

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

*“REGENERACIÓN DE CATALIZADORES INDUSTRIALES
Pt-Sn/Al₂O₃ EMPLEADOS EN REFORMACIÓN DE NAFTAS”*

TESIS

Que para optar por el grado de:

Maestra en Ingeniería Química

Área procesos - Catálisis e Ingeniería de Reactores

PRESENTA

I. Q. Marisol Aparicio Hernández

Asesor: Dr. Martín G. Hernández Luna





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo

Secretario: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Vocal: Dr. Rogelio Cuevas García

1er. Suplente: Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

2do. Suplente: Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa

Sitio donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio de Investigación en Procesos L-223 conjunto E

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:

Dr. Martín G. Hernández Luna

Sustentante

I. Q. Marisol Aparicio Hernández

Agradecimientos:

- œ Al Dr. Martín G. Hernández Luna: por darme la oportunidad de participar en el proyecto de investigación que dirige conjuntamente con el Dr. Jorge
- œ Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos: por el tiempo, experiencia y conocimiento compartido durante el desarrollo de este proyecto.
- œ Al jurado asignado: por las valiosas observaciones aportadas a este escrito.
- œ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.
- œ A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca complemento otorgada.

Dedicatorias:

- œ A la persona que ha permitido que todo esto sea posible: mi madre. Gracias.
 - œ A las personas que alegran mi vida.
-

Regeneración de catalizadores industriales Pt-Sn/Al₂O₃ empleados en
reformación de naftas

ÍNDICE:

INTRODUCCIÓN	1
A. JUSTIFICACIÓN	3
B. OBJETIVO	4
1. GASOLINAS	6
A. ANTECEDENTES	6
B. PRODUCCIÓN	9
2. REFORMACIÓN	15
A. GENERALIDADES	15
B. EVOLUCIÓN DEL PROCESO	16
C. QUÍMICA Y TERMODINÁMICA DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA	21
D. PROCESO CCR	27
I. ZONA DE REFORMACIÓN	27
VARIABLES DE PROCESO	29
EFECTO EN LAS REACCIONES DE REFORMACIÓN	30
II. ZONA DE REGENERACIÓN	32
DESACTIVACIÓN	32
SECCIÓN DE REGENERACIÓN	33
3. CATALIZADOR	40
A. SOPORTE (γ -ALÚMINA)	41
B. METAL DE TRANSICIÓN (Pt)	45
C. ADICIÓN DE OTRO METAL (Sn)	49
D. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	51

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
REGENERACIÓN POR ETAPAS AISLADAS	57
REGENERACIÓN POR ETAPAS ACOPLADAS	58
A. REACTIVOS	59
CATALIZADOR	59
B. EQUIPO EXPERIMENTAL DE PRUEBAS	61
I. COMBUSTIÓN DE COQUE	63
II. OXICLORACIÓN	64
C. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	66
I. ADSORCIÓN FÍSICA (ÁREA Y VOLUMEN DE PORO)	66
II. ADSORCIÓN QUÍMICA (ACIDEZ, DISPERSIÓN METÁLICA)	66
III. OXIDACIÓN POR TERMODESORCIÓN TPO (COQUE)	69
IV. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CLORO	70
V. DISTRIBUCIÓN DE LA FUERZA ÁCIDA (TPD)	70
D. IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	71
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
A. EFECTO DE LA DESCARBONIZACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	73
CONTENIDO DE COQUE	73
ACIDEZ DE CATALIZADOR	75
EFECTO DE LA TEMPERATURA DE DESCARBONIZACIÓN	77
EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO	79
EFECTO DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO	82
EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO	83
PROPIEDADES ESTRUCTURALES	84
B. EFECTO DE LA REGENERACIÓN EN UN PASO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	88
C. EFECTO DE LA OXICLORACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR	96
6. CONCLUSIONES Y PROPUESTAS	102
7. ANEXO I	104

Prueba	Cat orig	Fecha	cant (g)	cant (g)	Dif % w	P (psi)	P°O2 (psi)	T qc (°C)	% O2	t qc (hr)	g cat/tiempo	flujo (mL/min)	% O2 exc	% coque	% Disp	t ox (hr)	T oxi (°C)	Red (H2)	%Cl-	C2H4Cl2 (μL)	%Cl-teo	μL C2H4Cl2/g cat
1	TulH1 dic	24-Jun	5.629	5.143	8.6	40	0.36	500	0.9	6	0.94	560	155.94	0.135		1	500	N	0.62	10	1.5069	1.776
2	TulH1 dic	27-Jun	5.302	4.878	8.0	40	0.36	480	0.9	4.5	1.18	560	103.84	0.117	21.18	1	500	S	1.22	10	1.3077	1.886
3	TulH1 dic	05-Jul	6.336	5.809	8.3	40	0.36	510	0.9	4	1.58	560	51.68	0.105	83.21	1	500	S	1.10	10	1.4572	1.578
4	TulH1 dic	06-Jul	6.262	-		40	0.36	520	0.9	5	1.25	560	91.77	0.114	49.49	1	500	N	1.08	10	1.1908	1.597
5	TulH1 dic	11-Jul	6.296	5.775	8.3	40	0.36	480	0.9	5	1.26	560	90.58	0.121		1	490	S	0.71	10	1.233	1.588
6	TulH1 dic	13-Jul	6.310	5.811	7.9	40	0.36	500	0.9	5	1.26	560	90.17	0.091		1	480	S	0.91	10	1.4589	1.585
7	TulH1 dic	14-Jul	6.208	5.746	7.5	40	0.36	480	0.9	5	1.24	560	93.28	0.132		1	480	S	0.96	10	1.2387	1.611
8	TulH1 dic	15-Jul	6.100	5.836	4.3	40	0.36	500	0.9	5	1.22	560	96.70	0.091	40.35	1	500	S	0.90	10	1.4725	1.639
9	TulH1 dic	26-Jul	6.291	5.733	8.9	40	0.36	480	0.9	5	1.26	560	90.74	0.090		1	500	S	0.93	10	1.2334	1.59
10	TulH1 dic	27-Jul	6.316	5.831	7.7	40	0.36	480	0.9	5	1.26	560	89.98	0.099	28.92	1	520	S	0.94	10	1.2318	1.583
11	TulH1 dic	28-Jul	6.301	5.762	8.6	40	0.36	500	0.9	5	1.26	560	90.43	0.095		1	520	S	0.90	10	1.4594	1.587
12	TulH1 dic	29-Jul	6.307	5.327	15.5	40	0.36	520	0.9	5	1.26	560	90.24	0.086	67.46	1.5	520	S	0.99	10	1.1879	1.585
13	TulH1 oct	01-Ago	6.310	5.654	10.4	40	0.36	520	0.9	5	1.26	560	123.38	0.111	33.55	1	520	S	0.94	10	1.1877	1.585
14	TulH1 oct	02-Ago	6.343	5.676	10.5	40	0.36	520	0.9	5	1.27	560	122.05	0.127		1.5	480	S	0.84	10	1.1857	1.577
15	TulH1 oct	03-Ago	6.344	5.707	10.0	40	0.36	480	0.9	4	1.59	600	85.08	0.093		1	500	S	1.03	15	1.4276	2.365
16	TulH1 oct	05-Ago	6.323	5.668	10.4	40	0.36	500	0.9	5	1.26	560	122.85	0.102	60.54	0.5	520	S	1.18	10	1.458	1.581
17	TulH1 oct	08-Ago	6.341	5.762	9.1	40	0.36	480	0.9	5	1.27	560	122.13	0.139		1	500	S	1.18	15	1.4278	2.366
18	TulH1 oct	09-Ago	6.309	5.666	10.2	40	0.36	500	0.9	5	1.26	560	123.42	0.088		0.5	500	S	0.92	10	1.4589	1.585
19	TulH1 oct	10-Ago	6.293	5.646	10.3	40	0.36	480	0.9	5	1.26	560	124.12	0.156		1	500	S	0.80	10	1.2333	1.589
20	TulH1 oct	11-Ago	6.311	5.662	10.3	40	0.36	520	0.9	5	1.26	560	123.34	0.097		1	480	S	0.90	10	1.1877	1.584
21	TulH1 oct	12-Ago	6.107	5.495	10.0	40	0.36	500	0.9	5	1.22	560	132.04	0.119	27.52	0.5	500	S	0.87	15	1.6772	2.456

Catalizador al que se le realizó oxiclорación

Prueba	Cat orig	Nombre	cant (g)	cant obt	P (psi)	P°O2	T (°C)	% O2	t (hr)	C2H4Cl2 (μL)	Dicloroetano/g	% coque	% Disp inicial	% Disp final	Crist (Å)	%Cl- inicial	%Cl-	% Cl-teo	% incr Cl-	% Incr Disp	% Dif coque
z	02-Abr	OX 5 Ab	4.162	4.162	20	4.2	485	21	1	8	1.92		27.14	50.5	22.42	0.53	1.00	1.01	47.00	86.24	
y	14-Abr	OX26Ab	5.011	5.011	40	8.4	480	21	1	10	2.00	0.1134	28.18	14.2	79.75	0.86		1.36		-49.60	-3.69
x	08-Abr	OX20Ab	5.126	5.126	40	8.4	510	21	1	10	1.95	0.1176	18.23	14.7	77.12	0.54	0.91	1.028	40.74	-19.45	11.99
w	08-Abr	Ox 22Ab	5.121	5.121	40	8.4	480	21	1	10	1.95		18.23	37.3	30.38	0.54	0.95	1.029	42.99	104.51	-100.0
v	17 mzo	17 mzo	6.074	6.074	70	15	494	21	1	16	2.63	0.1379	5.513	5.5	205.47	-					2.53
u	14 mzo	15 mzo	4.006	4.006	55	12	476	21	1	8	2.00	0.1331	24.08	3.8	295.74	0.86	0.78	1.36	-10.46	-84.09	29.90
t	14 mzo	16 mzo	3.139	3.139	60	13	489	21		8	2.55	0.1207	24.08	5.4	211.50	0.86		1.50		-77.76	-37.86
r	QC2JUN	16-Ago	6.162	5.995	40	8.4	500	21	1	5	0.81	0.1267	28.79	35.6	31.81	0.86	0.78	1.04	-6.71	23.68	
q	QC25MY	18-Ago	6.078	6.015	40	8.4	500	21	1.5	5	0.82	0.0971	0			0.79	0.36	1.00	-119		

Catalizadores a los que se les realizó combustión de coque

ID del catalizador	Nombre Catalizador	Cat orig	Fecha	cant (g)	P (psi)	T (°C)	% O2	P°O2 (psi)	t (hr)	flujo (mL/min)	% O2 exc	% coque	% Disp	Tamaño cristalito	%Cl-	% Sinterización	% pérdida Cl	g cat/hr trat	Acidez (μmol/g)
1QC	QC16FB	CCN1G dic	16-Feb	5.055	60	505	0.9	0.54	7	555	271.5	0.08902	34.11	33.21		31.8		0.72	
2QC	QC2AB	CCN1G dic	02-Abr	10.42	30	496	0.9	0.27	13	560	241.6	0.11721	28.40	39.89	0.53	42.7	44.4	0.80	
3QC	QC14MZ	CCN1G dic	14 mzo	12.54	30	484	21	6.3	1	560	388.8	0.10244	24.08	47.04	0.86	49.1	9.68	12.54	
4QC	QC17MZ	CCN1G dic	17mzo	20.99	20	460	21	4.2	2.5	560	609.4	0.13449						8.40	
5QC	QC23MZ	CCN1G dic	23 mzo	25.51	10	460	21	2.1	9.5	100	314.6	0.14865	33.15	34.17		30.0		2.69	
6QC	QC14Ab	CCN1G dic	14-Abr	15.87	40	498	0.9	0.36	9.5	690	119.0	0.11769	28.18	40.20		40.5		1.67	
7QC	QC8AB	CCN1G dic	08-Abr	15.06	40	507	0.9	0.36	8.5	570	79.8	0.10504	18.23	62.13	0.24	61.5	74.8	1.77	
8QC	QC20MY	CCN1G dic	20-May	15.97	40	520	0.9	0.36	12	512	106.9							1.33	
9QC	QC17EN	CCRN2 dic	17-Ene	6.003	40	560	0.9	0.36	3.5	700	116.9							1.72	
10QC	QC580	TuIH1 dic	25-Oct	0.12	20	580	2	0.4	4	13.4	324.1							0.03	
11QC	QC25MY	TuIH1 dic	25-May	15.81	40	520	0.9	0.36	10	556	92.7	0.15691	24.57	46.11	0.79	54.8	26.8	1.58	57.9
12QC	QC31MY	TuIH1 dic	31 myo	17.06	40	500	0.9	0.36	14	560	131.9	0.140	35.10	32.27	1.06	35.5	1.69	1.26	
13QC	QC2JN	TuIH1 dic	02-Jun	16.79	40	480	0.9	0.36	17	556	183.3	0.19429	28.79	39.34	0.84	47.1	22.7	0.99	

INTRODUCCIÓN

El proceso de reformación catalítica de naftas es uno de los más importantes en la industria petrolera, éste permite obtener gasolinas con alto índice de octano. Por este proceso, también se puede producir de manera selectiva benceno, tolueno y xileno —plantas BTX— que son empleados como materias primas en la industria petroquímica. Otro producto generado en éste es el H_2 , que resulta de gran importancia en otros procesos de la refinería, por ejemplo, el hidrotratamiento.

El proceso de reformación catalítica se ha mejorado continuamente para satisfacer las necesidades cambiantes de la industria. Los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catálisis e ingeniería, han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación trayendo consigo cambios sustanciales en éste. Dicha flexibilidad se ha traducido en el surgimiento de nuevos procesos (cíclicos y continuos) así como también en el uso de nuevos catalizadores los cuales presentan mayor actividad y estabilidad; aunque estos cambios aún no evitan algunos problemas en el proceso, tales como la desactivación del catalizador.

La desactivación es un fenómeno importante en los catalizadores de uso industrial así como en la evaluación de la cinética de las reacciones, en particular en este proceso. Para que una reacción catalítica sea industrialmente viable, es necesario minimizar cualquier desactivación que ocurra. Esto se logra, típicamente, a través de modificaciones en el catalizador o por medio de un control cuidadoso en la alimentación y en las condiciones de operación del reactor. Si la desactivación no se puede evitar, entonces es necesario aplicar procedimientos para regenerar el catalizador [1].

Durante el proceso de reformación catalítica, el catalizador (uno o más metales soportados en alumina clorada), se desactiva como una consecuencia del envenenamiento por impurezas en la carga (S, As, metales, H_2O , etc.) y por la formación de coque sobre su superficie. Todo esto provoca la pérdida de sitios activos y el envejecimiento del catalizador. La desactivación gradual ocasionada principalmente por la formación de coque, hace necesario el incremento en las temperaturas de operación para mantener el índice de octano deseado en el reformado,

provocando una disminución de la selectividad y del rendimiento hacia las reacciones deseables, además de la reducción en la vida útil del catalizador.

Otra causa de desactivación del catalizador de reformación de naftas es la sinterización [2]. Esta ocurre principalmente durante la regeneración del catalizador, en la etapa de combustión de coque, la cual se realiza en atmósfera oxidante. Debido a que la reacción es altamente exotérmica y forma agua, el metal se sinteriza y el soporte pierde cloro. La sinterización de los cristalitas de Pt puede ser revertida mediante la adición de compuestos clorados a las mezclas oxidantes. Por lo que, el procedimiento normal de regeneración, involucra un paso de rejuvenecimiento en el que la redispersión metálica del catalizador es promovida mediante el tratamiento con mezclas de $O_2/HCl/H_2O/N_2$ empleando un intervalo de temperaturas de 450 y 550 °C.

Los procesos de desactivación y regeneración del catalizador de reformación han sido objeto de numerosas investigaciones. Existen estudios reportados en la literatura para catalizadores Pt-Sn/ Al_2O_3 , los cuales investigan la formación de coque [2, 3], los factores que afectan la dispersión, actividad catalítica y selectividad del catalizador, su preparación, o el estado de oxidación de los metales [4-6]; sin embargo, no se ha realizado un análisis del efecto de la temperatura de regeneración en éstos. Además, se ha reportado poco sobre la influencia del contenido de cloro en el desempeño del catalizador Platino-Estaño (Pt-Sn), los trabajos realizados sobre esto, han sido únicamente para catalizadores monometálicos o bien bimetálicos tales como Pt-Re/ Al_2O_3 [7- 9].

La falta de estudios sobre la influencia que tiene el contenido de cloro en catalizadores bimetálicos Pt-Sn/ Al_2O_3 , han llevado a generalizar los resultados obtenidos para catalizadores monometálicos [9]. Es decir, dicho efecto se ha extrapolado para predecir el comportamiento en catalizadores bimetálicos.

Para catalizadores monometálicos, hay un intervalo óptimo de concentración de cloro para las reacciones de reformación, resultante de la dependencia entre el grado de aromatización y el alcance de la hidrodeseintegración, este intervalo corresponde al de la mínima depositación de carbón en el catalizador. Para el catalizador bimetálico Pt-Ir, fue encontrada la formación mínima de coque como función de la concentración de cloro en el catalizador [10].

