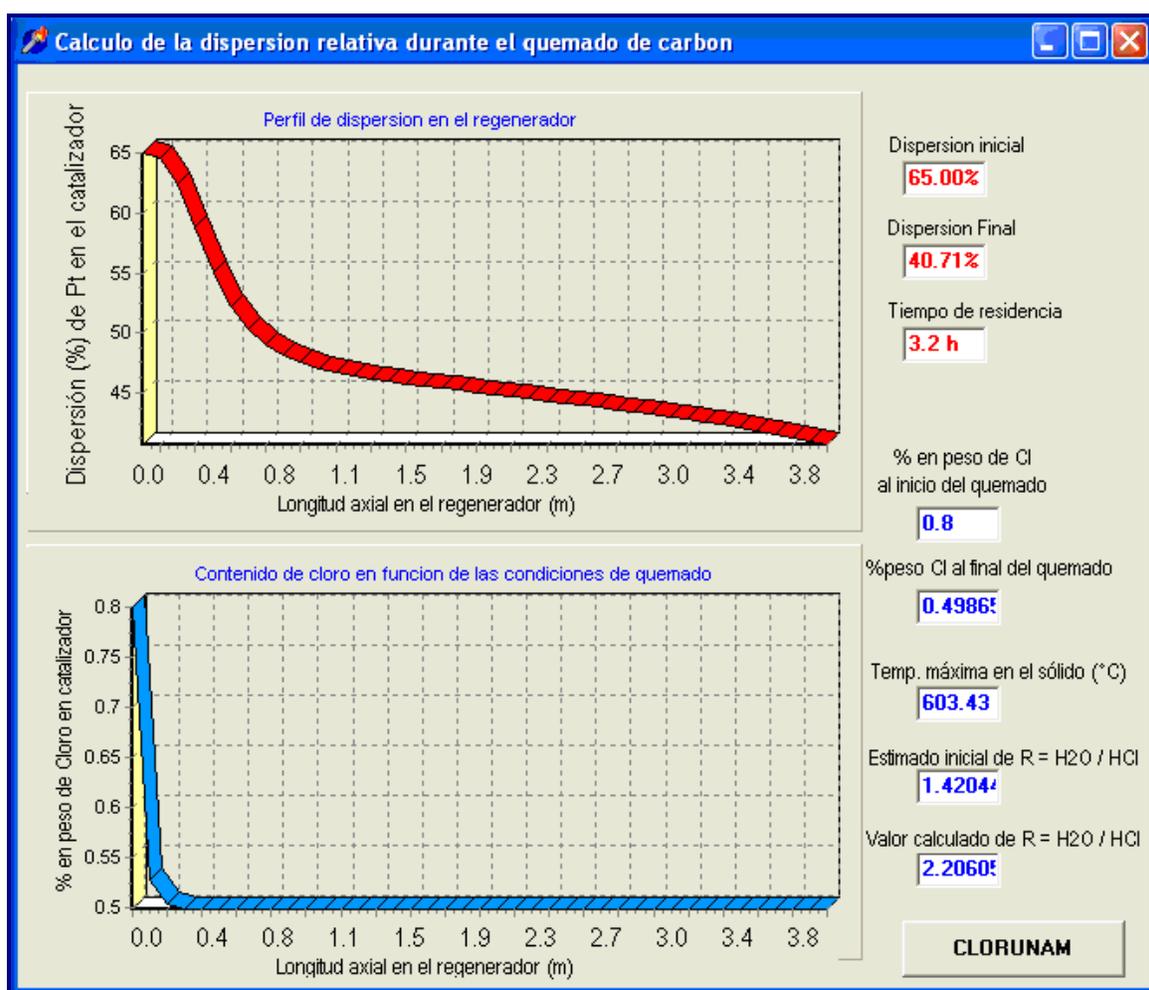


Figura 5.2: Perfiles de dispersión y contenido de cloro calculados para la etapa de quemado

Como puede observarse, ambos perfiles muestran una disminución drástica al inicio de la zona de regeneración, hasta el punto en el que se alcanza la máxima temperatura durante el quemado (ver Figura 5.3), a partir del cual prácticamente no disminuyen sensiblemente.

Los cálculos fueron hechos con las ecuaciones y valores mostrados en el capítulo III tanto para el modelo cinético de aglomeración-redispersión, como para el modelo de equilibrio agua-cloro.

La temperatura empleada como referencia para estos cálculos es la temperatura del sólido (ver Figura 3.8), mientras que la temperatura registrada por los termopares corresponde a la temperatura del gas. En la Figura 5.3 se muestra el perfil de temperaturas registrado por los termopares del equipo real operando en planta, el cual es reproducido aceptablemente por el simulador:

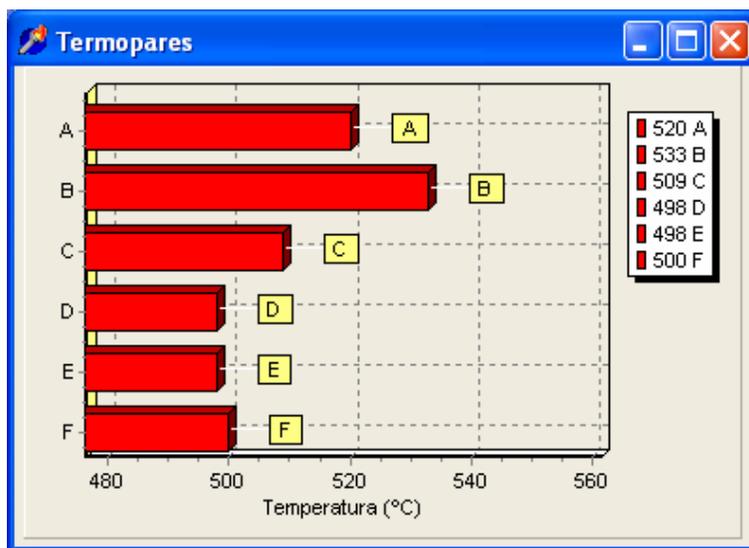


Figura 5.3: Perfil de temperaturas calculado por el simulador

La temperatura del sólido siempre es ligeramente superior a la del gas, pues la reacción de quemado ocurre en la superficie del sólido, a partir del cual se da transferencia de calor del sólido al gas predominantemente por el mecanismo de convección.

Una vez que el simulador REGEUNAM® determina el estado del catalizador al final de la etapa de quemado de carbón, los datos son transferidos al simulador CLORUNAM para el cálculo de la etapa de oxiclорación, siendo para ello necesario que el simulador CLORUNAM sea ejecutado desde el simulador REGEUNAM®.