Existe un contenido óptimo de cloro en el catalizador que produce el balance adecuado de las dos funciones catalíticas (ácida y metálica) y como consecuencia muestra alta actividad y

buena selectividad hacia compuestos aromáticos, así como una baja rapidez de formación de coque. Todas estas características son deseables en el catalizador regenerado.

Por esto, es de interés estudiar la relación entre las condiciones de regeneración (T, P y t) con las propiedades texturales y fisicoquímicas (Volumen de Poro, Área específica, dispersión metálica y contenido de cloro) que tendrá el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃-Cl.

En este trabajo se desea estudiar la regeneración del catalizador —la cual incluye, principalmente, las etapas de combustión de coque y oxiclорación— con el fin de encontrar su relación con la dispersión metálica y la acidez que presentará el catalizador después de este proceso. Para lograr esto se siguió la siguiente metodología:

- * Combustión de coque: se varió la temperatura, el tiempo y la presión parcial de oxígeno.
- * Oxiclорación: Se variaron las condiciones en la temperatura, el tiempo y la cantidad de compuesto clorado agregado.

Posteriormente, se realizó la reducción del catalizador con hidrógeno, sin variar ninguna condición, manteniendo el tiempo, el flujo, la presión y la temperatura constantes.

Aunque estos análisis ya han sido realizados, existen únicamente para catalizadores que combinan otros metales o bien, preparados en el laboratorio, por lo que los resultados obtenidos no son necesariamente representativos a las condiciones con las que se trabaja en las plantas reformadoras de nafta.

Para tener un mayor apego a las condiciones de operación de la planta, en este estudio se empleó un catalizador bimetálico Pt-Sn/Al₂O₃-Cl desactivado bajo condiciones industriales en un proceso de reformación catalítica de naftas con regeneración continua de catalizador (proceso CCR), además de que las variables modificadas y estudiadas se ajustaron con las de operación normal de planta.

En la determinación de las propiedades de los sólidos se realizaron pruebas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (área, tamaño promedio de poro), adsorción química (acidez, dispersión metálica), oxidación a temperatura programada (determinación de la concentración de coque), desorción de amoníaco a temperatura programada (fuerza ácida) y determinación volumétrica Volhard-Charpienter (concentración de Cl⁻ en el catalizador).

A. JUSTIFICACIÓN

La desactivación del catalizador de reformación ha sido extensamente estudiada y se han desarrollado distintas aproximaciones para simular la desactivación por formación de coque; aunque actualmente no se ha aceptado ningún modelo general.

Los procesos de sinterización y redispersión del metal han sido extensamente investigados [6], sin embargo, como se ha visto, en la mayoría de los casos las pruebas han sido realizadas bajo condiciones experimentales que no se emplean comúnmente a nivel industrial.

En las plantas de reformación catalítica de naftas el ajuste de las condiciones de regeneración se basa en el índice de octano obtenido en el producto o en el rendimiento líquido y no en las características físicas o químicas que presenta el catalizador a la entrada y la salida de los regeneradores, esto debido, posiblemente, a la dificultad de predecir el comportamiento del catalizador a partir de conocer sus características. Asimismo, la complejidad de las reacciones involucradas en la regeneración no permite extrapolar los resultados observados en un sistema a otro.

Estas observaciones han generado el interés en estudiar la regeneración del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ de uso comercial.

B. OBJETIVO

En este trabajo se estudiaron condiciones de baja temperatura de operación durante la regeneración del catalizador bimetálico Pt-Sn/Al₂O₃-Cl empleado actualmente en plantas de reformación catalítica del país. Es parte de un proyecto de investigación de mayor alcance que busca redefinir las condiciones de operación en los regeneradores que permitan el desempeño óptimo del catalizador y de ser posible le permita un mayor tiempo de vida.

El objetivo propuesto es:

- Estudiar el comportamiento de la aglomeración-dispersión del catalizador durante las etapas de regeneración. Esto se logrará mediante las siguientes actividades:
 - ∞ Probar diferentes temperaturas en la etapa de combustión de coque para determinar el comportamiento de las propiedades del catalizador al final de este paso.

∞ Variar las condiciones en la etapa de oxiclорación (temperatura, tiempo y cantidad de Cl), para obtener una dispersión metálica óptima en el catalizador y una concentración de Cl⁻ para mejorar el desempeño del catalizador en la reformación.

∞ BIBLIOGRAFÍA

1. Donald M. *Catalytic reforming*, Little PennWell Books. 1985.
2. C. Audo, J. F. Lambert, M. Che, B. Didillon. *Synthesis of platinum-tin/ alumina reforming catalysts from a well-defined platinum-tin precursor complex*, Catalysis Today 65 (2001) 157-162
3. Fabio B. Passos, Martin Schmal, and M. A. Vannice. *Ethylene Adsorption on Al₂O₃ – Supported Pt, Pt-Sn, and Pt-In Catalysts*, Journal of Catalysis 160, 118-124 (1996)
4. Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (CCR Regeneration Section) MOB
5. X. H. Ren, M. Bertmer, S. Stapf, D. E. Demco, B. Blümich, C. Kern, A. Jess. *Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst*, Applied Catalysis A: General 228 (2002) 39-52
6. Monzón, T. F. Garetto, A. Borgna. *Sintering and redispersion of Pt/γ-Al₂O₃ catalyst: a kinetic model*, Applied catalysis A: General 248 (2003) 279-289
7. R. J. Verderpm. C.L. Pieck. M. R. Sad an J. M. Parera. *Influence of chlorine content on the behavior of Pt-Re/Al₂O₃ Catalyst for naphtha reforming*, Applied Catalysis, 21 (1986) 239-250
8. J. M. Grau, E. L. Jablonski, C. L. Pieck, R. J. Verderonde and J. M. Parera. *Optimum chlorine content on a commercially operated Pt-Re/Al₂O₃-Cl Catalyst as a function of the specific surface area*. Applied Catalysis, 36 (1988) 109-117
9. Castro, O. A. Scelza, G. T. Baronetti, M. A. Fritzler and J. M. Parera. *Chlorine adjustment in Al₂O₃ and naphtha reforming catalysts*. Applied Catalysis, V6 (1983) 347-353
10. Bishara, K. M. Murad, A. Stanislaus, M. Ismail and S. S. Hussain. *Chlorine leaching and replenishing studies on a bimetallic reforming catalyst*. Applied Catalysis, V7 Issue 3 (1982) 337-349

CAPÍTULO 1

GASOLINAS

A principios del siglo pasado, la producción de gasolina de calidad era cuestión de suerte pues dependía de la calidad del crudo descubierto. La naturaleza proporcionaba los ingredientes, casi siempre parafinas (hidrocarburos lineales y cíclicos), pero diluidos con otros componentes contenidos en el petróleo crudo [1].

En la actualidad, la gasolina se obtiene mediante diferentes procesos de reformación de petróleo. Las principales razones son:

- Los crudos tienen un máximo de 25-30% de gasolina natural con índices de octano de 40 a 60, los cuales son demasiado bajos para usarse en los motores de combustión interna. Esto se debe a la estructura molecular de los hidrocarburos que la constituyen.
- La cantidad de gasolina primaria o natural contenida en los crudos es insuficiente para satisfacer la gran demanda provocada por la gran cantidad de vehículos que circulan diariamente.

A. ANTECEDENTES

El petróleo y el gas natural son los recursos de mayor importancia dentro de la industria en México y constituyen también un factor decisivo en el crecimiento de la economía nacional debido a su significativo aporte de divisas, a su cuantiosa contribución fiscal, a la generación de empleos y a la demanda de insumos industriales [2].

El descubrimiento de yacimientos a finales de los años setenta situó a México entre los cinco primeros países exportadores de petróleo en el mundo. Actualmente, las principales zonas de explotación se localizan en el sur del país, en una región comprendida entre los estados de Tabasco y Chiapas, y en la plataforma marina de Campeche, que junto con la zona costera del Golfo, Tamaulipas y Veracruz, constituyen la gran zona petrolera de México.

En México se extraen, esencialmente, los siguientes tipos de petróleo [3]:

☞ Petróleo súper ligero (Crudo tipo Olmeca)

Proviene principalmente de los yacimientos localizados en la Región Sur del territorio nacional, en los estados de Chiapas y Tabasco, representando el 19 % del total producido en el país. El 90% de sus componentes están constituidos por hidrocarburos ligeros y gasolinas además de contener máximo 0.8% en peso de azufre. Tiene una densidad API¹ de 39.3 °

☞ Petróleo ligero (Crudo tipo Istmo)

Se obtiene esencialmente de los yacimientos localizados en la Región marina del Golfo de Campeche, representa el 26 % del total producido en el país. El 70% de sus componentes son gasolinas y destilados intermedios (querosina y diesel). Contiene máximo 1.3 % en peso de azufre. Su densidad API es de 33.6 °

☞ Petróleo pesado (Crudo tipo Maya)

Se extrae primordialmente de los yacimientos localizados en la Región marina Noreste del Golfo de Campeche, representan el 55 % de la producción total del país. La mitad de sus componentes son fracciones pesadas que eventualmente forman parte del combustóleo, el restante está integrado por fracciones ligeras, de las que se producen las gasolinas y destilados. Su contenido de azufre es de 3.3 a 3.5 % en peso. El valor de la densidad API es de 22°

A partir de los años 20, como consecuencia de los mayores requerimientos en los motores de explosión, derivados del aumento de compresión para mejorar su rendimiento, se inició el uso de compuestos antidetonantes a base de plomo (Pb) y manganeso (Mn) en las gasolinas [3]. Tiempo después se descubrió que la presencia de plomo en el aire tiene diferentes efectos contra la salud en función de la concentración y del tiempo a que se esté expuesto.

¹ API. En la industria petrolera se utiliza la relación: °API= (141.5/densidad relativa) – 131.5. mientras más alto el valor, se tratará de un producto más ligero y si el valor es menor, se trata de un producto pesado.

En los 70's, ante los graves problemas de deterioro ambiental del planeta y su impacto sobre los seres humanos, los gobiernos de diversos países iniciaron una serie de acciones para detener y prevenir esta problemática ambiental. Una de las acciones que se inició en los países industrializados fue reducir el contenido de plomo en las gasolinas. Para poder eliminar el plomo hay que sustituir los compuestos de éste por otras sustancias que tengan el mismo efecto antidetonante. Las compañías petroleras han aumentando las proporciones de hidrocarburos aromáticos, isoparafinas y compuestos oxigenados, cuyo exceso debe ser recirculado al motor o transformado en el catalizador para evitar que éste sea emitido directamente a la atmósfera en forma de hidrocarburos sin quemar.

La cualidad antidetonante de las gasolinas sin plomo, está relacionada con la estructura química de los hidrocarburos que la constituyen. Parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos son los principales hidrocarburos que componen la gasolina. Las parafinas lineales tienen el número de octano más bajo de la familia de hidrocarburos, mientras que isomerizadas o ramificadas tienen un número de octano bastante mayor.

Las gasolinas que tienen un alto índice de octano producen una combustión más suave y efectiva. El índice de octano de una gasolina es una medida de su capacidad antidetonante. Se obtiene por comparación del poder detonante de la misma con el de una mezcla de iso octano y heptano. La escala del número de octanos ha sido definida designando 0 al n-heptano, que es particularmente propenso a la detonación, y 100 al iso octano (2,2,4 trimetilpentano), uno de los C₈'s mas ramificados. Existen tres diferentes índices de octano asociados con cada gasolina:

- ✿ El RON (Research Octane Number) índice que es medido bajo condiciones de laboratorio, a baja velocidad cuando la aceleración es frecuente. Simula el funcionamiento del motor en la ciudad (Método F-1).
- ✿ El MON (Motor Octane Number) medido a condiciones severas de operación, es decir, alta temperatura, alta velocidad y carga pesada. Simula el funcionamiento del motor en autopistas (Método F-2).
- ✿ El valor que relaciona a ambos, para dar un panorama más cercano a las condiciones de manejo es el promedio de estos valores:

$$\text{Índice de octano} = \frac{\text{RON} + \text{MON}}{2}.$$

El RON es el número de octano frecuentemente citado en la literatura. La diferencia entre el RON y el MON es llamada sensibilidad [4].

El octanaje nos indica la presión y temperatura a que puede ser sometido un combustible carburado (mezclado con aire) sin auto-incendiarse.

La alimentación, de bajo número de octano, de las reformadoras contiene grandes cantidades de parafinas lineales y relativamente bajas cantidades de parafinas ramificadas, naftenos, olefinas y aromáticos. La Tabla 1.1 presenta el número de octano de los hidrocarburos puros e indica el tipo de hidrocarburos deseables para la gasolina de alto octano.

Tabla 1.1. Número de octano de hidrocarburos puros

Hidrocarburo	Número de octano
Parafinas	
n-Butano	113
n-Pentano	62
n-Hexano	19
n-Heptano	0
n-Octano	-19
2-Metilhexano	41
2,2 Dimetilpentano	89
2,2,3 Trimetilbutano	113
Naftenos (Cicloparafinas)	
Metilciclopentano	107
1,1 Dimetil ciclopentano	96
Ciclohexano	110
Metilciclohexano	104
Etilciclohexano	43
Aromáticos	
Benceno	99
Tolueno	124
1,3 Dimetilbenceno	145
Isopropilbenceno	132
1,3,5 Trimetilbenceno	171

Resumiendo, una olefina tendrá mayor número de octano que su correspondiente parafina, los naftenos y cicloparafinas tienen el número de octano bastante alto. Aunque la relación entre la estructura del hidrocarburo y el nivel de detonación es complicada, estas generalizaciones dan una indicación de lo que la reformación busca obtener para aumentar el número de octano en las gasolinas.

B. PRODUCCIÓN

Aunque los procesos de refinación disponibles caen dentro de dos grupos principales: separación física (destilación, cristalización, extracción por disolvente, adsorción, absorción, etc.) y conversión química (deshidrogenación, polimerización, isomerización, alquilación, etc.), estos últimos son objeto de estudio, debido a que es en las reacciones donde se aumenta el octanaje, y no en los procesos de separación [5].

Normalmente se considera nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra entre 28 y 175 °C (umbral que varía en función de las necesidades comerciales de la refinería). A su vez, esta nafta se subdivide en nafta ligera (hasta 100 °C) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con número de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante *el proceso de reformación catalítica de naftas*, proceso por el cual se obtienen aromáticos e isómeros que incrementan el número de octano, produciendo a la vez una cantidad considerable de hidrógeno.

Para aumentar el octanaje de los hidrocarburos, modificando su estructura, se emplean diversos procesos que constituyen una refinería, los principales se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Procesos que constituyen las refinerías

Descomposición	Rearreglo Molecular	Construcción molecular
* Desintegración térmica	* <i>Reformación</i>	
* Reducción de viscosidad	* Isomerización	* Alquilación
* F C C	* Hidrodesulfuración	* Esterificación
* Hidrodesintegración	* Hidrogenación de olefinas	* Polimerización
* Coquización	* Hidrogenación selectiva de olefinas	* Dimerización
* Gasificación	* Saturación de aromáticos	
	* Deshidrogenación	

Entre estos procesos se encuentra el de reformación, el cual tiene entre sus principales productos a los hidrocarburos aromáticos. Debido a que estos compuestos aromáticos (benceno tolueno y xileno principalmente), isoparafínicos y oxigenados son carcinogénicos, su

El alquilado se obtiene a partir de isobutano y butenos, mediante un proceso homogéneo que usa como catalizador ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico. Tampoco tiene azufre, benceno, aromáticos ni olefinas. Sus números de octano (MON/RON) están en 94/95.

El MTBE (metil terbutil éter) y el ETBE (etil terbutil éter) se obtienen de la reacción del isobuteno con metanol y el etanol, respectivamente. El uso de ambos componentes se ha extendido desde los años ochenta, coincidiendo con las restricciones al uso de aditivos con plomo en los Estados Unidos, la Unión Europea y otros países.

Además de los componentes citados, la mayoría de la gasolina que se comercializa contiene aditivos con compuestos que presentan propiedades detergentes o lubricantes.

Los principales centros de procesamiento del país son presentados en la Figura 1.2



Figura 1.2. Principales refinerías mexicanas. [8]

Capacidad de producción en millones de barriles diarios (MBD)

- ⌘ Cadereyta 270 MBD Construida en 1979 Abastece la demanda de combustible del norte del país
- ⌘ Cd Madero 195 MBD Construida en 1960 Abastece la demanda del centro y del golfo

-
- ⌘ Minatitlán 200 MBD Construida en 1956 Abastece la demanda del sur y de la península
 - ⌘ Salina Cruz 330 MBD Construida en 1979 Abastece la demanda de combustibles en la costa oeste.
 - ⌘ Tula 320 MBD Construida en 1976 principal proveedor de combustible de la Cd de México
 - ⌘ Salamanca 245 MBP Construida en 1950 Abastece la demanda de combustibles en las regiones central y oeste del país además de la demanda de lubricantes de todo el país.

PEMEX tiene seis refinerías dentro de México y controla el 50 % de una refinería en Deer Park, Texas, lo cual da a la empresa una capacidad total de refinación de 1.73 millones de barriles diarios [7]. En 2001 el gobierno dio inicio a un programa a largo plazo para la modernización de sus seis refinerías, diseñado no sólo para aumentar la capacidad total de refinación de 350,000 barriles diarios sino también para mejorar la calidad de la gasolina al reducir los niveles de azufre y de plomo, satisfaciendo así las nuevas normas ambientalistas y las demandas del mercado.