Los datos que son transferidos del simulador REGEUNAM® aparecen en color rojo en la Figura 5.4:

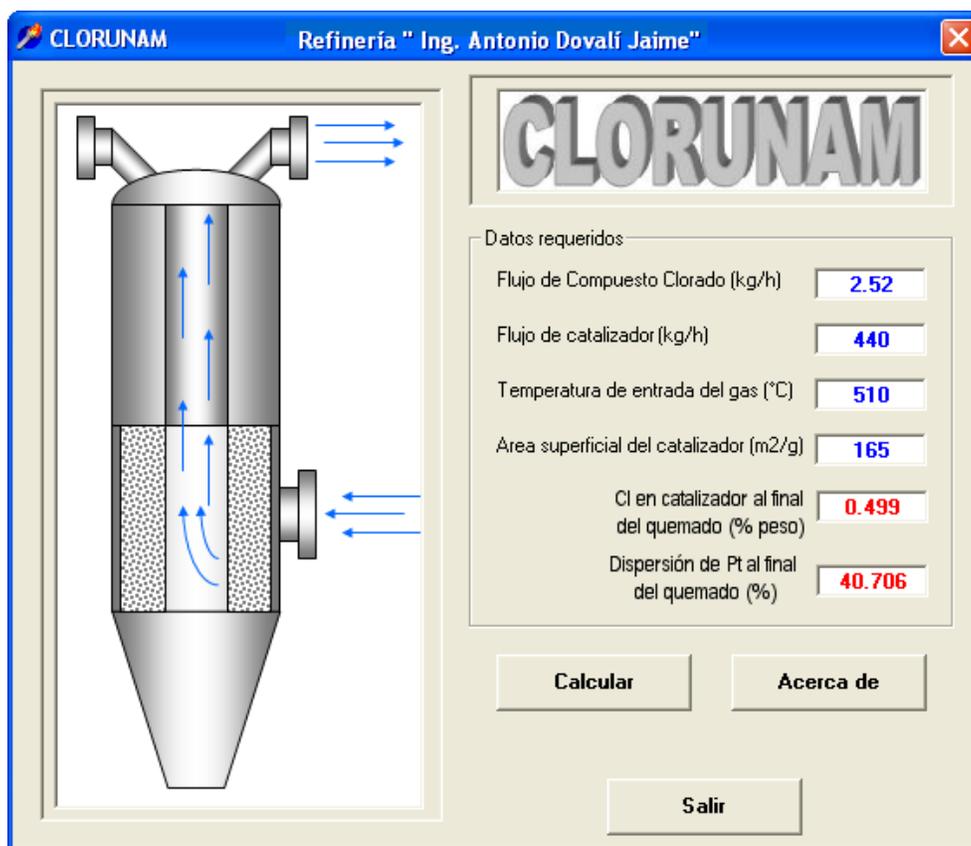


Figura 5.4: Datos requeridos por el simulador CLORUNAM

El simulador CLORUNAM emplea estos datos para simular la variación del contenido de cloro y dispersión de platino durante la etapa de oxiclорación. Para este caso en particular, las condiciones de operación del regenerador permiten calcular una dispersión a la salida de 64.7% y un contenido de cloro final de 1.039% en peso en catalizador regenerado, como se muestra en la Figura 5.5.

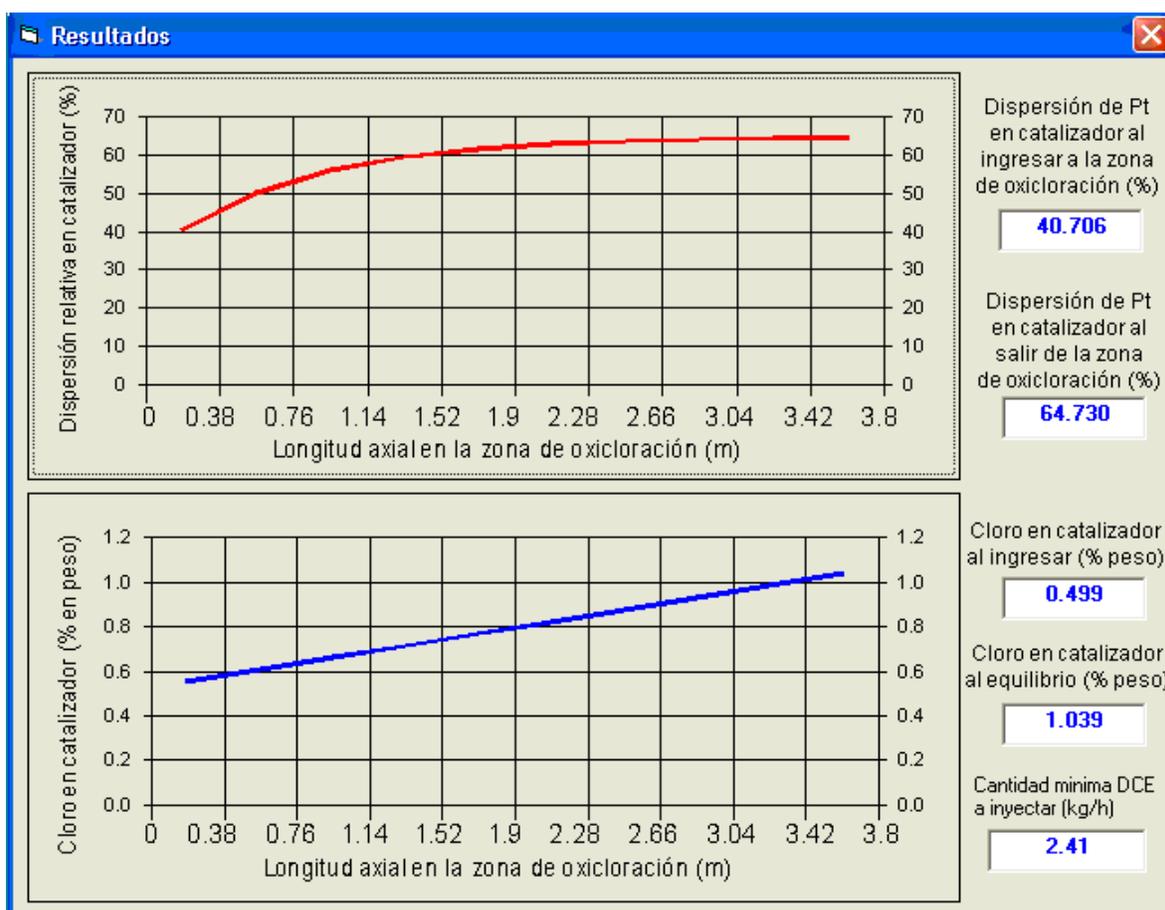


Figura 5.5: Perfiles de dispersión y contenido de cloro en la sección de oxidación

### 5.1 Consideraciones para el modelado de la etapa de quemado de carbón

La razón de efectuar el cálculo de la variación de cloro y aglomeración de platino en la etapa de quemado se debe al hecho de que se conoce el estado del catalizador una vez que este sale de la zona de reacción, pues por medio de muestreo se puede conocer tanto el nivel de cloro (que se determina cotidianamente durante la operación), y el nivel de dispersión, que requiere una prueba más elaborada y por lo tanto no es tan rutinaria.

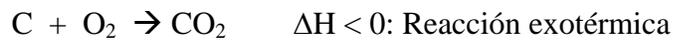
La sección de quemado se modela bajo las siguientes consideraciones:

- Flujo uniforme de catalizador en la dirección axial
- Flujo uniforme de gas en la dirección radial

- La sección anular del regenerador puede modelarse en dos dimensiones: radial y axial.
- El contenido de carbón en el coque es de 95%, porque proviene de la deshidrogenación de hidrocarburos, la cual no se lleva a cabo totalmente. Por lo anterior, la cantidad de carbón que contiene el coque se evalúa como:

$$C = C_{\%W} = 0.95 * (\text{Coque}_{\%W})$$

- La reacción de quemado de carbón consume un mol de O<sub>2</sub> por mol de C:



- La reacción de quemado de carbón ocurre en el catalizador
- La rapidez de reacción de quemado de carbón es considerada como una reacción de segundo orden
- El valor de k en la ecuación anterior puede representarse por una ecuación de tipo Arrhenius
- Presencia de un gradiente de temperaturas entre el sólido y el gas.
- Transferencia de calor del sólido al gas por medio del mecanismo de convección:
- El proceso se considera prácticamente adiabático, siendo la transferencia de calor del sólido al gas, la única que predomina en esta zona.
- La temperatura registrada por los termopares adjuntos a la malla central de la zona de quemado de carbón corresponde a la temperatura de salida del gas.
- Distribución homogénea del contenido de cloro en el catalizador, correspondiente a la medición hecha por el laboratorio
- Distribución homogénea de la dispersión de platino, correspondiente a la medición hecha por el laboratorio

Es claro que para el cálculo del estado del catalizador al final de la etapa de oxiclорación, se debe conocer el estado con el que entra el catalizador tras someterse a la etapa de quemado, etapa en la que las altas temperaturas afectan sensiblemente las propiedades del catalizador.