Hasta ahora, los trabajos en cuatro refinerías, Madero, Salamanca, Tula y Cadereyta, se han terminado. PEMEX planea ahora invertir en la modernización de la refinería de Minatitlán, no sólo para optimizar la producción y el aprovechamiento del crudo rico en azufre, sino también para duplicar la capacidad de esa planta a 328,000 barriles para 2008.

⌘ BIBLIOGRAFÍA

1. *Tipos de gasolina.* Artículo obtenido vía internet. Dirección: http://www.gratiszona.com/motor/tipos_gasolina.htm
1. *Gasolinas* Artículo obtenido vía internet. Dirección: <http://www.cideiber.com/infopaises/Mexico/Mexico-04-05.html>
2. *Refinación.* Artículo obtenido vía internet. Dirección: <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/refina03.htm>
3. Schifter Isaac, López Salinas *Usos y Abusos de las Gasolinas* Esteban. La ciencia para todos. 1998

4. Charles N. Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill.
5. *Reformación de naftas (Introducción)* Baxin Pelayo Guadalupe Tesis Licenciatura 1979
6. *Gasolinas* Artículo obtenido vía internet.
Dirección: <http://www.cideiber.com/infopaises/Mexico/Mexico-04-05.html>
7. Reporte de Tendencia No. 2: Procesos nuevos de refinación, combustibles sintéticos y productos petroquímicos. Artículo obtenido vía internet. Dirección: www.achemamerica.de/images/tr2_s.pdf
8. *Refinerías en la República Mexicana*. IMP México 2005
9. Chunshan Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline. Diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today*. 86 (2003) 211-263.

CAPÍTULO 2

REFORMACIÓN

La reformación de la estructura molecular de las gasolinas, particularmente de las naftas, es necesaria debido a las exigencias de los motores modernos que usan combustibles con alto poder antidetonante (alto octanaje) [1].

A. GENERALIDADES

En la industria del petróleo, la palabra “reformación” es usada para designar al proceso en el cual la estructura molecular de los compuestos contenidos en las naftas se modifica, o reforma, con el objeto de disminuir la tendencia a la detonación (aumentar el número de octano) de estas naftas en la combustión interna de los motores [2]. Además de producir una mezcla de hidrocarburos de alto octano, la reformación se expandió para incluir la producción de aromáticos específicos (planta de reformación BTX) de esta manera la industria química cuenta con benceno, tolueno y xileno de alta pureza [3].

Algunos usos de los productos obtenidos en la planta BTX son [4]:

- ▲ *Benceno*, en la producción de estireno, fenol, detergentes sintéticos, ciclohexano para nylon, anilina, DDT, anhídrido maleico, diclorobenceno, hexacloruro de benceno, nitrobenceno, difenilo, insecticidas, fumigantes, disolventes, para eliminar pinturas y en pegamento para caucho.
- ▲ *Tolueno*, gasolina de aviación, como materia prima para benceno, fenol y caprolactama; disolvente para pinturas y revestimientos, gomas, resinas, la mayoría de aceites, caucho, organosoles de vinilo; diluyentes de lacas de nitrocelulosa; disolventes de adhesivos en juguetes de plástico y modelos de aeroplanos; productos químicos (ácido benzoico, derivados del bencilo y el benzoílo, sacarina, medicinas, colorantes,

perfumes; fuente de toluenodiiisocianatos (resinas de poliuretano); explosivos (TNT); sulfonatos de tolueno (detergentes) y contadores de destellos.

- ▲ *Xileno*, revestimientos protectores; disolvente para resinas alquídicas, lacas, esmaltes, cementos de caucho; síntesis de químicos orgánicos. Todos éstos importantes precursores de cadenas de producción de petroquímicos no básicos.

Otro producto muy valioso de la reformación es el hidrógeno, éste es empleado para la preparación de las cargas de reformación así como en otros procesos de hidrotratamiento.

Dada la importancia del proceso y el objetivo que se persigue, es necesario tener un amplio conocimiento de su operación, de las características de la carga, de las reacciones que ocurren y de las modificaciones que éstas sufren por efecto de las condiciones de operación además de considerar el carácter funcional del catalizador.

B. EVOLUCIÓN DEL PROCESO

El proceso de reformación catalítica se ha mejorado continuamente para satisfacer las necesidades cambiantes en la industria del petróleo. Los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores e ingeniería han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, trayendo consigo cambios sustanciales en éste.

Esta flexibilidad se ha traducido en el surgimiento de nuevos procesos (cíclicos y continuos) así como también en el uso de nuevos catalizadores los cuales presentan mayor actividad y estabilidad.

Reformación térmica

El primer proceso de refinación usado para cambiar la composición de las naftas con el objeto de mejorar su octano fue la reformación térmica, introducida alrededor de 1930.

Este proceso era llevado a cabo a 540 °C y presiones en el rango de 35 a 70 kg/cm²[5]. En éste, se obtenían olefinas a partir de parafinas; se craqueaban parafinas de alto peso molecular para producir hidrocarburos de bajo peso molecular, buscando siempre compuestos con alto número de octano. La concentración de aromáticos en la corriente líquida aumentaba debido a que la cantidad de parafinas disminuía por la desintegración que las transformaba en hidrocarburos más volátiles.

Aunque otras reacciones están involucradas, el resultado de las presentadas, era el incremento del número de octano hasta 85, lo cual es muy bajo para la demanda actual. La formación de aromáticos con alto número de octano era insignificante en la reformación térmica.

Reformación catalítica

Posiblemente, la alta desintegración de parafinas de alto a bajo peso molecular que se daba en el proceso térmico y la imposibilidad de sintetizar aromáticos fue lo que incentivó a desarrollar un proceso de reformación catalítica que tuviera mayor selectividad hacia las reacciones deseadas y que minimizara las indeseables.

El primer proceso catalítico que surgió de este esfuerzo fue el de reformación catalítica a base de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ llamado proceso hidroforming (1941). Éste fue el primer catalizador de reformación que se usó. Desde el inicio se vio que este catalizador metal-óxido-soporte era probablemente un catalizador bifuncional ya que poseía propiedades ácidas que lo hacían efectivo en la isomerización además de propiedades metálicas que permitían la hidrogenación y deshidrogenación de los reactivos. Este catalizador tenía la desventaja de que perdía muy pronto su actividad catalítica por lo que requería regeneración frecuente para restaurar sus sitios activos. Teniendo en cuenta estas características, se llegó a la conclusión de que un buen catalizador de reformación debería presentar ambas propiedades (centros ácidos y metálicos), o bien, se podrían utilizar dos catalizadores que tuvieran estas características, sin embargo esto último resultaría poco práctico.

Siguiendo con la búsqueda de un catalizador bifuncional, pronto se desarrolló uno más efectivo. En este catalizador se soportaba un metal hidrogenante, deshidrogenante, como el platino, en un sólido ácido tal como sílica-alúmina o alúmina tratada con halógenos [6].

La primera instalación de reformación catalítica (RC) con catalizador monometálico de Pt, llamado “Proceso Platforming” licenciado por la compañía Universal Oil Products (UOP) entró en operación en 1949. De 1958 a 1962, aumentó el número de estas unidades de 110 a 275.

En 1967 fueron utilizados por primera vez los catalizadores de $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y fue llamado proceso “Powerforming” patentado por Exxon Research and Engineering Co. [10]. Con esta sustitución se logró como resultado un aumento en la selectividad y un incremento muy importante en el tiempo de operación entre cada regeneración. En el plano industrial otros

catalizadores bimetálicos han alcanzado importancia, en especial Pt-Ir y Pt-Sn. Se ha visto que el catalizador que más retarda el envenenamiento por coque es el que contiene Pt-Ir. El problema de éste es que, debido al alto costo del iridio y a que el método de recuperación resulta muy elevado, el proceso no es redituable. [1]

Los catalizadores bimetálicos presentan mayor estabilidad operacional, pero son más sensibles al envenenamiento por impurezas en la carga, por ejemplo, azufre.

La aparición de los catalizadores polimetálicos es reciente. En éstos se encuentra asociado el platino al menos con otros dos metales, sin embargo, aun se sabe muy poco sobre ellos, y su aplicación industrial no es importante desde el punto de vista cuantitativo. [5]

Inicialmente se empleo el proceso semirregenerativo (SR) en el que se requiere que el reactor se desconecte del resto del proceso para la regeneración del catalizador. Dependiendo de la severidad de la operación, se requerirá regenerarlo después de 3 a 24 meses[5]. El proceso Platforming, que pertenece a los de este tipo, es el más usado en la mayoría de las refinerías.

En el proceso cíclico se cuenta con un reactor adicional en el cual el catalizador puede regenerarse sin tener que parar la unidad. Cuando la actividad catalítica en uno de los reactores de proceso cae del nivel deseado, el reactor se aísla del resto del sistema y se reemplaza por el reactor adicional. El catalizador en el reactor reemplazado se pasa por un tratamiento especial para regenerarlo. Después de la regeneración, este reactor se usa para reemplazar al siguiente que lo necesite.

A partir de que fue comercializada la primera unidad Platforming, UOP¹ ha sido la compañía vanguardista en la tecnología de la reformación. UOP ha hecho innovaciones en varios rubros, incluyendo la optimización de variables de proceso, formulación de catalizadores, diseño de equipo y maximización en la producción. Estos avances fueron impulsados por la necesidad de incrementar la conversión y el número de octano controlando, al mismo tiempo, la desactivación del catalizador.

Las primeras unidades Platforming fueron llamadas semiregenerativas (SR), o de cama fija, estas unidades empleaban catalizadores monometálicos al inicio. La característica principal de las unidades SR, es que éstas deben salir de operación para regenerar el catalizador. Esta regeneración consiste en la combustión de coque depositado y en el reacondicionamiento del metal activo. Para maximizar el tiempo de vida (ciclo) del catalizador entre regeneraciones,

¹ Universal Oil Products

estas primera unidades fueron operadas a altas presiones, en el rango de 28 a 35 kg/cm² (27.2 a 34 atm).

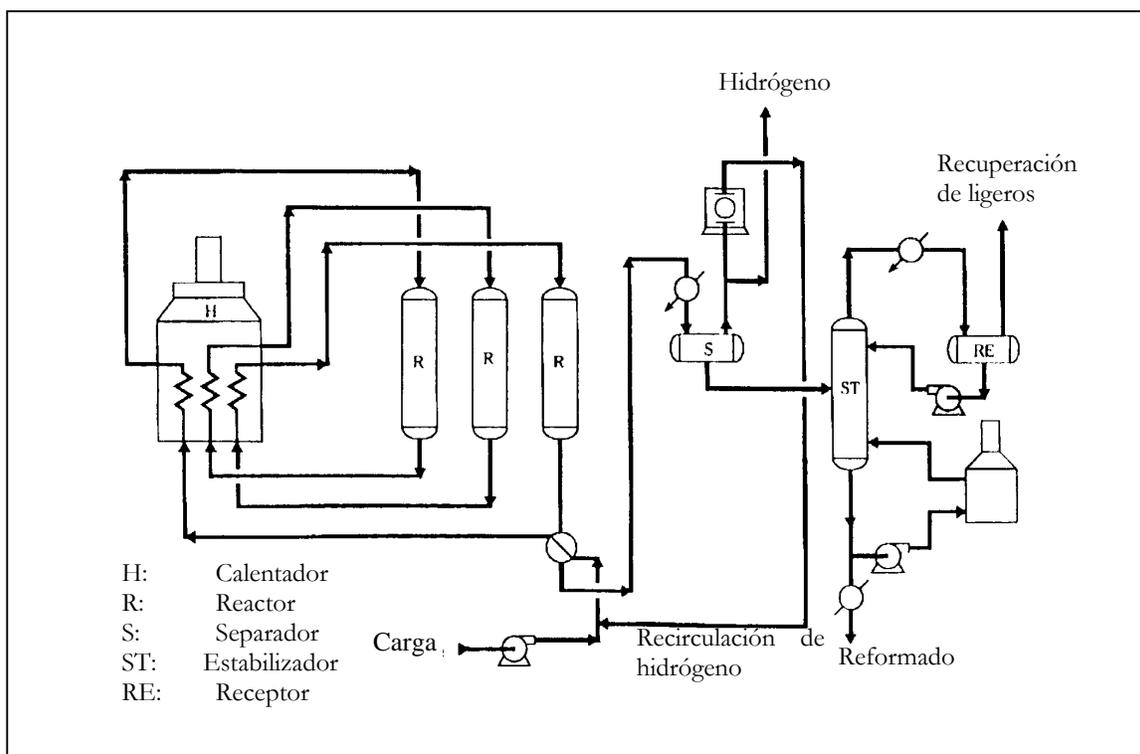


Figura 2.1. Proceso Platforming Semirregenerativo (SR)

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama típico del proceso SR, la corriente de alimentación a la unidad de reformación es mezclada con una corriente de recirculación de gas hidrógeno. Para elevar su temperatura hasta la requerida para la reacción se intercambia calor con el efluente del último reactor, posteriormente entra a un horno a fuego directo en el que alcanza la temperatura requerida. Finalmente, se alimenta a la sección de reactores, que pueden ser tres o cuatro conectados en serie. Debido a que la mayor parte de las reacciones son endotérmicas, es necesario el uso de hornos para aumentar la temperatura entre los reactores. El efluente del último reactor es parcialmente enfriado al intercambiar calor con la corriente de alimentación —buscando aprovechar la máxima cantidad de energía—. El enfriamiento hasta la temperatura ambiente es alcanzado mediante el uso de aire o agua de enfriamiento. Posteriormente, el efluente se carga a la sección de separación, donde los productos líquidos y gases son separados. Una porción de gas del separador se comprime y se recircula a la sección de reacción. El hidrógeno neto producido es enviado a los lugares que requieren hidrógeno dentro del complejo o usado como combustible para calentamiento. El líquido separado es

bombearse al estabilizador de productos, donde los hidrocarburos ligeros más volátiles son separados de los productos de alto octanaje.

UOP mejoró el proceso Platforming introduciendo catalizadores bimetálicos a las unidades SR. Este catalizador permitió disminuir la severa presión de operación que se tenía obteniendo un número de octano de 95 a 98 con la típica duración de ciclo de 1 año. Sin embargo, la alta coquización del catalizador siguió limitando la operación y la posibilidad de disminuir más la presión. La simple evolución del catalizador no resolvió el problema; fue necesaria una innovación en el proceso. En 1960, se desarrolló el proceso de reformación cíclico para disminuir esta barrera. El proceso de reformación cíclico aún usaba camas fijas de catalizador, pero contaba con un reactor adicional de reserva, éste podía sustituir a cualquiera de los otros reactores que conformaban el tren cuando requiriera ser regenerado. De esta forma, sólo un reactor a la vez se pondría fuera de operación para ser regenerado mientras que la planta continuaba en operación sin disminuir la producción.

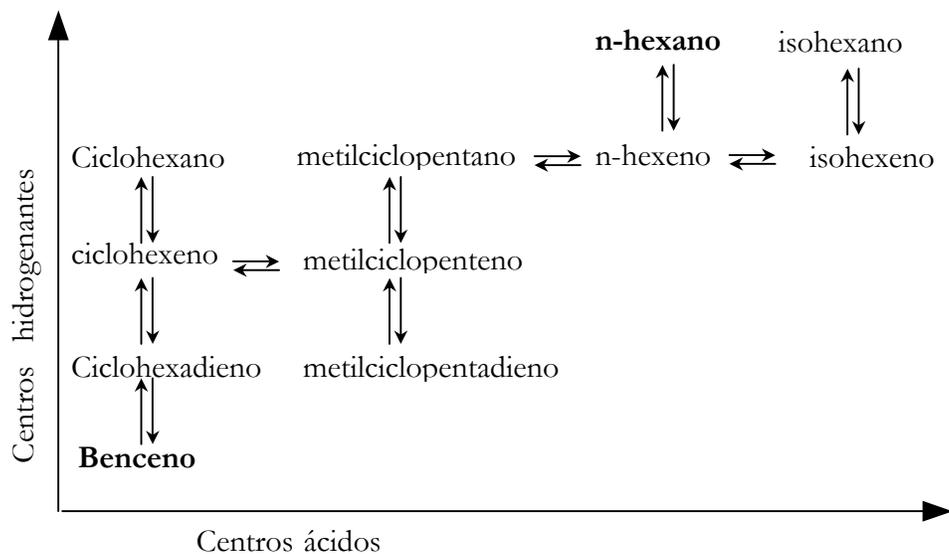
En los últimos 10 años, la reformación catalítica (RC) se ha desarrollado poderosamente por la producción de nuevos catalizadores que aumentan la relación del rendimiento líquido con el índice de octano además de trabajar con relaciones H_2/HC más pequeñas, lo que permite aumentar la producción de gasolina con un alto contenido de aromáticos en las unidades ya existentes, ya sea mediante la operación a presiones inferiores o por la obtención de ciclos de operación más grandes [6].