Como se mencionó en el capítulo III, la etapa de quemado de carbón es aceptablemente reproducida por el simulador REGEUNAM, el cual toma como base la información de condiciones de operación en esta zona para calcular el perfil de temperatura tanto del gas de regeneración como del catalizador, concentración de carbón y concentración de oxígeno.

El perfil de temperaturas generado por REGEUNAM es una malla de 20 x 80 nodos, cada uno de los cuales puede ser considerado como una etapa en la que los cambios de temperatura, concentración de oxígeno y concentración de carbón pueden aproximarse por medio del algoritmo de Euler aproximando la derivada al valor de la diferencia finita entre dos puntos:

$$\frac{dX}{dt} \approx \frac{\Delta X}{\Delta t} \approx \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i} \quad \text{Ec (5.1)}$$

Donde el intervalo  $t_{i+1} - t_i$  es un intervalo de tiempo que corresponde al tiempo de residencia del catalizador entre los puntos  $(i+1)$  e  $(i)$ . Este puede expresarse como el recíproco del espacio-velocidad molar ( $W/F$ ) donde  $W$  es la masa de catalizador que contiene la celda  $(i)$  y  $F$  es el flujo de catalizador que circula en la torre regeneradora.

La estructura de la malla empleada para modelar la sección de quemado se muestra en la Figura 5.6 siguiente:

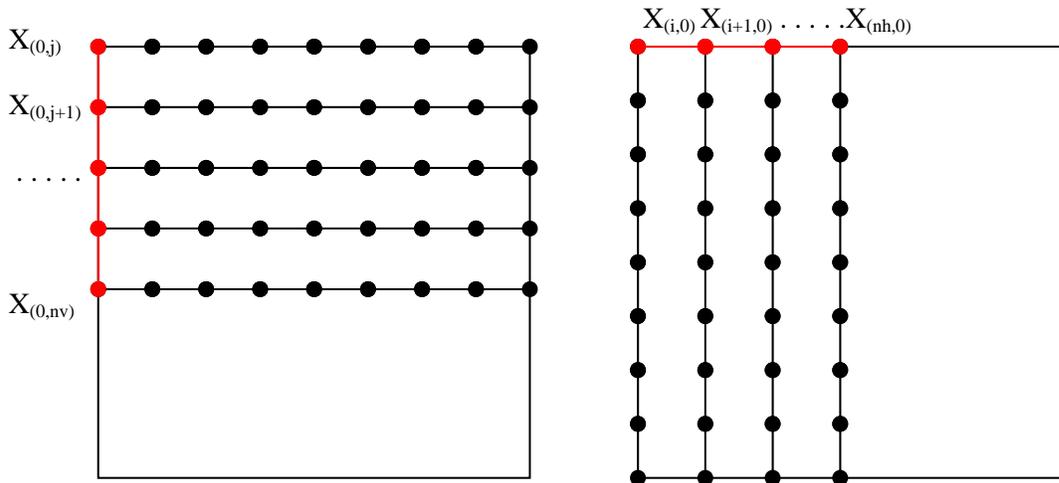


Figura 5.6: Mallas de integración radial y axial

En la Figura 5.6, cada nodo de la malla izquierda equivale a cada nodo de la malla derecha, la separación se hizo solamente para señalar las diferentes direcciones de integración que se emplearon para el gas y para el catalizador.

La razón de efectuar la integración en la dirección radial y axial es que se simplificó el modelo de forma que la sección del cilindro se considera como una sección rectangular, como se muestra en la Figura 5.7 siguiente:

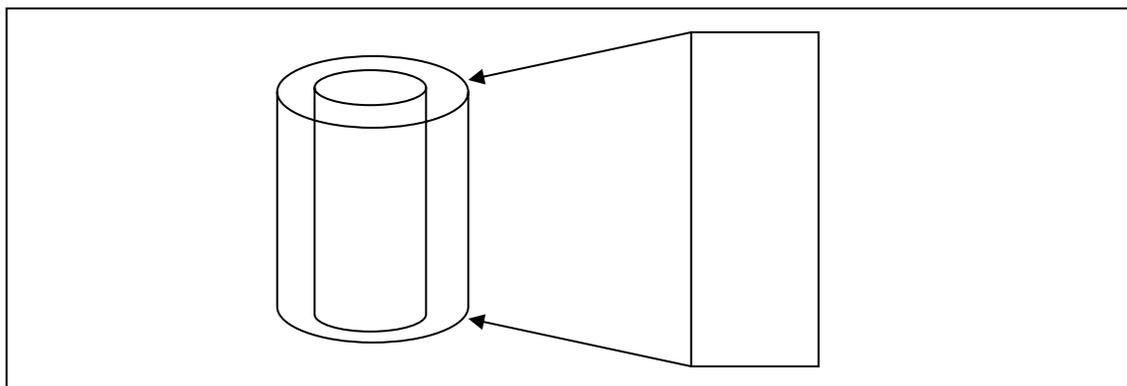


Figura 5.7: Simplificación de la geometría de la sección de oxiclación

Adicionalmente, la reacción de oxiclación tiene un calor de reacción bastante pequeño (14), por lo que el proceso se considera isotérmico a la temperatura de entrada del gas.

Las condiciones de frontera para estas integraciones son, por lo tanto:

Fase gas:

$T_{g(0,j)}$  = Temperatura de entrada del gas a la zona de quemado

$X_{O_2(0,j)}$  = Concentración de oxígeno del gas que ingresa a la zona de quemado

De manera análoga, la integración del balance de energía para el catalizador y el balance de masa para el carbón se realizan en la dirección axial, asumiendo que no hay efecto de mezclado del sólido en la dirección radial.

Las condiciones de frontera para la fase sólida son por lo tanto:

$T_{c(i,0)}$  = Temperatura del catalizador en la parte superior de la zona de quemado

$C_{c(i,0)}$  = Concentración de carbón (% peso) al inicio de la zona de quemado

Esta última aseveración puede resultar un tanto engañosa, pues si se desprecia el mezclado de catalizador en la dirección radial, debería registrarse valores diferentes para el catalizador que está mas cerca de la malla central que para aquel que está mas cerca de la malla exterior. Lo que realmente ocurre es que el carbón sí se quema a diferentes velocidades a lo largo de la dirección radial, pero el contenido final promedio de carbón es el mismo para todo el lote de catalizador, como se muestra en la Figura 5.8.