UOP sabía de las limitaciones (en cuanto a estabilidad del catalizador se refiere) en el uso de camas fijas, por lo que desarrolló el proceso Platforming con regeneración continua (CCR). La primera unidad Platforming con sistema de regeneración continua del catalizador inició su operación a escala industrial en mayo de 1971, teniendo una capacidad de 20,000 BPD. En este proceso la sección de reacción de lecho móvil se encuentra acoplada a una sección de regeneración, ambas diseñadas para operar en forma continua e independiente. El catalizador se remueve continuamente del último reactor, posteriormente se regenera a condiciones y velocidad controladas y finalmente se alimenta al primer reactor, con lo que esencialmente, se está reformando con catalizador fresco, es decir, con alta actividad y selectividad. Esto permite operar a bajas presiones obteniendo de esta manera mayor rendimiento en el producto líquido. El espacio-velocidad (LHSV) es mayor, con lo que se reducen los costos de inversión, además de que el utilizar una baja relación H_2/HC disminuye los gastos de

operación; además, se asegura una alta producción de H_2 , la cual es prácticamente constante, tanto en cantidad como en calidad.

C. QUÍMICA Y TERMODINÁMICA DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA

La reformación catalítica de naftas es uno de los principales procesos de la refinación del petróleo. En reformación, las moléculas que se encuentran en el rango de la gasolina son reestructuradas sin cambiar su número de átomos de carbono. Las reacciones que incluyen isomerización, hidrogenación, deshidrociclización y deshidrogenación, entre otras, permiten una mejora notable en el número de octano de las gasolinas. El catalizador para las reacciones de reformación contiene pequeños cristales de Pt o de aleaciones de Pt soportados en alúmina clorada. El catalizador es llamado bifuncional debido a que tanto el componente metálico y el ácido juegan roles activos.



Esquema 2.1. Diagrama de Mills para el n-hexano [1]

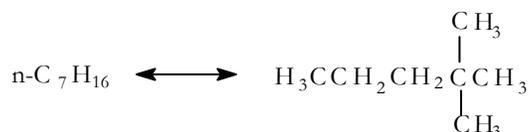
Algo notable de estas funciones es que trabajan conjuntamente y que los productos intermediarios son olefinas ó parafinas cíclicas. El esquema 2.1 muestra el diagrama de Mills y en éste se puede apreciar como los sitios activos trabajan a la par y que el reactivo pasa de uno a otro para modificar su estructura hasta llegar a la forma más estable a las condiciones del proceso [1]. En este diagrama se ejemplifica la conversión de n-hexano a benceno: al contacto con el catalizador, el n-hexano es deshidrogenado en el sitio metálico, después, la olefina obtenida se protona en el sitio ácido formando isohexeno o metilciclopentano, este producto

sufre una nueva deshidrogenación para transformarse en metilciclopenteno o bien metilciclopentadieno, el primero, produce ciclohexeno en los centros ácidos, el cual después de una serie de deshidrogenaciones produce benceno.

A partir del esquema 2.1 podemos relacionar las reacciones principales que se involucran en la reformación con los reactivos alimentados al reactor.

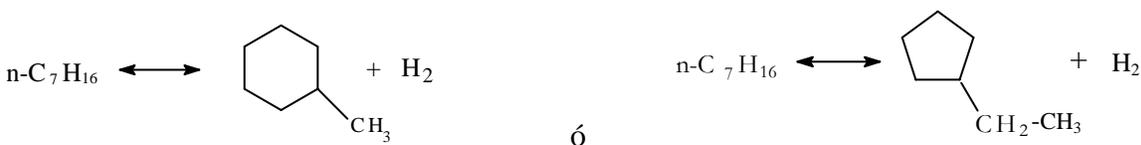
Los principales cambios que sufren los componentes de la nafta alimentada al reactor se pueden resumir en:

Parafinas: Las naftas típicas del petróleo y muchas cargas de las refinerías contienen entre 15 y 75% de parafinas lineales con un número de octano típico menor de 50. Éstas pueden ser isomerizadas a moléculas ramificadas:



Esta reacción se lleva a cabo en los dos tipos de sitios activos del catalizador y es ligeramente exotérmica.

Las n-parafinas también se involucran en reacciones de deshidrociclización para producir cicloparafinas:



Siendo estas reacciones las más difíciles de originar, endotérmicas y favorecidas por altas temperaturas y bajas presiones.

Estas parafinas también son hidrodésintegradas:



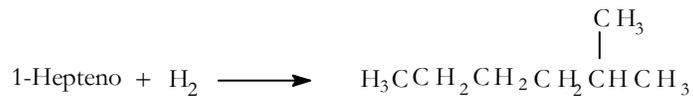
Esta es una reacción indeseable exotérmica, promovida por alta temperatura y presión, sucede en la parte ácida del catalizador.

Se puede dar deshidrogenación de parafinas a olefinas, aunque, debido a la atmósfera tan rica en H₂, su concentración en la carga final es nula o despreciable.



Olefinas: Éstas usualmente no se presentan en la carga de naftas lineales y aunque son indeseables en altas concentraciones, también son un intermediario muy importante en las

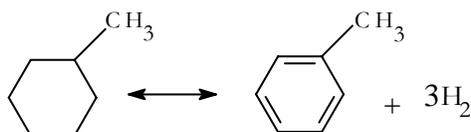
reacciones de reformación. Pueden ser hidroisomerizadas para dar isoparafinas de la siguiente forma:



Ésta es una reacción exotérmica y es favorecida por el aumento de la presión total y parcial de hidrógeno.

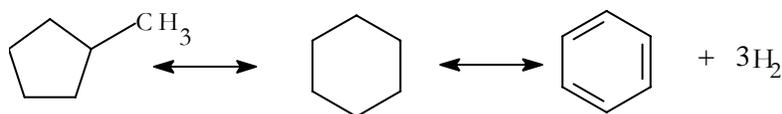
Dentro de las reacciones que afectan a las olefinas, éstas también pueden sufrir ciclización.

Naftenos: Las alimentaciones típicas contienen naftenos como ciclopentanos y ciclohexanos, usualmente más de los primeros. Los ciclohexanos pueden deshidrogenarse para dar aromáticos:



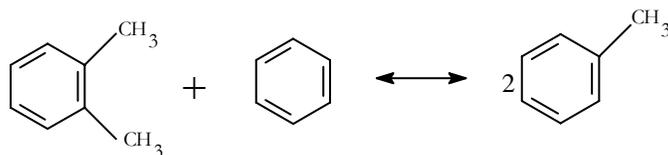
Esta es la reacción más importante en la reformación, ya que se obtienen los productos deseables. Es endotérmica, ocurre en la parte metálica del catalizador y es favorecida por altas temperaturas y bajas presiones.

Los ciclopentanos pueden ser hidroisomerizados para dar ciclohexanos que con subsecuente deshidrogenación darán aromáticos:

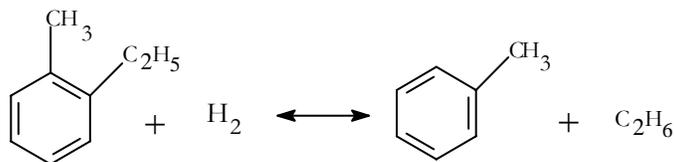


La primera reacción depende de las condiciones del proceso, es una etapa controlante ligeramente exotérmica. A la temperatura a la que se lleva a cabo la reformación, los productos favorecidos son los ciclopentanos.

Hidrocarburos cíclicos insaturados: Pocas veces se presentan en la carga, aunque pueden ser generados en el reactor. La reacción de aromáticos sustituidos puede ocurrir como sigue:

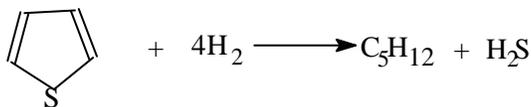


Los aromáticos pueden sufrir también hidrodealquilación:



Esta consiste en la separación de las cadenas laterales ligadas a los anillos aromáticos (la apertura del anillo aromático a condiciones de la reformación no ocurre). Es favorecida por altas temperaturas y presiones, y cuando la cadena del anillo es mayor, la reacción es promovida por la parte ácida del catalizador.

Otras reacciones. Son de especies que contiene S, N o Cl, que son impurezas en la carga, ocurre hidrodesulfuración o hidrodesnitrogenación de la carga. Los Cl⁻ se depositan en el catalizador y aumentan su actividad ácida, mientras que el S y N la disminuyen por desactivación del catalizador.



[1]En la Tabla 2.1 se presentan algunos datos termodinámicos para reacciones de reformación a 500 °C. En esta se muestra que:

- ☞ Al equilibrio, los ciclohexanos son convertidos a aromáticos —esto ocurre a bajas presiones parciales de hidrógeno—,
- ☞ Los ciclopentanos son favorecidos sobre los ciclohexanos (el K_p del 2metil pentano es mayor al K_p para el ciclohexano)
- ☞ Al equilibrio, muy bajas concentraciones de olefinas pueden existir con parafinas, y
- ☞ Como se ha visto, la mayoría de las reacciones de reformación son endotérmicas.

El equilibrio entre ciclohexano, benceno e hidrógeno como función de la temperatura y presión esta ilustrado en la Figura 2.2. Se muestra como la temperatura y presión de operación afecta la conversión a aromáticos. Debido a que las condiciones típicas de operación son entre 455 y 510°C y desde 6.5 hasta 50 kg/cm², únicamente es posible la conversión parcial de aromáticos, consecuentemente, la búsqueda por aumentar esta conversión propone condiciones de operación que tienden a la temperatura límite mayor (510 °C) y a presiones

bajas, alrededor de 10 kg/cm². Con estas condiciones hay conversión casi completa de naftenos a aromáticos en el equilibrio.

Tabla 2.1. Datos termodinámicos para reacciones típicas de reformación

Reacción	K _p ^a a 500°C, P en atm	ΔH _r kcal/mol de HC
Ciclohexano ⇌ benceno + 3H ₂	6*10 ⁵	52.8
Metilciclopentano ⇌ ciclohexano	0.086	-3.8
n-Hexano ⇌ benceno + 4H ₂	0.78*10 ⁵	63.6
n-Hexano ⇌ 2 metilpentano	1.1	-1.4
n-Hexano ⇌ 1 hexeno + H ₂	0.037	31.0

^a Para la reacción



la constante de equilibrio esta definida como: $K_p = \frac{P_{(HC)_2} P_{H_2}^n}{P_{(HC)_1}}$

En la Figura 2.2 se observa que la presión tiene un efecto inverso sobre la conversión al equilibrio. Para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, se observa que, a mayor presión, existe una disminución en la conversión de ciclohexano a benceno, por lo cual es necesario trabajar a bajas presiones. Sin embargo, trabajar a bajas presiones favorece la reacción de hidrodeseintegración, por lo que es necesario operar a condiciones en las que se alcance un equilibrio óptimo entre estas reacciones.

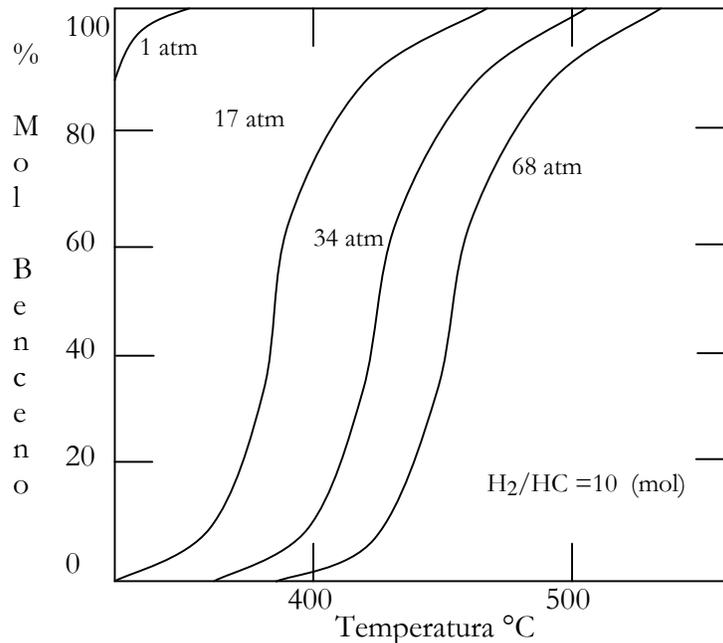
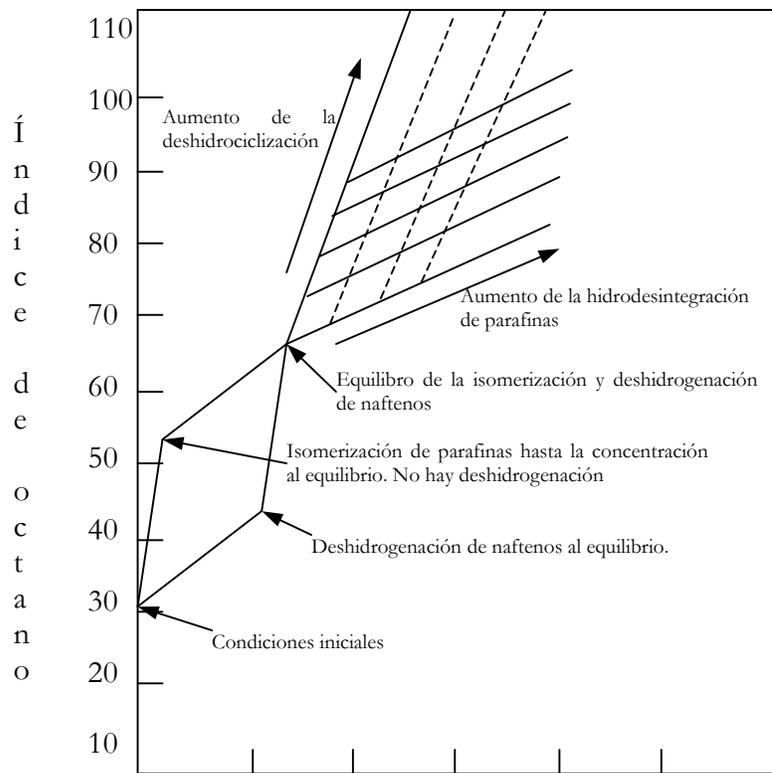


Figura 2.2. Distribución del equilibrio del ciclohexano, benceno e hidrógeno.

La Figura 2.3 muestra como varias reacciones conducen al aumento del número de octano para un valor inicial de una carga promedio. Se asume que la carga contiene cantidades equimolares de parafinas y naftenos C_7 , C_8 , C_9 y C_{10} , tiene una composición volumétrica de 49% parafinas, 44% de naftenos y 7% de aromáticos, además de un número de octano de 31.

La isomerización de parafinas y la deshidrogenación de naftenos al equilibrio, bajo condiciones de reformación de media presión, contribuyen al aumento del número de octano, aunque la deshidrociclización de parafinas y un poco de hidrodesintegración es esencial para obtener el máximo incremento de octano.



Producción de C_{5+} ("reformado"),
porcentaje del volumen líquido de la carga

Figura 2.3. Efecto de algunas reacciones de reformación sobre el índice de octano del reformado a partir de una alimentación típica al reformador. [1]

Para entender el comportamiento de los reactores de reformación, debemos entender la cinética de las reacciones y la influencia de la temperatura. La Tabla 2.2 es un resumen que

presenta, cualitativamente, el comportamiento de las reacciones más importantes para un catalizador bifuncional. Esta información es suficiente para determinar las condiciones de operación de los reactores.

Tabla 2.2. Comportamiento de la rapidez y temperatura para las reacciones de reformación más representativas.

Tipo de reacción	Rapidez relativa	Efecto del aumento de la presión total	Comportamiento térmico
Hidrodesintegración	Muy baja	Aumenta la rapidez	Sumamente exotérmica
Deshidrociclización	Baja	De ninguna a poca disminución en la rapidez	Endotérmica
Isomerización de parafinas	Rápida	Disminuye la rapidez	Medianamente exotérmica
Isomerización de naftenos	Rápida	Disminuye la rapidez	Medianamente exotérmica
Deshidrogenación de parafinas	Sumamente rápida	Disminuye la conversión	Endotérmica
Deshidrogenación de naftenos	Muy rápida	Disminuye la conversión	Muy endotérmica

Las reacciones de deshidrogenación de naftenos y parafinas son tan rápidas que puede considerarse que llegan al equilibrio, por lo que no se necesita conocer el valor numérico de la rapidez. El equilibrio entre n-parafinas e isoparafinas es muy parecido también. En contraste, la rapidez de ciclización e hidrodesintegración es baja, por lo que son éstas las reacciones limitantes.

La presión parcial del hidrógeno es una variable importante debido al fuerte efecto que presenta en la conversión de aromáticos y en la rapidez de hidrodesintegración. Debido a que las reacciones de reformación que generan hidrógeno, especialmente aromatización, predominan sobre las que consumen hidrógeno, este proceso puede ser considerado, también, como productor de hidrógeno.

D. PROCESO CCR (CONTINUOS CATALYST REGENERATION)

Se dará una descripción más detallada a este proceso debido a que el catalizador con el que se trabajó en este proyecto se obtuvo de una planta de éste tipo. Las reacciones de reformación que se llevan a cabo son las mismas sin importar el tipo de proceso (SR o CCR).

I. ZONA DE REFORMACIÓN

Las unidades de reformación de naftas con regeneración continua de catalizador cuentan con 3 reactores en serie acomodados verticalmente y con calentamiento de la corriente entre cada reactor.

A la entrada, la nafta es precalentada con el efluente de salida del último reactor para llegar a la temperatura requerida por el reactor 1.

Las especificaciones para el reformado de las plantas CCR son: índice de octano mayor a 96, menos de 1 % mol de butano y PVR menor a 0.24 kg/cm² (3.4 psia).

La mayoría de los procesos CCR de UOP operan a presiones de 3.5 kg/cm² (50 psig) a 12.3 kg/cm² (175 psig), con temperaturas de entre 450 °C y 530 °C[7].

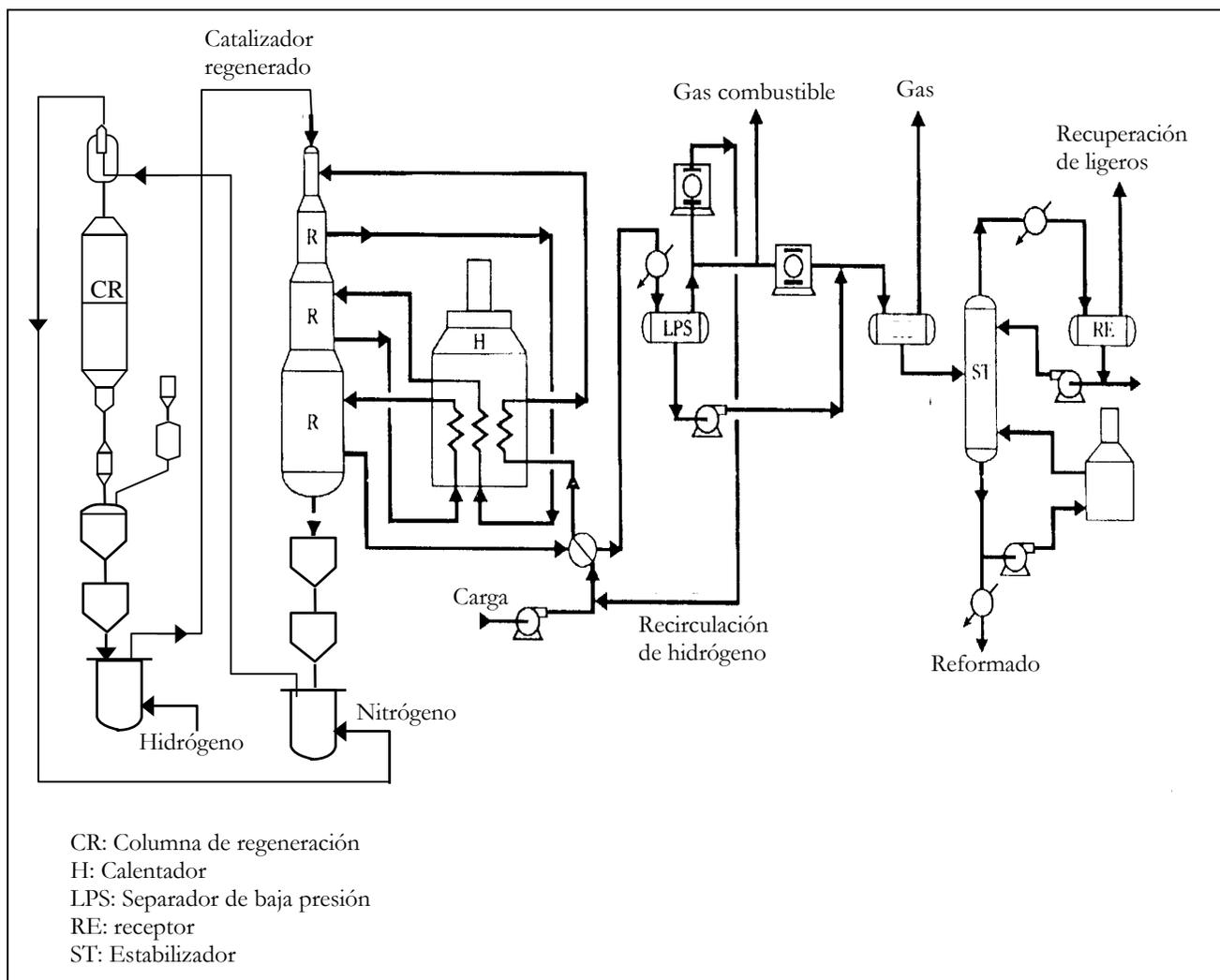


Figura 2.4 Proceso Platforming con regeneración continua de catalizador (CCR).

El proceso “Platforming” CCR presenta la opción de usar tres o cuatro reactores sobrepuestos, aunque la operación y sus características son básicamente las mismas. La carga al proceso previamente hidrodesulfurada² se mezcla con una corriente rica en H₂ (gas de recirculación) e intercambia calor con el efluente del último reactor (Figura 2.4), pasando enseguida a un primer calentador donde la mezcla alcanza la temperatura requerida para la reacción, el siguiente paso es entrar a un primer reactor donde se considera que la reacción predominante es la deshidrogenación de naftenos.

Debido a que la reacción es endotérmica, la temperatura de la mezcla disminuirá a la salida del reactor. Para ajustar nuevamente la temperatura se emplea un segundo calentador, ésta secuencia de calentador-reactor se repite, requiriéndose un total de 3 o 4 calentadores, dependiendo del diseño de la unidad. El efluente del último reactor, después de intercambiar calor con la carga, continua enfriándose, primero en un sistema con aire y después en un condensador con agua. La corriente está constituida por reformado C₅+, hidrocarburos C₁-C₄ e hidrogeno, por lo que la siguiente etapa del proceso consiste en la separación de los componentes. La corriente entra a un separador en donde la fase gaseosa constituida principalmente por hidrógeno, metano, etano, propano y butano se divide, una parte se recircula con un compresor al proceso; el excedente, por medio de un control de presión, se envía a las unidades de hidrot ratamiento. La fase líquida constituida por hidrocarburos C₃ a C₅+ se bombea por control de nivel a una torre de estabilización, donde el producto de fondo será el reformado estabilizado, que se envía a almacenamiento; el gas seco sale por el domo, se utiliza como gas combustible y gas licuado.

Al diseñar los reactores, se busca minimizar la caída de presión a través de los reactores; reducir la atrición del catalizador y que este tenga facilidad de movimiento dentro de los reactores con una buena distribución. Los reactores de flujo radial cumplen bastante bien con estos requerimientos. Este tipo de reactor tiene baja caída de presión y alta relación longitud/diámetro de la cama catalítica, esta alta relación facilita el flujo uniforme de catalizador.

² Con el fin de evitar el envenenamiento del catalizador por azufre

Variables del proceso [7].

Industrialmente, el proceso de RC opera entre 450-520°C, 3.0-30 kg/cm² de presión, relación molar de H₂/HC entre 3-10 y LHSV de 0.75-2.0 hr⁻¹, utiliza catalizadores bifuncionales bimetalicos, como Pt-Re/ γ -Al₂O₃ y Pt-Sn/ γ -Al₂O₃.

De todas las reacciones que ocurren en el proceso de reformación catalítica de naftas, son las de aromatización e hidrogenación las que deben mantenerse dentro de ciertos límites para obtener buenos rendimientos, alto octanaje de la gasolina y la mayor producción de hidrógeno. Igualmente, es importante mantener la presión parcial de hidrógeno en el sistema de reacción a fin de disminuir la formación de coque sobre el catalizador, asegurando así una mayor vida de éste.

Efecto de las variables de operación en las reacciones de reformación

Las variables que afectan las reacciones de reformación son las siguientes:

➤ Temperatura del reactor

La temperatura a la que se mantienen los lechos catalíticos es la variable principal en el diseño y operación de la unidad para controlar las características del producto. Temperaturas muy altas, arriba de 540 °C, pueden producir rompimiento de las cadenas que disminuirán los rendimientos del reformado y aumentarán la desactivación catalítica debido al rápido depósito de coque sobre el catalizador.

Elevando la temperatura se incrementarán las reacciones de aromatización sin embargo, la hidrogenación también se incrementará, de hecho, en mayor proporción; por lo tanto, la temperatura de entrada a los reactores deberá establecerse de tal forma que se lleve a cabo la reacción de aromatización en el mayor grado posible con la menor hidrogenación para dar el número de octano y rendimiento deseado en el producto reformado.

Cuando exista reducción en la carga, se debe reducir la temperatura de reacción, ya que de lo contrario ocurrirá un aumento de la desintegración que se traducirá en un depósito excesivo de coque sobre el catalizador desactivándolo. Por lo tanto, es necesario encontrar un balance entre la vida útil del catalizador y la reformación completa. De hecho, debe fijarse la temperatura mínima que permita una adecuada reformación de la carga.

➤ **Presión del reactor.**

La presión parcial del hidrógeno es la variable básica en el sistema de reacción y es función directa de la presión del sistema.

Al disminuirla se aumentará el rendimiento de hidrógeno y de reformado; pero, se disminuyen los requerimientos de temperatura para obtener un producto de alto octano además de que se aumenta la desactivación del catalizador (influye en la rapidez de coquización). Estos efectos se invierten al aumentarla, por lo tanto, los reactores deberán ser operados a las presiones en las cuales se tenga un equilibrio entre el rendimiento del producto, el tipo de carga que se alimentó y el tiempo de vida útil del catalizador.

➤ **Espacio / velocidad**

El espacio velocidad (hr^{-1}) indica la cantidad de nafta líquida alimentada a los reactores por cantidad de catalizador siendo un indicador de la severidad de la operación. Cuando la alimentación de la nafta es medida en unidades de volumen por hora (ft^3/hr) y dividida por el volumen de catalizador (ft^3), es llamado LHSV. Cuando es medida en peso por hora y dividida por el peso del catalizador, suele llamarsele WHSV. La relación espacio-velocidad tiene un gran efecto sobre la calidad del producto. Mientras más alta sea esta, menor será la calidad del producto. Al aumentar la temperatura de los reactores se compensa este efecto. Dentro de los parámetros normales de la reformadora, el LHSV tiene poco efecto sobre los rendimientos del producto y la estabilidad catalítica. A bajos LHSV pueden efectuarse las reacciones térmicas a un grado suficiente como para disminuir los rendimientos del reformado. Como el volumen del catalizador es fijo, el LHSV puede variar solamente por cambios en la velocidad de alimentación. Un decremento de la velocidad de la alimentación o abatimiento del espacio velocidad permitirá una reducción de temperatura en el reactor; un incremento en el flujo de alimentación requerirá un incremento en la temperatura para obtener la misma calidad de producto.

➤ **Relación molar hidrógeno / hidrocarburo (H_2/HC)**

Se define como las moles de hidrógeno de recirculación por moles de nafta cargada a la unidad. Valores muy altos de esta relación no tiene efectos importantes, mientras que una relación muy baja tiende a incrementar el depósito de coque en el catalizador desactivándolo

rápidamente. El aumento en la relación H_2/HC puede ser causado por la disminución de la nafta al reactor si se mantiene un flujo constante de recirculación, etc.

II. ZONA DE REGENERACIÓN

Desactivación

La desactivación es un fenómeno importante en los catalizadores de uso industrial así como en la evaluación de la cinética de las reacciones [6]. Para que una reacción catalítica sea industrialmente viable, es necesario minimizar cualquier desactivación que ocurra. Esto se logra, típicamente, a través de modificaciones en el catalizador o por medio de un control cuidadoso en la alimentación y en las condiciones de operación del reactor. Si no se puede evitar la desactivación entonces es necesario aplicar procedimientos para regenerar el catalizador.

El equilibrio de agua-ácido clorhídrico es importante para los catalizadores que sólo contienen platino; y es aún más importante para los catalizadores bimetálicos (Pt-Sn), de esta manera, es necesario operar a niveles más bajos de agua en el gas de recirculación a fin de optimizar el rendimiento y la estabilidad catalítica. Esto provoca una respuesta lenta de la unidad a los cambios en el sistema de inyección de cloruro. Debido a que los niveles de agua manejados en el gas de recirculación son bajos, el cloruro se distribuye más lentamente a través de estos catalizadores. Por ello se requiere mayor tiempo para que se alcance un nuevo valor de equilibrio de cloruro en el catalizador.

La regeneración de los catalizadores de reformación se efectúa cuando la desactivación ocurre por coquización o sinterización del catalizador, en los cuales los intervalos entre cada regeneración pueden durar meses, para los procesos SR, o del orden de minutos, para los procesos de regeneración continua de catalizador (CCR). La rapidez de desactivación del catalizador está determinada por la presión de hidrógeno y la temperatura a las cuales operan las reformadoras catalíticas.

Durante la operación comercial normal, el depósito de coque en el catalizador, la contaminación por impurezas alimentadas, la pérdida de cloro y la sinterización del metal provocan una disminución en la actividad catalítica y afectan el balance entre los sitios activos del catalizador.

El equipo para el proceso continuo está diseñado para permitir la remoción y reemplazo del catalizador durante la operación normal, como resultado el catalizador puede regenerarse continuamente y así mantener una gran actividad.

La sinterización es una de las causas principales de la desactivación del catalizador de reformación de naftas[8]. Ocurre principalmente durante la regeneración del catalizador realizado en atmósferas oxidantes debido a que la reacción es altamente exotérmica y forma agua. La sinterización de los cristallitos de Pt puede ser revertida mediante la adición de compuestos clorados a las mezclas oxidantes. Por lo que el procedimiento normal de regeneración involucra un paso de rejuvenecimiento en el que la fracción metálica del catalizador es restablecida con un tratamiento de redispersión con mezclas de $O_2/HCl/H_2O/N_2$ a temperaturas de entre 450 y 550 °C.

Sección de regeneración

La sección de regeneración en una unidad CCR consiste en un equipo independiente conectado al sistema de reactores[9]. Esta zona provee de catalizador activo, con poco coque y redisperso a la zona de reacción. La circulación del catalizador regenerado ayuda a mantener su óptimo desempeño a altas condiciones de severidad por largos periodos de operación.

En la reformación, tanto el metal como el soporte clorado catalizan las reacciones deseables. Se ha visto que un desempeño óptimo del catalizador requiere un balance correcto de las funciones ácida y metálica. Demasiado o poco de alguna de ambas funciones resultaría en un decaimiento en la actividad y selectividad del catalizador provocando un reformado de menor número de octano al deseado.

La operación de la sección de regeneración tiene una gran importancia en el balance correcto de la función metálica y ácida del catalizador. Cada uno de los pasos de la regeneración deben hacerse bien para asegurar que un balance adecuado sea mantenido. La correcta operación de esta zona asegura el óptimo desempeño del catalizador en los reactores así como una larga vida útil del catalizador.

En la zona de oxiclорación, es necesario controlar adecuadamente la cantidad de Cl⁻ que se agrega al catalizador y la oxidación de los metales para obtener una relación metal-ácido correcta.

En el proceso Platforming CCR, el catalizador es removido continuamente del último reactor, llevado a la sección de regeneración para restablecer sus propiedades a condiciones controladas y posteriormente es alimentado nuevamente al primer reactor.

La regeneración en un proceso CCR se divide en diferentes etapas:

× Combustión de coque

La primer etapa de regeneración elimina el coque del catalizador. Se realiza introduciendo una mezcla de oxígeno / nitrógeno, se produce una reacción muy exotérmica en la cual el coque, que el catalizador contiene, es removido y los productos de la reacción son dióxido de carbono y agua. Es en esta zona en la que hay pérdida de dispersión del metal por las altas temperaturas (superiores a 570 °C) y de cloro del soporte, arrastrado por el agua producida. El esquema se presenta en la Figura 2.5.



Esta reacción es necesaria y deseable para remover el coque, pero puede dañar fácilmente al catalizador; pues provoca un aumento en la temperatura dentro del catalizador, y el incremento de la temperatura aumenta el riesgo de daño permanente al catalizador. Por tanto, la combustión debe controlarse mediante el contenido de oxígeno durante la combustión.

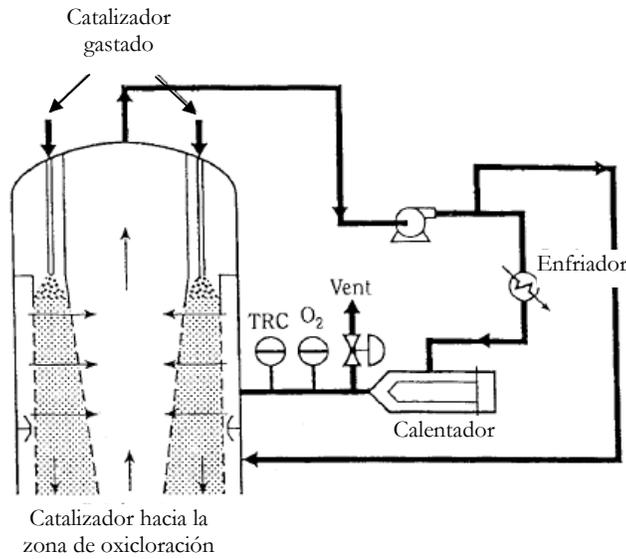


Figura 2.5. Torre de regeneración, sección de quemado de coque.

Durante la operación normal, el contenido de oxígeno se mantiene entre 0.5 a 1.1 % en mol. Este rango optimiza la combustión de coque y minimiza el incremento de la temperatura.