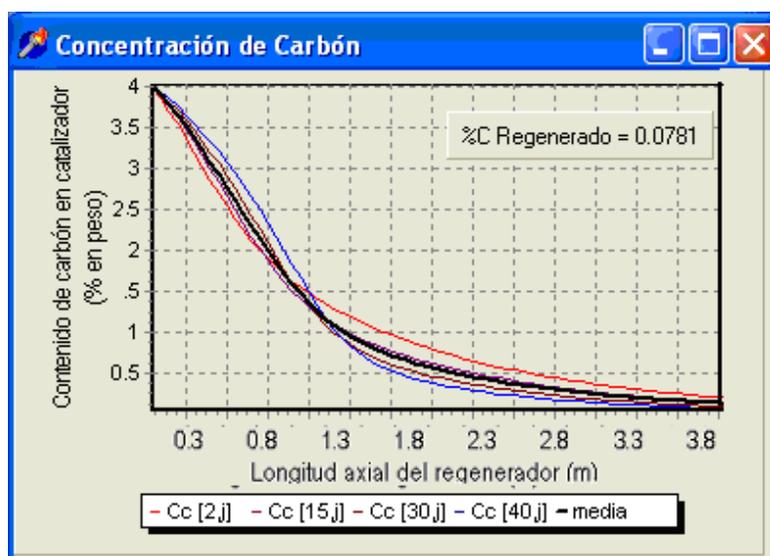


Figura 5.8: Contenido de carbón vs posición axial para varias secciones radiales

En la Figura anterior, la línea roja representa la concentración de carbón (% en peso) del catalizador más cercano a la malla interna de la sección de regeneración, mientras que la línea azul representa la concentración de carbón del catalizador más cercano a la malla exterior de la sección de regeneración. La línea negra más gruesa representa la concentración de carbón promedio a lo largo de la sección de regeneración. Los números que van del 0 al 80 representan la altura de la sección de regeneración tomando como referencia la parte superior de dicha sección.

Una vez que se ha calculado la malla de temperaturas del gas y del catalizador, se emplean estas dos junto con la malla de concentración de oxígeno para calcular:

- $Cl(i,0)$  = Concentración de cloro (% peso) al inicio de la zona de quemado
- $D(i,0)$  = Dispersión (%) del catalizador al inicio de la zona de quemado

## **5.2 Consideraciones para el modelado de la etapa de oxiclорación**

La sección de oxiclорación es modelada bajo las siguientes consideraciones:

- Flujo uniforme de catalizador en la dirección axial
- Flujo uniforme de gas en la dirección radial
- Concentración de oxígeno en exceso en el gas de oxiclорación
- Oxidación total del compuesto orgánico clorado, siendo los productos de esta oxidación  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HCl}$
- Tiempo de residencia suficiente para considerar la condición de equilibrio para la fijación de cloro
- Temperatura constante en toda la zona de oxiclорación, igual a la temperatura de entrada del gas
- Concentración de  $\text{HCl}$  uniforme en toda la zona de oxiclорación
- Relación molar  $\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$  prácticamente constante en toda la zona de oxiclорación.
- Contenido de carbón en la zona de oxiclорación mínimo ( $<0.2\%$  en peso) (8)
- Interferencia de transferencia de masa despreciables

Como se describió en el capítulo III, el catalizador llena completamente el espacio anular presente entre la malla cilíndrica interior y la malla cilíndrica exterior.

El algoritmo de cálculo para esta zona sin embargo, no se consideran dos dimensiones como en la zona de quemado, ya que la concentración de oxígeno es tan alta que el consumo del mismo para formar las especies organometálicas migrantes para favorecer la redispersión es sumamente pequeño, llevándose a cabo la redispersión a temperatura prácticamente constante.

### **5.3 Empleo del simulador en un caso a nivel industrial**

#### **Sintonización del simulador**

La validación del simulador tiene por objeto verificar que el simulador reproduzca aceptablemente valores medibles u observables en función de las condiciones de operación reales del equipo. Para ello, es preciso ajustar ciertos valores que sirven como base para efectuar los cálculos dentro del algoritmo del simulador, por lo que estos valores son denominados comúnmente como parámetros de ajuste o parámetros de validación.

Los parámetros de validación del simulador propuesto son:

Para la zona de quemado:

- $R$  = Relación molar  $H_2O$  /  $HCl$  en el gas que esta en contacto con el catalizador.
- $\psi_R$  = Función cinética de redispersión
- $\psi_S$  = Función cinética de aglomeración

Se propone que  $R$  debe ser un valor (preferentemente en el intervalo de 20 a 200), tal que pueda reproducirse aceptablemente el contenido de cloro (% peso) del catalizador regenerado.

Por otra parte, los valores  $\psi_R$  y  $\psi_S$  dependen de la temperatura, por lo que la determinación de estos valores requiere varias simulaciones a diferentes temperaturas.

Con el fin de sintonizar el simulador, pueden modificarse los valores de  $k_r$  y  $k_s$ , de las ecuaciones 4.7 y 4.8, requiriendo para ello varias determinaciones del nivel de dispersión de Platino a diferentes condiciones de operación.

Estos parámetros pueden ajustarse para reproducir niveles de dispersión determinados a muestras de catalizador durante varios ciclos de regeneración, buscando con ello, reproducir el comportamiento de la dispersión de platino en función de las condiciones a las que se llevan a cabo tanto la etapa de quemado de carbón como la de oxiclорación.

### **Aplicación a un proceso a escala industrial**

Para la aplicación del simulador de regeneración descrito a un proceso a escala industrial, se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica de una planta tipo CCR con catalizador Pt/Sn durante un periodo de 7 meses.

Las características de la planta simulada son las siguientes:

- Capacidad de diseño: 30,000 BPD
- Cantidad de catalizador
- Reactor 1: 19547.9 kg (24.7%)
- Reactor 2: 24482.4 kg (30.9%)
- Reactor 3: 35167.2 kg (44.4%)
- Total de catalizador en reactores: 79205.5 kg

La evaluación de la actividad catalítica se llevó a cabo empleando el simulador REFUNAM<sup>®</sup> (26).

En este simulador, los parámetros de actividad son calculados de modo que el simulador reproduzca aceptablemente el decremento de temperatura ( $\Delta T$ ) de cada uno de los reactores, así como el número de octano (RON) del reformado y el porcentaje de rendimiento líquido ( $C_5^+$ ) de producto reformado obtenido.

Los parámetros de actividad reflejan la capacidad del catalizador de acelerar grupos de reacciones específicas, la conversión de parafinas a naftenos (Ac12), la conversión de naftenos a aromáticos (Ac34) y la formación de ligeros (Ac5).