* Cloración / oxidación (oxiclорación)

Durante este segundo paso se ajusta el contenido de cloro, se oxidan y redispersan los metales en el catalizador. Esto se lleva a cabo mediante reacciones con oxígeno y un compuesto orgánico clorado, comúnmente dicloroetano, la temperatura en esta etapa es de 500 °C Figura 2.6.

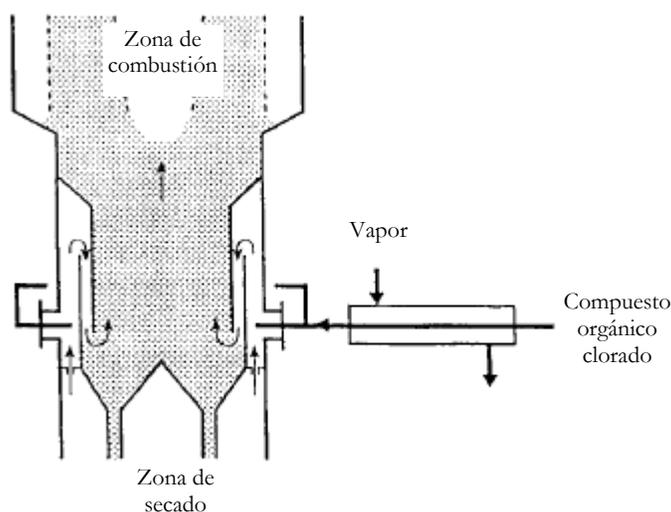
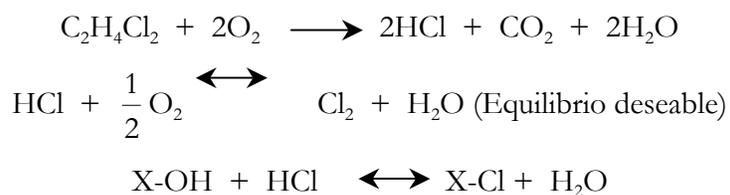


Figura 2.6. Torre de regeneración, sección de oxiclорación.



Donde X es el sitio en el que se encuentra adsorbida la especie en la alúmina

El cloro es necesario en el catalizador para mantener una función de la actividad ácida correcta, aunque mucho o poco cloro tendrá un desempeño indeseable en los reactores. Por tanto, la cantidad de cloro en el catalizador debe ser controlada. Esto se logra controlando la cantidad agregada del compuesto clorado. En la operación normal, el contenido de cloro en el catalizador oxidado se encuentra entre 0.9 y 1.3 % peso.

La reacción de oxidación-redispersión puede resumirse de la siguiente forma:



Si el metal está mejor distribuido en la superficie del catalizador, su función será mejor. Las condiciones que influyen en la oxidación y redispersión del metal son concentración de oxígeno, tiempo de residencia, temperatura y concentración de cloro.

• Secado del catalizador

El tercer paso es secar el exceso de humedad del catalizador. Esta humedad fue adquirida por el catalizador en la etapa de combustión de coque. El secado se realiza circulando un gas seco, usualmente nitrógeno, a alta temperatura a través del catalizador (Figura 2.7),



Donde X es el sitio en el que se encuentra adsorbida la especie en la alúmina

Entre más seco se encuentre el catalizador antes de regresar a los reactores, mejor será su desempeño. La etapa de secado se mejora por alta temperatura y largos períodos de secado.

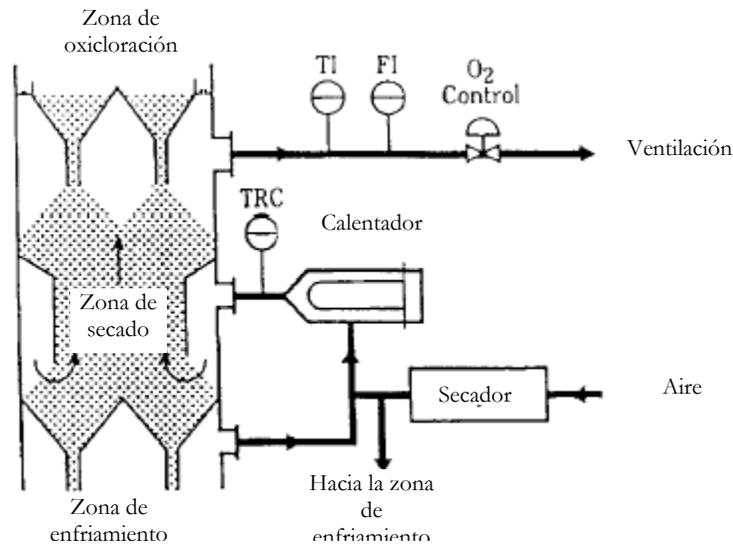


Figura 2.7. Torre de regeneración. Zona de Secado de catalizador.

• Reducción

En este paso, los metales del catalizador pasan de un estado oxidado a un estado reducido. Debe realizarse después de la oxiclорación y el secado para regresarlo al estado que es

catalíticamente activo en los reactores. La reducción se efectúa con hidrógeno de la siguiente forma:



Entre más completa se realice la reducción, el desempeño del catalizador será mejor. Las condiciones que ayudan a esta reacción son, alta pureza de hidrógeno, flujo de gas y temperatura de reducción correcta. La Figura 2.8 presenta el diagrama de esta etapa.

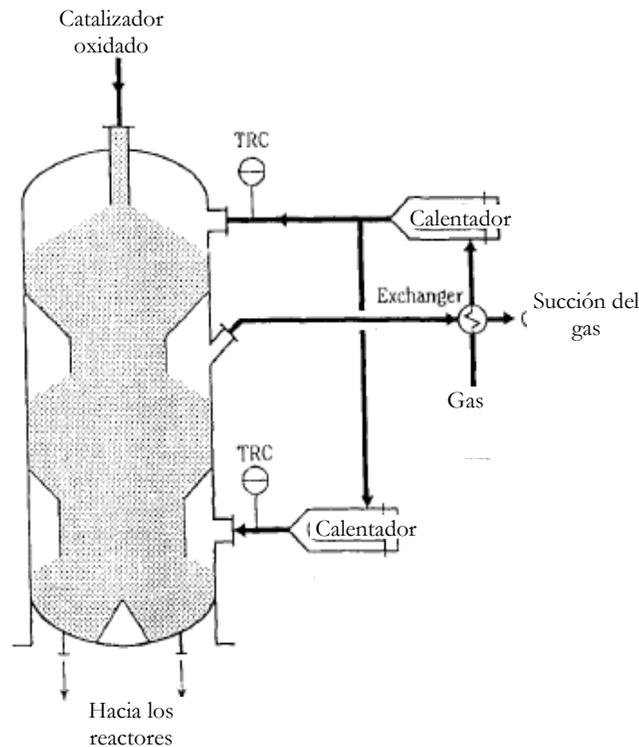


Figura 2.8. Parte superior de los reactores de reformación. Zona de Reducción con Hidrógeno.

* Enfriamiento del catalizador

Se utiliza nitrógeno, ocurre en la base de la torre de regeneración (Figura 2.9) y con este gas, el catalizador es arrastrado a la zona de reactores.

El proceso CCR representó una etapa de cambio en la tecnología de la reformación. El tiempo de residencia del catalizador a través de los reactores es de entre siete y doce días, lo que representa un bajo tiempo de operación (ciclo) comparado con los del proceso tipo SR —alrededor de un año—. En el caso de la regeneración continua, la naturaleza del coque es

menos polimérico y menos grafitizado lo cual conlleva a disminuir el tiempo requerido en la zona de combustión.

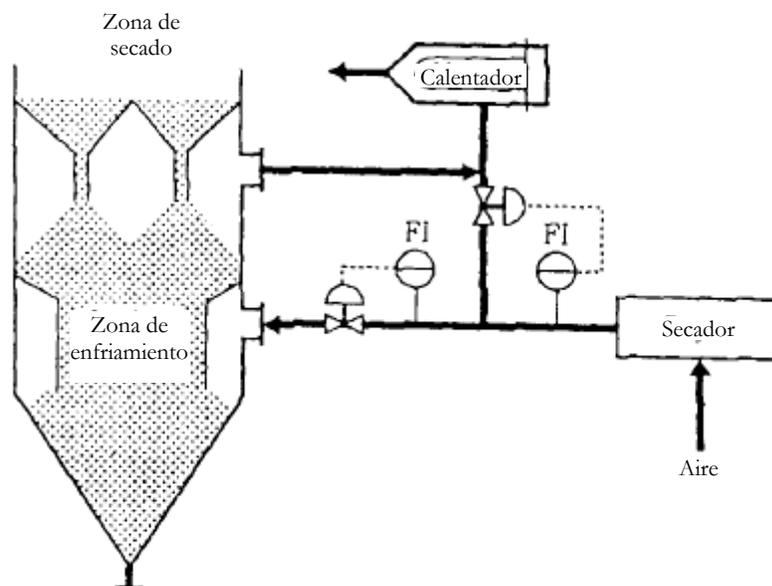


Figura 2.9. Torre de regeneración. Zona de enfriamiento del catalizador.

Resumiendo, para ser regenerado, el catalizador debe ser transferido de los reactores al regenerador. Lo anterior se logra por medio de un proceso intermitente de transferencia controlado por dos sistemas lógicos: uno para el catalizador gastado y el otro para el catalizador regenerado. El catalizador a regenerar fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia una tolva de almacenamiento, y de allí a un elevador, donde, por la acción de una corriente de nitrógeno, es transportado a una tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración. El nitrógeno y los finos del catalizador se remueven en esta tolva, el gas inerte se recircula y el polvo de catalizador va a dar a un colector de finos. El catalizador baja por el regenerador, que tiene un diseño similar al de los reactores. El catalizador cae a través de una sección anular y entra en contacto con el gas que fluye radialmente hacia el centro (Figura 2.5). La composición de este gas varía de manera controlada, siendo inicialmente nitrógeno con baja concentración de oxígeno para realizar el quemado de carbón. En la segunda etapa del proceso, cuando se lleva a cabo la oxidación de las especies metálicas y la cloración del catalizador la corriente de gas se enriquece en O_2 (18-20 % mol) y además se le inyecta dicloroetano (Figura 2.6). De la zona de cloración, el catalizador pasa a la zona de secado en donde se le pone en contacto con aire caliente que se

inyecta en la base del regenerador (Figura 2.7). Finalmente pasa a un colector en donde se realiza la adición del catalizador nuevo de reposición. Por un sistema similar al utilizado para transportar el catalizador del fondo del reactor al domo de la torre de regeneración, el catalizador regenerado es transportado a la zona de reducción (Figura 2.8), solo que en este caso, el gas de transporte es hidrógeno producido durante la reacción, el cual, además de servir como medio de transporte, realiza la reducción de las especies metálicas catalíticas. El catalizador se desplaza, por gravedad, por los reactores hasta llegar al fondo del último reactor para reiniciar el ciclo.

▫ BIBLIOGRAFÍA

1. Bruce C. Gates, James R. Katzer, G. C. A. Schuit *Chemistry of catalytic processes*
2. N. M. Ostrovskii, E. M. Chalganov, Yu. K. Demanov, Y. N. Kolomytsev and O. B. Bogomolova *Deactivation of reforming catalyst. Coke formation on metallic and acidic Centers*, React. Kinet. Catal. Lett., Vol 41, No. 2, 277-282 (1990)
3. Schifter Isaac, Lopez Salinas Esteban. *Usos y Abusos de las Gasolinas* La ciencia para todos. 1998
4. *Usos de compuestos aromáticos*. Artículo obtenido vía internet. Dirección: http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_11.html
5. Rodríguez Otal Luis Miguel. *Cambio del proceso de regeneración semicontinua a regeneración continua en las plantas de reformación catalítica*. Tesis de Maestría 1989 UNAM
6. Castro, O. A. Scelza, G. T. Baronetti, M. A. Fritzler and J. M. Parera. *Chlorine adjustment in Al_2O_3 and naphtha reforming catalysts*. Applied Catalysis, V6 (1983) 347-353
7. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (Platforming Unit)* MOA
8. Monzón, T. F. Garetto, A. Borgna *Sintering and redispersion of Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst: a kinetic model*, Applied catalysis A: General 248 (2003) 279-289
9. Muñoz Arroyo José Antonio. *Ingeniería básica del sistema de reacción de la reformación catalítica de naftas*. Tesis de Maestría. 1990 UNAM
10. Aitani Abdullah M. *Catalytic Naphtha Reforming*. 2nd Edition, Revised and Expanded. Edited by George J. Antos. UOP, LLP Des Plaines, Illinois, USA

CAPÍTULO 3

CATALIZADOR

Los catalizadores de reformación comerciales contienen alrededor de 0.25-0.8 % en peso de platino, y entre un 0.9-1.3 % en peso de cloro, adsorbido sobre la alúmina [1].

La especie ácida del catalizador promueve, principalmente, la formación de naftenos —y por consiguiente la de aromáticos— cuando éste pierde el balance entre el cloro y el agua, deja de cumplir su cometido (se desactiva) pasando a ser un elemento inerte. Como consecuencia de esta desactivación, las parafinas en la corriente alimentada quedan expuestas a altas temperaturas siendo desintegradas a moléculas más pequeñas de menos octanaje.

Adicionalmente, el rompimiento térmico de hidrocarburos genera, inevitablemente, coque sobre el catalizador desactivándolo aún más.

UOP comercializa desde 1992 la serie R-130 de catalizadores para los procesos de regeneración continua, estos se caracterizan por tener una alta área superficial, estabilidad, actividad y mayor resistencia mecánica, con el uso de catalizadores de estos catalizadores, se obtiene una mayor selectividad hacia la conversión de hidrocarburos aromáticos [1].

Las características del catalizador empleado son [2]:

Serie R-134

- ⇒ Diámetro nominal: 1.6 mm
- ⇒ Densidad del sólido: 0.56 g/cm³
- ⇒ % peso Platino: 0.290
- ⇒ % peso Estaño: 0.3
- ⇒ % peso Cloro: 1.20-1.30
- ⇒ Estado: Reducido

El catalizador que se analiza en este trabajo pertenece a la serie R-130, como elementos metálicos posee platino y estaño, soportados en alúmina clorada.

El desarrollo de catalizadores para los procesos de reformación con regeneración continua ha estado enfocado en los siguientes puntos:

- Minimizar depósitos de carbón en el catalizador para disminuir costos de regeneración.
- Alta tolerancia de los ciclos de regeneración múltiple para maximizar la vida del catalizador y minimizar costos. Esto incluye reducir la rapidez de pérdida del área superficial; una disminución de ésta, incrementa la dificultad para dispersar el metal en la superficie del soporte.
- Mejorar las propiedades mecánicas del catalizador, para reducir la atrición como un resultado de la transferencia en el proceso.
- Reducir el contenido de metal en el catalizador y con esto minimizar el capital de trabajo requerido.

A. SOPORTE (CARACTERÍSTICAS DE LA γ -ALÚMINA CLORADA)

La alúmina en su estructura morfológica más conocida, la γ - Al_2O_3 , muestra una fuerte acidez superficial, cuyos valores de acidez, expresados en base a la función de Hammett, oscilan entre los -5.6 y los $+3.3$ [43]. Esta acidez se aproxima a la que posee la sílica-alúmina, pero la naturaleza de los sitios ácidos es diferente. La γ - Al_2O_3 presenta prácticamente sólo acidez de tipo Lewis, ya que los protones presentes en su superficie son demasiado débiles para reaccionar con la piridina. Sin embargo, al promover este sólido con halógenos o con metales como el Molibdeno tiene lugar la aparición de centros ácidos de naturaleza protónica, los cuales participan activamente en las reacciones de desintegración, isomerización de parafinas, olefinas y aromáticos. El máximo de actividad catalítica que presentan las alúminas halogenadas depende del tipo de halógeno utilizado y de la reacción a catalizar, de lo anterior, se puede proponer una relación entre la fuerza de los centros ácidos de tipo Brönsted y la naturaleza de las reacciones.

La alúmina se obtiene por la precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{+3} . La primera precipitación es una sustancia gelatinosa obtenida a temperaturas entre 40 - 80 °C. Los detalles de esta primera parte son sumamente importantes, pues tienen una influencia directa sobre las propiedades del producto final. Este precipitado gelatinoso se filtra, lava y seca. La parte final del proceso se realiza a temperaturas de 600 °C. A temperaturas superiores a 100 °C, se forma α - Al_2O_3 , que puede ser considerada como una alúmina inerte. Durante el

proceso, la alúmina pasa por diferentes estados de hidratación, como se muestra en la Figura 3.1 [25].