Para tres casos específicos, se compararon los siguientes datos de planta y simulados:

- Número de octano RON del producto reformado
- Rendimiento líquido  $C_5^+$  (%)
- Diferencia de temperatura de cada reactor (DT)

La comparación de datos de planta y simulador se ilustran en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11:

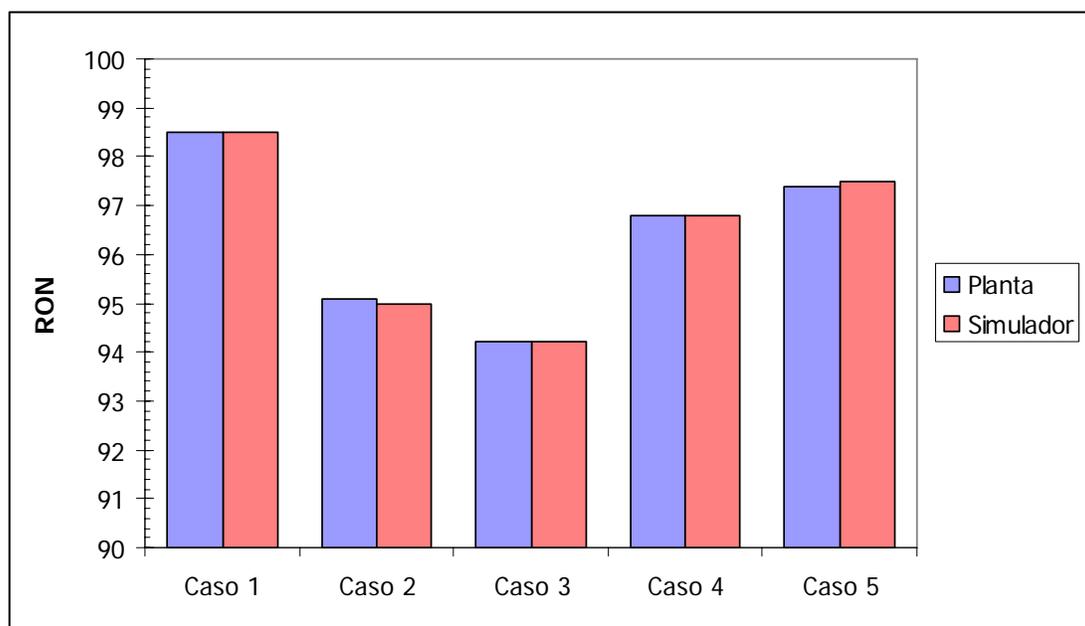


Figura 5.9: Comparación del número de octano RON de planta y simulado

Como se puede observar, en los casos mostrados el simulador reproduce aceptablemente el número de octano del producto reformado, mientras que el rendimiento  $C_5+$  presenta una variación de hasta 2 unidades, siendo posiblemente consecuencia de variaciones en la medición volumétrica del mismo o de las condiciones de operación de la columna.

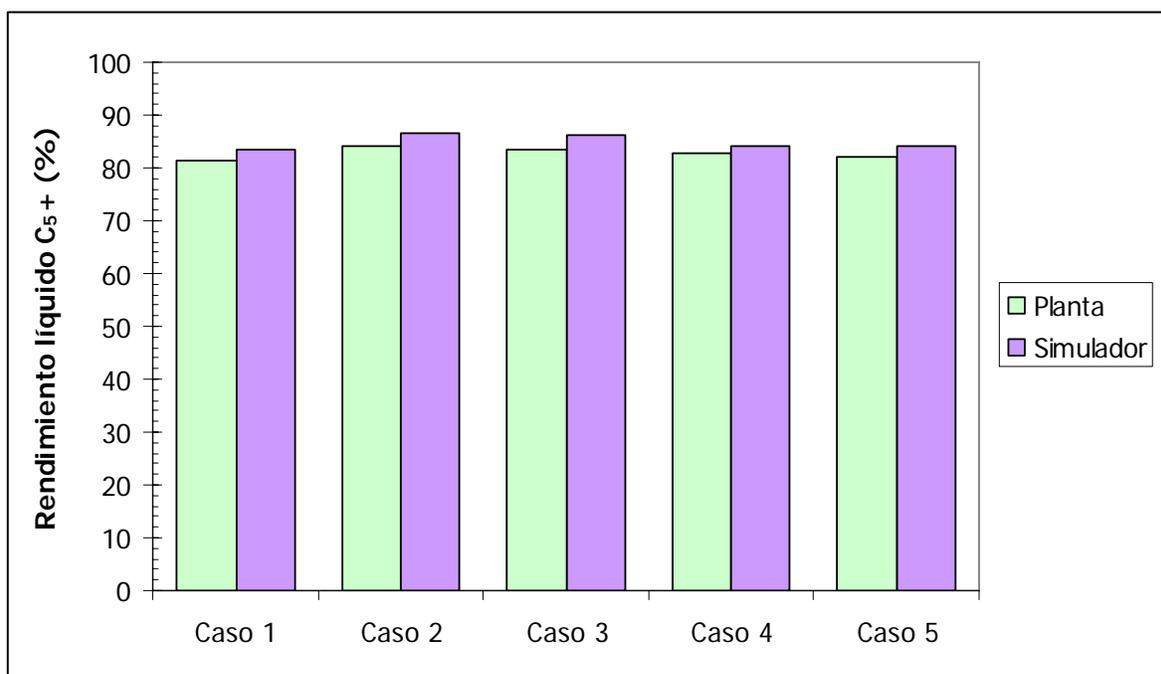


Figura 5.10: Comparación del rendimiento C<sub>5</sub>+ de planta y simulado.

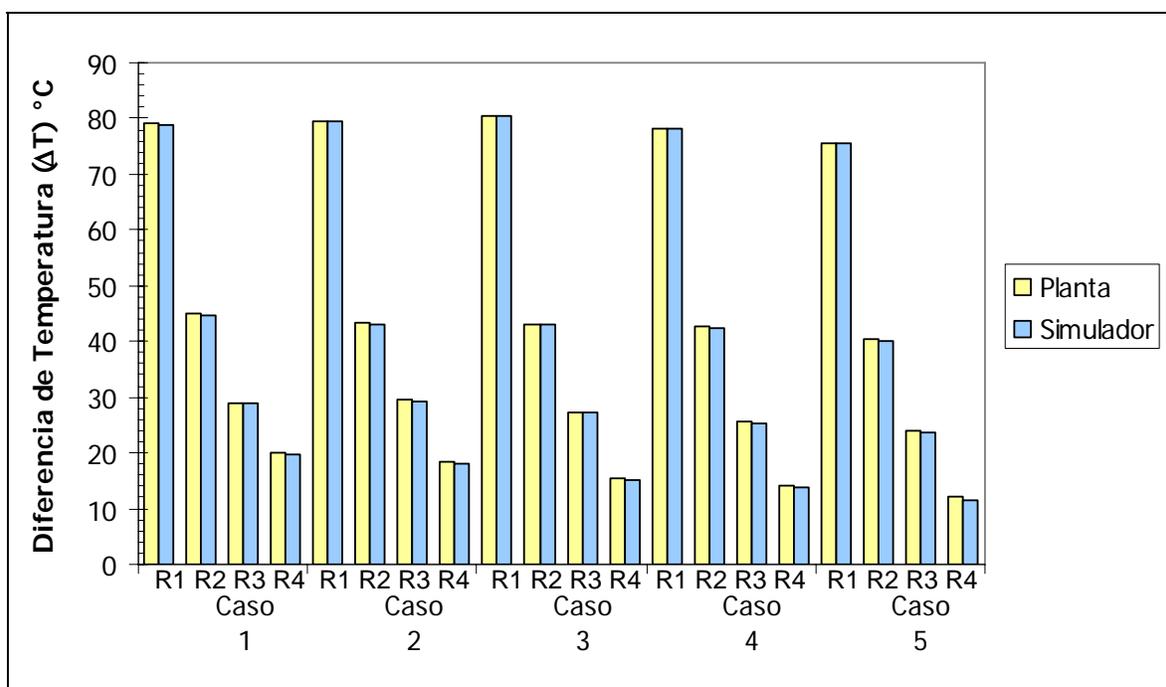


Figura 5.11: Comparación de la diferencia de temperatura en reactores de planta y simulado

En la Figura 5.12 se muestran los parámetros de actividad Ac12 (reformación) y Ac5 (desintegración) para el periodo en estudio.

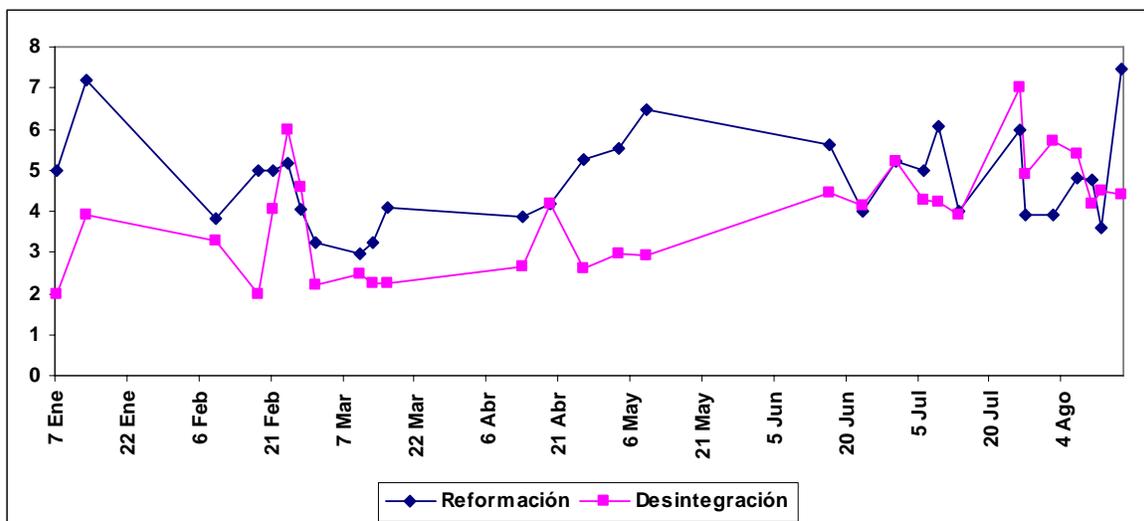


Figura 5.12: Parámetros de actividad de reformación y desintegración.

Como puede observarse, ambos valores tienen variaciones apreciables durante el periodo en estudio. Estas variaciones no son resultado de cambios en las condiciones de operación, sino de las propiedades del catalizador, las cuales se modifican dependiendo de las condiciones a las cuales se lleva el proceso de regeneración.

Claramente, hay etapas en las que la actividad tiene niveles altos y etapas en las que tiene niveles bajos, tanto para la actividad de reformación como la actividad de desintegración.

El propósito de estudiar las condiciones de regeneración es establecer los valores de las variables que controlan este proceso que permitan llegar a niveles más altos de reformación pero cuidando que la relación entre la actividad hacia reformación y la actividad hacia desintegración del catalizador se mantenga en niveles aceptables.

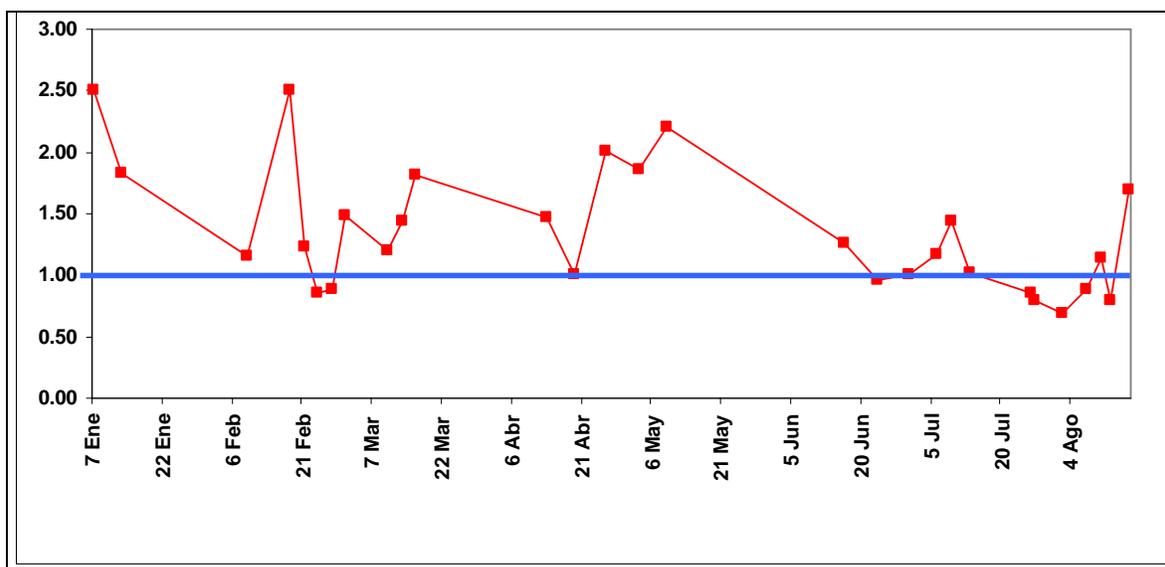


Figura 5.13: Actividad hacia reformación / Actividad hacia desintegración del catalizador evaluada para diferentes casos durante el periodo en estudio

Como se muestra en las Figuras 5.12 y 5.13, tanto para los primeros días del mes de enero como para los primeros días del mes de mayo, el catalizador presenta buena actividad hacia la reformación y mayor actividad hacia reformación que hacia desintegración, por lo que resulta interesante comparar las condiciones del proceso de regeneración que había en esas fechas con el fin de identificar las posibles causas de la mejora en el desempeño del catalizador en estos dos rubros para en su momento, sugerir que se mantengan por largos periodos de modo que se reflejen finalmente en ganancias en términos del producto barril-octano.

Es por lo tanto, en principio posible que el total del catalizador sometido a las mismas condiciones de regeneración restablezca sus mejores niveles de actividad hacia reformación con menores niveles de actividad hacia desintegración, de modo que al operar una mayor cantidad de ciclos de regeneración bajo estas condiciones, permitan mantener dichos niveles durante periodos más largos.

Una primer paso durante la investigación de la relación entre las propiedades del catalizador y su desempeño involucra comparar los niveles de cloro en el catalizador regenerado con la relación actividad hacia reformación / actividad hacia desintegración

evaluada al momento que el catalizador pasa por el primer reactor, esta comparación se muestra en la Figura 5.12