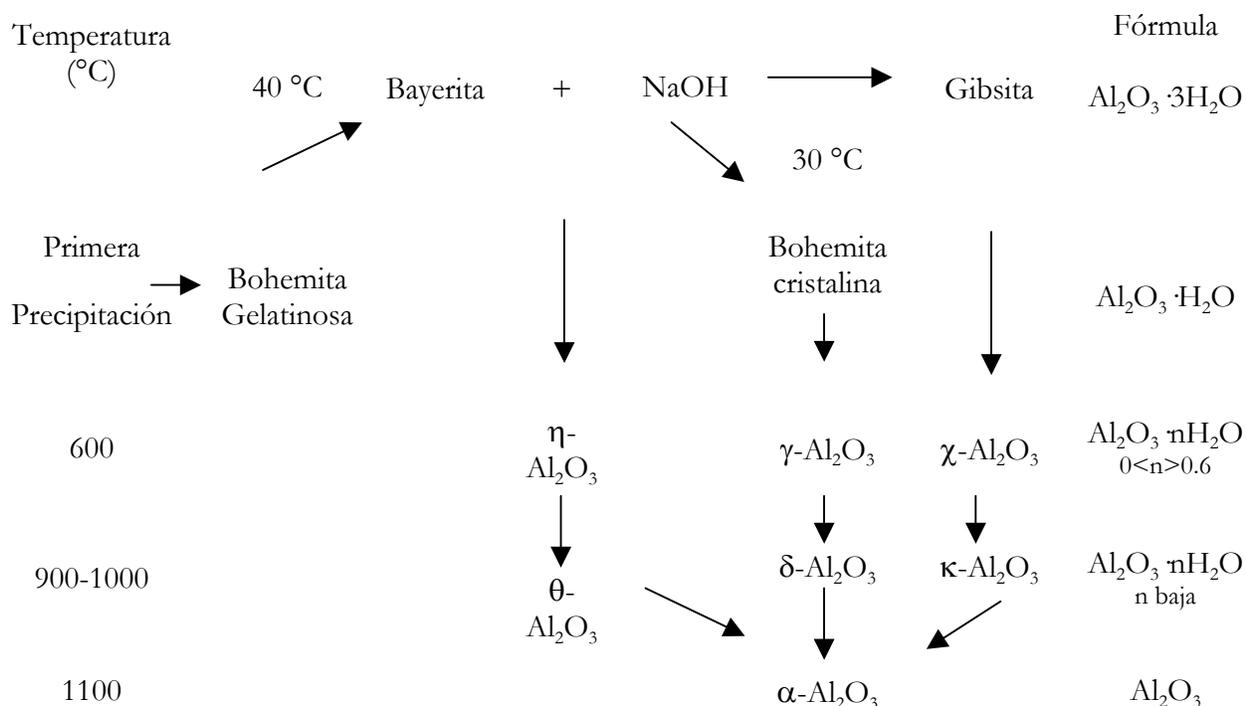


Figura 3.1 Representación esquemática de la formación de varios hidratos de Al₂O₃ [25]

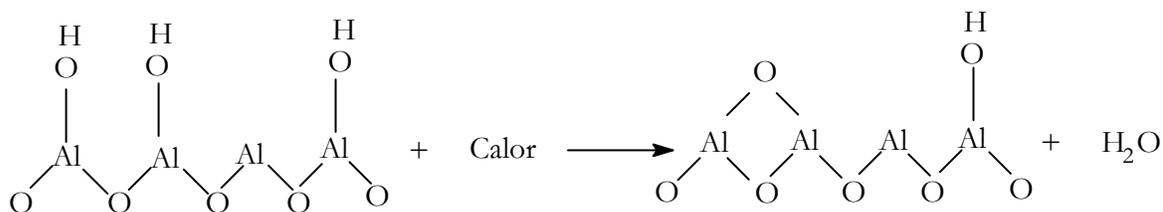
La importancia del carácter ácido de la alúmina en las reacciones de reformación reside en que ésta es la responsable de la formación de iones carbonio, ya sea por la separación de iones hidruro o por la adición de protones a las dobles ligaduras [3]. Estos iones carbonio son los mediadores de reacciones tales como la isomerización de parafinas lineales o cíclicas y la hidrodeseintegración. La alúmina clorada en presencia de agua genera los sitios ácidos requeridos. Cabe mencionar que aún cuando la alúmina por sí sola presente cierta acidez, ésta no es suficiente como para poder formar los iones carbonio necesarios para las reacciones de reformación.

La alúmina contiene entre un 5 y 10% de agua, en la superficie de ésta se encuentran iones OH⁻ que le imprimen un carácter anfótero, (acidez tipo Brönsted). Durante la preparación del catalizador, en la etapa de deshidratación, los iones OH⁻, vecinos de átomos de aluminio, se combinan dando agua y dejando libre a un átomo de aluminio el cual adquiere un carácter ácido (acidez tipo Lewis); estos dos tipos de centros ácidos (OH⁻ tipo Brönsted y Al³⁺) deben ser considerados como los responsables directos de la actividad catalítica de la alúmina. La

acidez tipo Brönsted se presenta tanto para las η como en las γ alúminas dependiendo del grado de hidratación de cada una de ellas.

Las alúminas activas tienen una estructura cristalina conocida con el nombre de “spinel”. Esta denominación proviene del material del mismo nombre, el cual presenta la misma estructura cristalina; la fórmula del mineral es $MgAl_2O_4$. En éste, el Mg^{+2} ocupa la posición tetraédrica y el Al^{+3} la posición octaédrica. Para el caso de las alúminas activadas, la fórmula estructural propuesta (según bases de datos obtenidas a través de la difracción de rayos “X”) es similar $(H_{0.5}Al_{0.5})Al_2O_4$ o $Al(H_{0.5}Al_{0.75})O_4$, en las cuales algunos de los iones Al^{+3} ocupan las posiciones tetraédricas [25]. La superficie de estas alúmina esta ocupada por grupos OH^- .

Los grupos OH^- que están en la superficie de la alúmina le imprimen a ésta un potencial carácter ácido de tipo Brönsted, ya que si bien es cierto que estos grupos están presente, su fuerza es extremadamente débil. Durante la deshidratación, los iones OH^- vecinos se combinan dando agua y de esta forma se deja “expuesto” un átomo de aluminio, el cual se comporta como un ácido de tipo Lewis debido a su carácter deficiente de electrones. Como se puede observar en la Figura 3.2, los grupos OH^- , que son numerosos cuando existen cantidades grandes de agua, son paulatinamente convertidos en centros ácidos de tipo Lewis [25].



En general los hidróxidos de aluminio y, por consiguiente, los óxidos hidratados no son ácidos muy fuertes. La acidez de los grupos OH^- presentes en la superficie de la alúmina activa puede aumentarse por la proximidad de algunos iones de halógenos, como el cloro que atrae electrones de enlace O-H, incrementando así la acidez de dicho grupo; el resultado de tal interacción entre el cloro y el grupo OH^- es una conversión parcial de la superficie de la alúmina hidratada a una superficie que contiene grupos Cl^- y OH^- . La acidez puede incrementarse progresivamente cuando los grupos Cl^- reemplazan a los grupos OH^- , controlando, de esta forma, la acidez de la alúmina; pues los grupos $AlCl_3$ en presencia de agua son ácidos extremadamente fuertes. En la Figura 3.3 se muestra un esquema simplificado de la superficie de la alúmina sin clorar y clorada respectivamente.

La necesidad de contar con centros ácidos tipo Brönsted fuertes en la superficie de la γ - Al_2O_3 , obliga a modificar la distribución de sus sitios ácidos superficiales, para lo cual se usa entre otros compuestos el cloro, el cual es un compuesto altamente electronegativo.

Al principio el cloro depositado sobre la alúmina sustituye a los grupos OH^- de su superficie, generando una polarización en la estructura a través de un efecto inductivo, el cual afecta tanto a los grupos OH^- que no han sido sustituidos, como a la estructura electrónica del aluminio. En el primer caso, el hidrógeno de los grupos OH^- genera centros ácidos Brönsted capaces de participar en reacciones tales como la isomerización, ciclización, desintegración y alquilación, entre otras. Los sitios Lewis, generados por la deficiencia electrónica del aluminio, también incrementan su fuerza debido a la presencia del cloruro en la estructura.

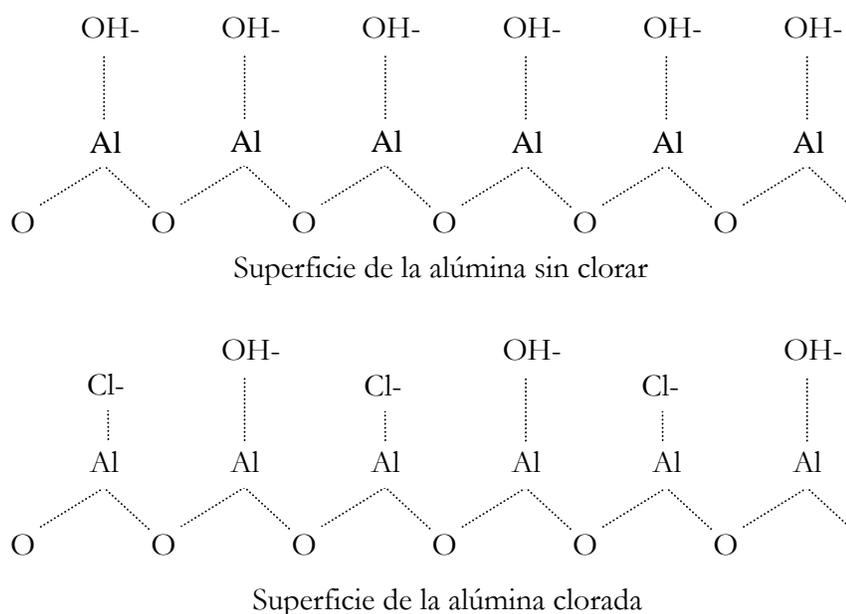


Figura 3.3. Alúmina sin clorar y clorada

Durante la etapa de regeneración, específicamente en la combustión de coque, hay producción de agua, ésta elimina parte del cloro de la superficie de la alúmina en forma de HCl por lo que es necesario reponerlo. Es decir, el catalizador debe de rechlorarse para conservar su función ácida.

La manera de clorar la superficie de la alúmina es mediante la adsorción de algún compuesto que contenga este halógeno, siendo las especies más simples el Cl_2 , el HCl e hidrocarburos clorados ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Cualquier molécula con al menos dos átomos de cloro en un átomo

central es capaz de transformar la alúmina en un catalizador de isomerización activo. De este modo, moléculas como el fosgeno, el tetracloruro de carbono, el tricloroetano y el dicloroetano (DCE) son excelentes candidatos para llevar a cabo esta reposición pues poseen un mayor poder clorante que otras moléculas. El agente empleado en el proceso de reformación catalítica estudiado en este trabajo es el dicloroetano

B. METAL DE TRANSICIÓN (Pt).

Con respecto a la parte metálica, los cristales deben ser depositados sobre el soporte de tal manera que se obtenga la mayor dispersión posible [4]. Se han realizado investigaciones para determinar el tamaño adecuado que deben tener los cristales de Platino y Renio. Los resultados indican que su tamaño debe ser del orden de 16-50 Å, pero para un catalizador fresco con alta actividad el tamaño promedio de sus cristalitas es menor a 24 Å (Con este valor de cristallito, la dispersión del sólido será mayor a 50 %).

El papel desempeñado por un catalizador (generalmente sólido) es determinante al hacer posible una reacción entre especies que están en una fase distinta de la suya, ya sea gaseosa o en disolución[5]. Para que esto ocurra, al menos uno de los reactivos debe estar quimisorbido sobre la superficie del catalizador, pero para facilitar la reacción la quimisorción no debe ser muy fuerte. La rapidez de la reacción catalizada depende de la concentración de los reactivos (además de la concentración de los productos, temperatura y otros factores); esta dependencia es una consecuencia de cómo influyen las concentraciones de las especies adsorbidas que intervienen en la reacción.

Los metales de transición catalizan un gran número de reacciones, de las cuales las de deshidrogenación e hidrogenación son los ejemplos más importantes, un entendimiento de las propiedades catalíticas de las superficies metálicas requiere un conocimiento más detallado de las características que hacen de estos metales componentes esenciales de una gran variedad de catalizadores.

Las principales razones por las cuales los elementos de transición pueden ser utilizados como componentes de catalizadores, pueden ser resumidos en los siguientes puntos [6]:

☞ Capacidad de enlace

Un metal del bloque d posee nueve orbitales o capas de valencia — s , p_x , p_y , p_z , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} — en los cuales puede acomodar sus electrones de valencia mismos que tienen la capacidad de formar orbitales híbridos moleculares de enlace con otros grupos. La disponibilidad de estos orbitales de valencia de los metales de transición les da la capacidad de formar enlaces sigma (σ) y pi (π) con otros compuestos, siendo esta característica uno de los factores determinantes de las propiedades catalíticas de los metales de transición y sus complejos.

☞ Efectos del ligando

En el contexto de la química de los metales de transición un ligando puede ser definido como cualquier elemento o combinación de elementos que forman enlaces químicos con un elemento de transición.

Los elementos de transición tienen la capacidad de formar enlaces con cualquier otro elemento de la tabla periódica y con casi todas las moléculas orgánicas, esta propiedad es la causante de que los elementos de transición posean una buena química de coordinación la cual es especialmente relevante para su papel como catalizador.

Formalmente, un ligando puede influir en el comportamiento de un metal de transición de un catalizador, mediante la modificación del ambiente estérico o electrónico en sitio activo, es decir, los sitios en los cuales se combinan los ligandos.

☞ Variabilidad de estados de oxidación

En teoría, un metal de transición puede tener acceso a tantos estados de oxidación positivos como electrones de valencia d o s posea.

La capacidad para formar complejos estables con el metal en una variedad de estados de oxidación, es común entre los elementos de transición. Aunque no todos los elementos forman complejos estables con todos sus estados de oxidación disponibles. Tener acceso a un amplio rango de estados de oxidación ayuda a los metales de transición a formar complejos con un amplio rango de otros elementos y compuestos. Sin embargo, la capacidad de intercambiar rápidamente estados de oxidación durante el curso de la reacción catalítica es más importante que el acceso a estos estados de oxidación.

☞ Variabilidad de número de coordinación[6]

La capacidad de un metal de transición para acomodar diferentes ligandos en su esfera de coordinación es muy importante si es para catalizar una reacción entre uno o más sustratos. Sin embargo, como en el caso de los estados de oxidación, es igual de importante la capacidad de adoptar diferentes números de coordinación y consecuentemente diferente estequiometría, como la capacidad de cambiar rápidamente entre estos números de coordinación.

La adsorción de reactivos en la superficie del catalizador es una característica necesaria en el proceso catalítico, aunque la adsorción por si misma no conduce a que la reacción sea catalizada. Para que una reacción entre especies adsorbidas se lleve a cabo, la adsorción de los reactivos no debe ser excesivamente fuerte o demasiado débil, cuando la adsorción es muy débil la cantidad de especies adsorbidas no es la suficiente para que se lleve a cabo la reacción, por el otro lado, cuando la adsorción es demasiado fuerte, el sustrato no puede dejar la superficie y el catalizador comienza a ser envenenado. En las reacciones de adsorción química es conveniente que este proceso sea rápido pero con fuerza de adsorción moderada. Se ha observado que para las reacciones de hidrogenación los catalizadores metálicos más activos son los del grupo VIII B; ya que de los metales de transición, los de las familias V y VI B presentan adsorción demasiado fuerte, mientras que con los metales del grupo I B esta fuerza es demasiado débil o inexistente.

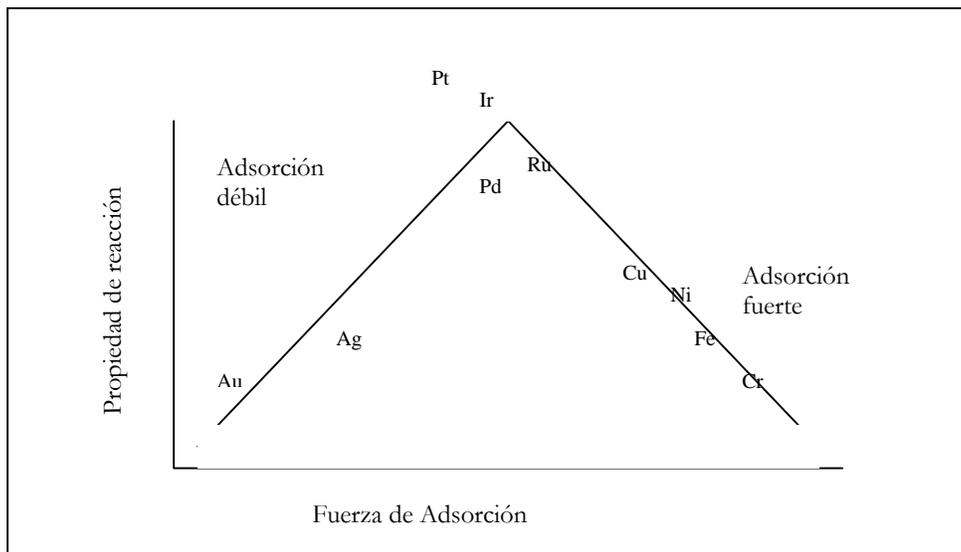


Figura 3.3. Diagrama de volcán relacionando fuerza de adsorción con propiedad de reacción para diferentes metales. [25]

En la Figura 3.3 se muestra una de las correlaciones más interesantes de la actividad catalítica de estos metales. En el eje de las abscisas se representa la fuerza de adsorción, mientras que en el de las ordenadas se puede representar cualquier propiedad de reacción de distintos metales, por ejemplo, la rapidez de reacción o la actividad catalítica. El gráfico tiene forma de cono volcánico indicando que el metal óptimo se encuentra entre el oro por un lado y el cromo por el otro. Los metales del lado derecho tienen una fuerza de adsorción tan grande que debe esperarse una adsorción sobre el metal más fuerte de lo deseado. Las condiciones deseables son, evidentemente, próximas a las del platino y el iridio, para los que la adsorción no es tan fuerte como sobre el cromo (del lado derecho), pero es más fuerte que sobre el oro (lado izquierdo). Por esta razón, estos metales (Pt, Ir y Pd) son usados para reacciones de hidro-y-deshidrogenación.