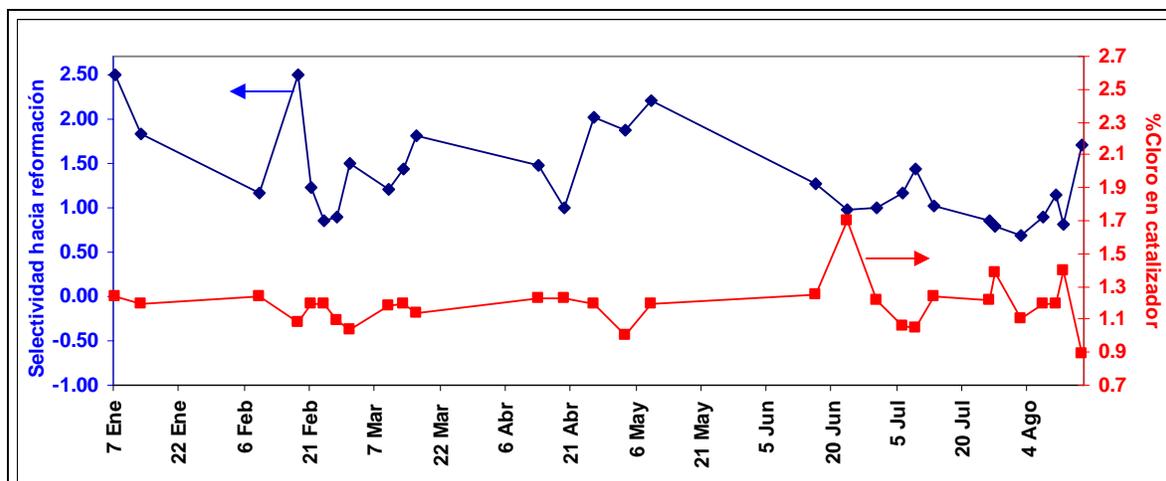


Figura 5.12: Relación de actividad hacia reformación / actividad hacia desintegración y contenido de cloro en el catalizador

Como puede apreciarse, el nivel de cloro no guarda una relación directa con la relación actividad hacia reformación/actividad hacia desintegración del catalizador, pues se presentan niveles altos de esta relación para fechas en las que existen niveles altos y bajos de cloro en el catalizador regenerado, inclusive hay un punto en el que parecen guardar una relación contraria, que es el del 20 de junio, sin embargo este es solamente un punto en todo el intervalo que puede descartarse, pues no presenta repetitividad como para asegurar que exista dicha relación inversa.

El siguiente punto a investigar fue la dependencia de la relación actividad hacia reformación/actividad hacia desintegración con la temperatura máxima en el sólido durante la etapa de quemado de carbón. Dicha temperatura no es directamente observable a partir de los datos de planta, ya que los termopares registran la temperatura del gas en el centro de la malla que delimita la sección de regeneración, la cual por lo general no excede los 560°C.

La evaluación de la temperatura máxima del sólido se llevó a cabo empleando el simulador REGEUNAM® (26), alimentando a este simulador las condiciones de operación que aparecen en la Tabla 5.1.

Fecha	Flujo de catalizador lb/h	Carbón en el cat. Gastado % peso	Concentración De oxígeno % mol	Temperatura del gas °C
07-Ene	590	5.54	0.9	476
16-Ago	620	4.18	1.01	477
10-Mar	590	4.01	1.06	477
13-Abr	590	4.18	1.18	476
27-Feb	620	4.01	1.1	477
13-Jul	620	4.4	1.05	475
27-Jul	620	5.98	0.93	475
12-Ago	590	6.89	1.13	478
09-May	590	4.01	1.06	477
02-Ago	590	4.1	1	477

Tabla 5.1: Condiciones de operación para calcular la Temperatura máxima en el sólido

La temperatura máxima del sólido se grafica de forma comparativa con la relación entre actividad hacia reformación / actividad hacia desintegración del catalizador para varias fechas, como se muestra en la Figura 5.13:

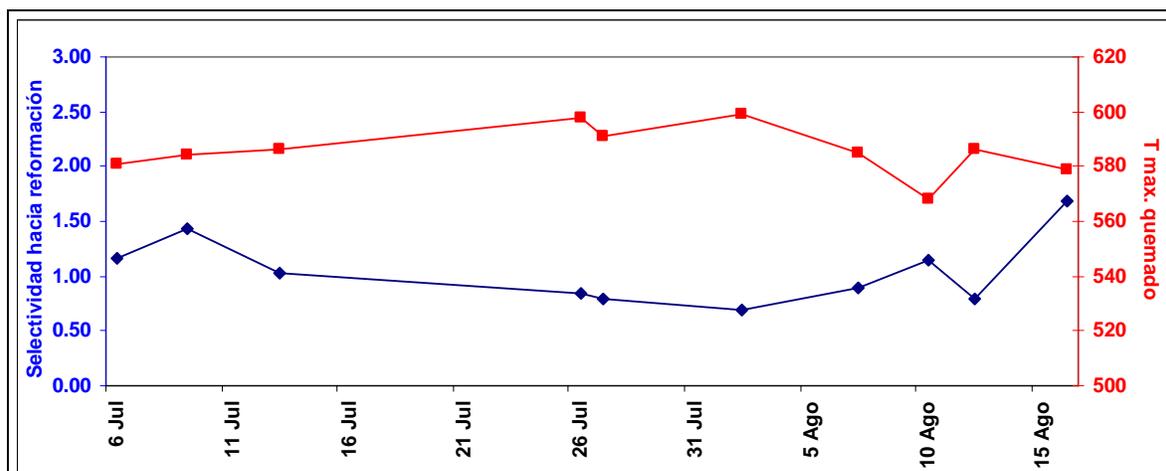


Figura 5.13: Relación de actividad hacia reformación/actividad hacia desintegración y temperatura máxima de quemado en el sólido

Se puede observar que estas dos variables sí muestran una dependencia entre sí, la cual permite corroborar que las condiciones de regeneración sí tienen una influencia importante en el comportamiento del catalizador una vez que este retorna a la sección de reacción.

Empleando el simulador CLORUNAM, se pueden asimismo, evaluar el nivel de dispersión de platino que alcanza el catalizador al final del proceso de oxiclорación, como se muestra en la Figura 5.14:

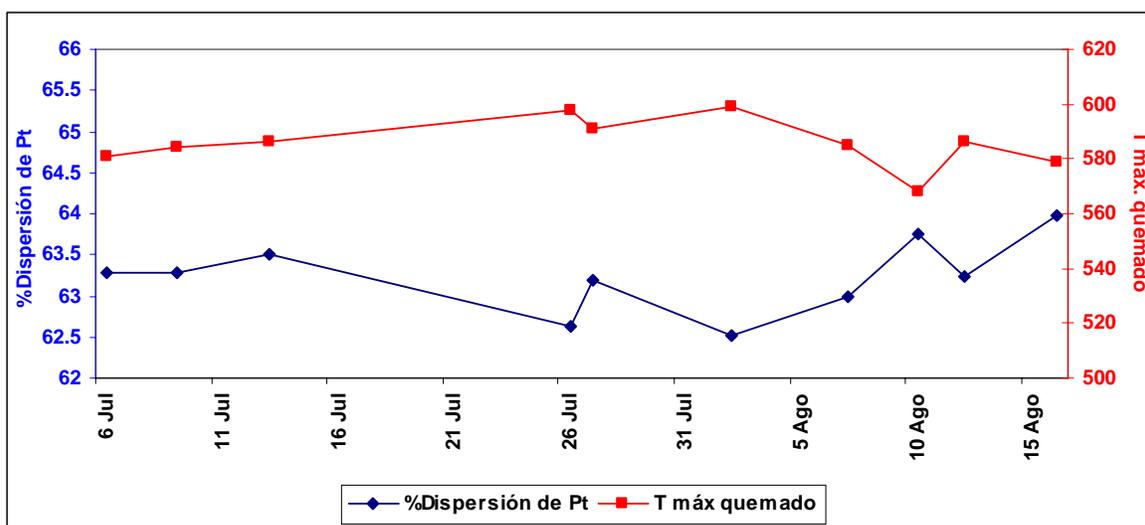


Figura 5.14: Temperatura máxima de quemado y dispersión de platino.

Los resultados indican que existe una relación entre la temperatura máxima del quemado y la relación entre actividad hacia reformación / desintegración, sugiriendo que son condiciones favorables para el proceso de regeneración de catalizador el que no se rebase la temperatura de 560°C durante la etapa de quemado de carbón y que las condiciones de oxiclорación mantengan el nivel de cloro en catalizador entre 1.0 y 1.2% en peso.

## Capítulo VI

### Conclusiones

Los simuladores matemáticos empleados para la elaboración de este trabajo, así como el simulador desarrollado en el mismo constituyen herramientas útiles y confiables con aplicación directa en las plantas de proceso.

Cabe destacar, que no existe referencia previa de un simulador para el proceso de regeneración, y que por sus características, puede además acoplarse a otros simuladores desarrollados previamente para tener una descripción completa del proceso en su conjunto.

Las partes constitutivas del simulador, que son el modelo cinético de aglomeración-redispersión y el modelo de equilibrio agua-cloro, permitiendo calcular las características del catalizador regenerado, en este sentido, la incorporación de modelos de transporte o aquellos que describan la distribución de flujo del gas no aportarían información relevante para la simulación del proceso de regeneración.

Es importante resaltar que los parámetros de los modelos encontrados en la literatura deben modificarse de forma que el modelo reproduzca más fielmente los resultados observados en planta, durante el proceso de validación del simulador.

Las consideraciones asumidas tanto para el modelado de la sección de quemado como de oxiclорación se corroboran en la medida que permiten reproducir los datos de planta para un conjunto dado de condiciones de operación.

Gracias a este simulador, al manejar un buen número de condiciones de operación de planta se determinaron condiciones de operación de mucha importancia:

- La aglomeración del catalizador es indeseable si durante el quemado se alcanzan temperaturas mayores a 560°C, aún en períodos cortos de tiempo.
- Se determinó que nivel de cloro del catalizador disminuye alrededor de un 40% durante la etapa de quemado, como consecuencia de la formación de agua y la temperatura a la que es sometido durante esta etapa del proceso de regeneración.

Los resultados indican que el estado del catalizador regenerado depende en mayor medida de las condiciones a las que se someta durante la etapa de quemado, que de las condiciones de oxidación, pues estas últimas no cambian drásticamente como ocurre en el quemado.

En el ejemplo mostrado, se hace evidente que el área de oportunidad al optimizar las condiciones del proceso de regeneración de catalizador de plantas reformadoras resulta muy rentable, y es un objetivo que se puede alcanzar mediante sencillas modificaciones operativas.

Este simulador tiene una gran utilidad ya que permite conocer como afectan las condiciones de regeneración en el estado que alcanza el catalizador y consecuentemente en la actividad catalítica del mismo, pudiendo esto último reflejarse en una mejora tanto de cantidad como de calidad del producto reformado.

## Referencias

- 1 Donald M. Little  
Catalytic reforming  
PennWell Publishing Company  
1985, Tulsa Oklahoma, USA.
- 2 Usos y Abusos de la Gasolina. 1a. Edición  
Isaac Schifter / Esteban López Salinas  
Fondo de Cultura Económica  
México, 1998
- 3 Manual de Reformación de Naftas.  
Subdirección de Transformación Industrial.  
Instituto Mexicano del Petróleo, 1985
- 4 Sitio Web UOP: [www.uop.com](http://www.uop.com)
- 5 Operating Manual  
Naphtha Reformer Plant No.2 with CCR  
(Platforming Unit), UOP Process Division 1996
- 6 Perry's Chemical Engineer Handbook 7ed.  
Mc Graw Hill.
- 7 George J. Antos, Abdulah M. Aitani, José M. Parera  
Catalytic Naphtha Reforming: science and technology  
Marcel Dekker, Inc, 1995 New York.
- 8 General Manual of Operation  
UOP Platforming Catalyst  
Regeneration Section - Single Transfer System  
UOP Process Division, Des Plaines, Illinois, USA. 1980
- 9 Regenerator Operation Description  
CCR Platforming Process  
UOP Process Division, 1978
- 10 Platforming Chemistry  
UOP Platforming Process  
UOP Process Division, 1979
- 11 Chemistry of Catalytic Processes  
Chapter 3: Reforming  
Gates & Katzer, Mc Graw Hill, New York, 1982

- 12 A.A.Castro, O.A. Scelza, J.M.Parera,  
Regulation of the Chlorine Content on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst  
Journal of Catalysis 69, 222-226 (1981)
- 13 M.Digne, P.Sautet, P.Raybaud  
Hydroxyl Groups on gamma-Alumina Surfaces: A DFT Study  
Journal of Catalysis 211, 1-5 (2002)
- 14 D.Guillaume, S.Gautier, F.Alario & J.M. Deves  
Relation between Acid and Catalytic Properties of Chlorinated gamma-Alumina  
Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP, Vol 54, No.4, pp537-545 (1999)
- 15 A.A. Castro, O.A. Scelza, G.T.Baronetti,  
Chlorine Adjustment in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Naphtha Reforming Catalysts  
Applied Catalysis 6, 347-353 (1983)
- 16 C.L.Pieck, M.R. Sad & J.M. Parera  
Chlorination of Pt-Re/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> During Naphtha Reforming  
J.Chem.Tech.Biotechnol. Vol 67, pp61-66 (1996)
- 17 R.J. Verderone, C.L. Pieck, M.R. Sad & J.M. Parera  
Influence of Chlorine content on the behaviour of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Naphtha  
Reforming  
Applied Catalysis, 21 239-250 (1986)
- 18 J.M. Grau, E.L. Jablonski, C.L. Verderone, C.L. Pieck & J.M. Parera  
Optimum chlorine content on a commercially operated Pt-Re/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl Catalyst as a  
function of the specific surface area  
Applied Catalysis 36, 109-117 (1988)
- 19 C.L. Pieck, E.L. Jablonski & J.M. Parera  
Sintering-Redispersion of Pt-Re/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during regeneration  
Applied Catalysis 62, 47-60 (1990)
- 20 H.Lieske, G.Lietz, H.Spindler & J.Volter  
Reactions of Platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/gamma- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts  
I. Temperature-Programmed Reduction, Adsorption and Redispersion of Platinum  
Journal of Catalysis 81 8-16 (1983)
- 21 G.Lietz, H.Spindler, W.Hanke, J.Volter  
Reactions of Platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/gamma- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts  
II. Ultraviolet-Visible studies, sintering of platinum, and soluble platinum  
Journal of Catalysis 81, 17-25 (1983)

- 22 A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, F. Le Normand & B. Moraweck  
Sintering of chlorinated Pt/gamma- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: An in situ study by X-Ray  
absorption spectroscopy  
Journal of Catalysis 186 443-441 (1999)
- 23 A. Monzón, E. Romeo & A. Borona  
Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models  
Chemical Engineering Journal 94 19-28 (2003)
- 24 L. Yaofang, Y. Jiuqing, Y. Guangha  
Chemical characteristics and kinetics in regeneration of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming  
catalyst  
Paper presented at the International Conference on Petroleum Refining and  
Petrochemical Processing, Sept 11-15, 1991, Beijing, China.
- 25 A. Monzón, T.F. Garetto, A. Borgna  
Sintering and redispersion of Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic model  
Applied Catalysis A: General 248, 279-289 (2003)
- 26 Muñoz Arroyo, José Antonio  
Ingeniería Básica Del Sistema De Reacción De La Reformación Catalítica De Naftas  
Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, 1990