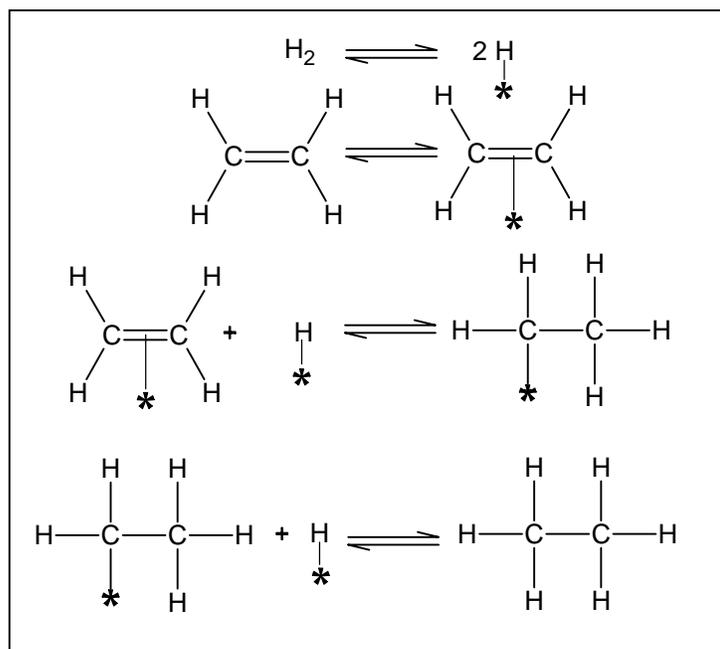


Figura 3.4. Hidrogenación del doble enlace.

El catalizador debe proveer el medio de reacción para que los enlaces de los reactivos puedan ser debilitados o rotos, para posteriormente formar intermediarios de reacción en la superficie del sólido. Para ilustrar este punto, hay que considerar la adición de hidrógeno a un alqueno para formar un alcano (Figura 3.4). Esta reacción incluye el rompimiento de un enlace sigma (σ) H-H y un enlace p (π) C=C, seguido por la formación de dos enlaces σ C-H.

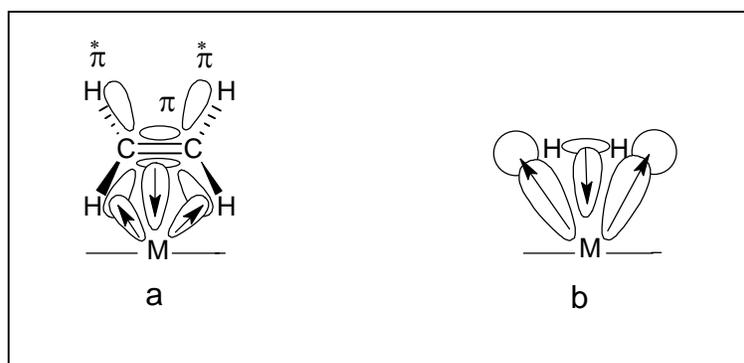


Figura 3.5. a) Modelo clásico Chatt – Dewar – Duncanson para la adsorción de un alqueno en un sitio metálico activo; b) Representación análoga para la adsorción de Hidrógeno.

Ocurre un procedimiento análogo con orbitales de enlace σ para llevar a cabo la adsorción de hidrógeno, como se muestra en la Figura 3.5b. En este caso, la donación de electrones de enlace σ a los orbitales vacíos de los átomos metálicos y la interacción de los orbitales completamente ocupados (d) con los orbitales antienlace (π^*) son los responsables del rompimiento del enlace H-H y la formación de enlaces M-H que son enlaces más reactivos.

C. ADICIÓN DE OTRO METAL (Sn)

El efecto del estaño respecto a la actividad catalítica, selectividad y estabilidad ha sido extensamente estudiado, principalmente, para explicar el decremento en la rapidez de desactivación y los cambios en la selectividad, que son las principales características del catalizador.

Debido a que la parte metálica del catalizador es la responsable de la deshidrogenación de los naftenos para formar aromáticos [11], y al mismo tiempo promueve la formación del coque, se ha observado que la incorporación de un segundo metal sobre el cual se deposite preferentemente el coque formado estabiliza al metal activo, prolongándose así la vida activa del catalizador.

Los catalizadores bimetálicos son ampliamente utilizados en la industria del petróleo, particularmente, en la reformación catalítica de naftas. En los años 60 se empleó el primer catalizador bimetálico de Platino – Renio soportado en alúmina. A partir de entonces, se han desarrollado numerosos catalizadores bimetálicos o polimetálicos. Diferentes metales han sido

utilizados como aditivos en los catalizadores de reformación de naftas con la intención de incrementar el tiempo de vida impidiendo la carbonización en la superficie del catalizador o con la intención de mejorar la selectividad hacia los productos deseados. Algunos de estos metales tienen propiedades catalíticas propias (Re, Ir) mientras otros son catalíticamente inactivos (Sn).

Se puede hacer una distinción entre dos grupos de catalizadores bimetálicos utilizados en el proceso de reformación. Sistemas como el Pt-Re y el Pt-Ir son colocados en el primer grupo ya que su actividad es comparable con los catalizadores monometálicos de platino. Los catalizadores bimetálicos son más estables y pueden así ser utilizados a más bajas presiones que el catalizador monometálico convencional. Del segundo grupo (Sn, Ge, Pb), el estaño es el más utilizado y éste es menos activo que los catalizadores que contienen Pt-Re o Pt-Ir.

De acuerdo con algunos autores el estaño puede modificar la estabilidad y selectividad del platino en dos formas:

- ☞ El estaño divide la superficie del platino en cristalitas más pequeños, haciendo que se *estorbe* la adsorción de las moléculas de hidrocarburos en múltiples puntos, así la hidrogenólisis y la desactivación por depósitos de carbón será reducida.
- ☞ El estaño modifica el ambiente electrónico de los átomos de platino. Algunos investigadores [22] proponen que los átomos generados por las interacciones entre el Pt y el aditivo metálico resultan en sistemas deficientes de platino, los cuales influyen marcadamente en las etapas de adsorción-desorción de la reacción catalítica.

La adición del estaño incrementa la selectividad hacia aromáticos en reformación de naftas, propiedad que se relaciona con una mayor dispersión del elemento activo; sin embargo, el efecto del estaño no está totalmente entendido hasta ahora. La estructura del catalizador de reformación Pt-Sn está todavía bajo debate por lo que concierne al estado de valencia y naturaleza del estaño. Algunos autores [12] afirman que no se forma una aleación entre el estaño y el platino y que pequeñas cantidades de estaño metálico están presentes como una solución sólida en el platino. Otros autores [13] argumentan la presencia de una menor parte de estaño como una aleación entre el estaño y el platino. Aunque ambas teorías señalan la presencia de especies Sn(II) estabilizado por la alúmina y por la interacción con las partículas reducidas Pt-Sn (0). Las propiedades catalíticas de estos sólidos han sido atribuidas a la

modificación electrónica del platino que resultan en especies de este metal ricas en electrones [14].

Existen diferentes reportes [15] acerca del estado y función del Sn en el catalizador. Se ha observado que dependiendo de las técnicas experimentales usadas y los parámetros en estudio, las conclusiones obtenidas difieren. Estudios de superficie de sistemas Pt-Sn por absorción de H_2-O_2 y microdifracción de electrones han revelado que el Sn se encuentra en estado de oxidación (2+) y no existen aleaciones Pt-Sn [16]. Por medio de estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), se determinó que el Sn no se encontraba en estado metálico independientemente del estado del platino [17]. La técnica de difracción de rayos X (XRD) mostró la presencia de aleaciones de Pt-Sn en una relación atómica de uno [19]. Basados en estudios de reducción a temperatura programada (TPR) [18], se reportó que solo una pequeña parte del estaño se reducía a su estado metálico, que al combinarse con Pt formaba aleaciones, mientras que la mayor parte se reducía a Sn^{2+} , y que la cantidad de estaño aleado incrementa con el contenido de estaño presente en el catalizador. Otros estudios [18, 23] dieron evidencias de la formación de aleaciones Pt-Sn y de la presencia de partículas altamente dispersas que contenían Sn^{4+} , Sn^{2+} , y Sn^0 .

También se ha estudiado el catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 usando XPS, encontrando que no existe una evidencia directa de la presencia de estaño en estado de oxidación cero e indicando que, si existían pequeñas cantidades de aleaciones Pt-Sn, estas se encontraban fuera del límite de detección de la técnica XPS [20]. Al estudiar la formación de aleaciones en Pt-Sn/ Al_2O_3 , se encontró que existían aleaciones Pt-Sn en la superficie y que la cantidad incrementaba con el contenido de estaño [21].

Los últimos reportes indican la existencia de aleaciones entre el Sn y el Pt, aunque actualmente no es posible expresar conclusiones definitivas acerca del estado del estaño en el catalizador ni del mecanismo que rige su propiedad promotora.

D. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Se ha visto que la actividad catalítica se reduce durante la operación por el depósito de coque y por la pérdida de cloro, aunque hay otros factores que pueden envenenar y desactivar al catalizador de reformación.

Por ejemplo, el agua remueve el Cl del catalizador en forma de HCl por lo que en la alimentación al reactor y en la corriente de hidrógeno recirculada, se elimina, limitando su

concentración a 5-10 ppm. La formación de ácido clorhídrico debe evitarse en lo posible, ya que corroe el equipo y tiende a disminuir la función de isomerización y de hidrodeseintegración. Lo ideal es conservar los niveles de agua bajos, sin embargo, debido a fallas en la operación de unidades anteriores a la de reformación, la concentración de H₂O a la entrada del reactor es muy variable y puede llegar hasta las 50 ppm en algunos casos. En promedio estas variaciones pueden ser de alrededor de 25 ppm de agua.

El envenenamiento de los catalizadores resulta, también, de la fuerte quimisorción o reacción del veneno sobre la superficie del metal [4].

El azufre y los compuestos sulfurados causan envenenamiento temporal sobre el platino del catalizador y por lo tanto su desactivación. Este envenenamiento se previene al hidrotrotar la corriente alimentada hasta llegar a un contenido de azufre menor a 10 ppm.

En la alimentación, los compuestos básicos de nitrógeno neutralizan parte de la acidez de la alúmina y actúan como venenos temporales para la función de hidrodeseintegración e isomerización. En general el contenido de N₂ en la alimentación se mantiene por debajo de las 0.5 ppm.

El arsénico, cobre y plomo, que pueden venir como impurezas en la carga, actúan como venenos permanentes.

Tabla 3.1. Diferencias en la velocidad de coquización de hidrocarburos sobre alúmina. Condiciones de reacción: 504 °C, 25 psig hidrocarburo, 50 psig H₂, WHSV = 6. [11]

Hidrocarburo	Velocidad de coquización (Relativo a nC7)
<i>n</i> heptano	1.0
Tolueno	1.5
<i>n</i> -nonano	2.0
Ciclohexano	7.0
2-Metilpentano	4.5
Metilciclopentano	43
1-Hexeno	90
Ciclohexeno	540

A pesar de que el cloro debe ser adicionado al catalizador durante la regeneración buscando aumentar el carácter ácido de la alúmina para favorecer las reacciones de isomerización y deshidrociclización, se considera un veneno cuando se encuentra en exceso sobre el catalizador. Los cloruros orgánicos en la alimentación reaccionan con la alúmina, aumentando

la función ácida, incrementando la hidrogenación y la formación de coque, ocasionando disminución en el rendimiento de la gasolina. Además de los cloruros agregados intencionalmente en la alimentación, otros cloruros orgánicos pueden llegar al catalizador como resultado de solventes clorados que han sido usados en otros procesos para controlar los depósitos de parafinas en las tuberías, tanques, etc. Estos compuestos pueden dañar al catalizador y causar problemas de corrosión en los equipos posteriores al incrementar la cantidad de HCl liberado por estos.

La desactivación por formación de coque en el catalizador, también ha sido ampliamente investigada [8, 9,10].

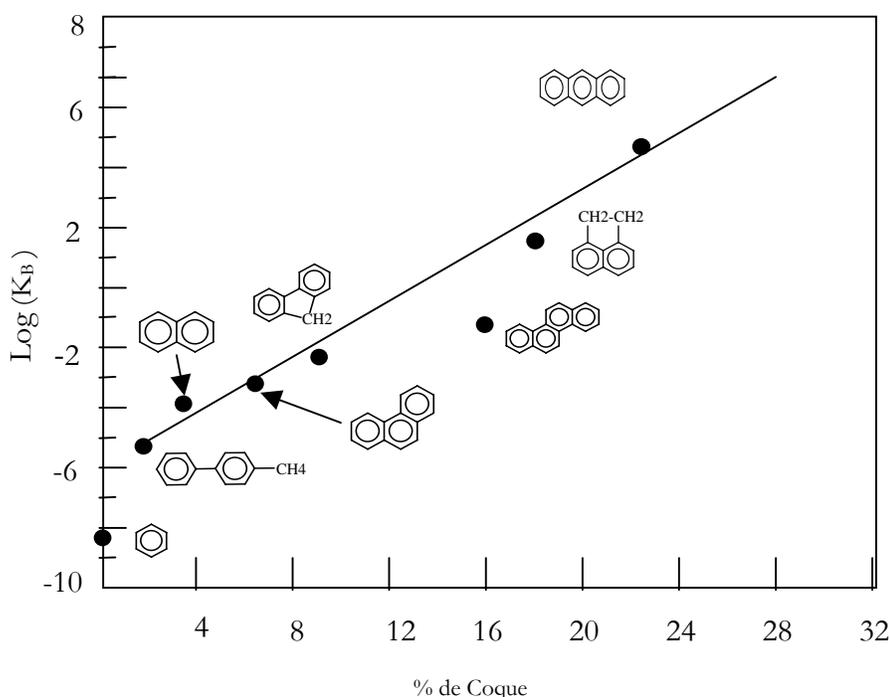


Figura 3.6. Influencia de la basicidad del hidrocarburo en la formación de coque sobre catalizador de desintegración catalítica (ácido). [9]

Un factor determinante en la coquización del catalizador son las características de la alimentación a la unidad reformadora, las cuales varían ampliamente en el intervalo de temperatura de ebullición y en la distribución del tipo de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos) que la constituyen. Así, se conoce que cortes pesados generalmente producen una mayor cantidad de coque. Sin embargo, cortes de punto de ebullición final de alrededor de 204 °C, producen una reducción de 1.6 a 2.3 % en el ciclo de operación del catalizador por cada °C en que se incremente el punto final de ebullición; mientras que a un punto de

ebullición final de alrededor de 216 °C, el decremento en el ciclo de operación es de 2.1 a 2.8 % por °C. [9]

Cortes con alto punto de ebullición, provocan la desactivación de catalizadores por depósitos de carbón. Sin embargo, cortes con un bajo intervalo de punto de ebullición producen el mismo efecto. Como conclusión, la depositación de coque no es determinada solamente por el intervalo de punto de ebullición de la alimentación [9]. En realidad, los cortes con el más bajo intervalo en su punto de ebullición tienen un alto contenido de compuestos ciclopentánicos, que son tan buenos generadores de coque como los cortes pesados.

Se ha encontrado que en catalizadores bifuncionales, los depósitos de coque se encuentran principalmente en los sitios ácidos del soporte. Existe una relación entre las propiedades ácido-base del par catalizador-reactivo y la cantidad de coque formado; la cantidad de coque depositado incrementa con la basicidad del hidrocarburo procesado, aunque también es necesario considerar la presencia de hidrógeno y la actividad metálica presente en el catalizador. La Figura 3.6 muestra los datos obtenidos en términos del logaritmo de la constante de basicidad de hidrocarburos de moléculas policíclicas y el porcentaje de coque depositado, cuando se hicieron reaccionar sobre un catalizador de desintegración catalítica (ácido).

El efecto de la fuerza ácida del soporte también tiene una influencia directa en la formación de coque. Cuando se adiciona un metal alcalino a catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃. El depósito de carbón sobre estos disminuye en gran medida, y esta disminución se hace mayor al aumentar la concentración del metal alcalino.

Finalmente, podemos concluir que la depositación de coque sobre el catalizador se incrementa cuando incrementa la basicidad del hidrocarburo procesado, así como cuando se incrementa la acidez del soporte.

En muchos casos, la sinterización y la redispersión han sido estudiados individualmente, sin considerar que estos forman parte de un solo proceso. En trabajos recientes, Borgna [26] ha mostrado “in situ”, mediante espectroscopia EXAFS que el complejo hidroxilado [Pt(OH)₄Cl₂]²⁻ es la especie clave en el proceso de sinterización/redispersión. Esta especie hidroxilada es la responsable de la redispersión de la fracción metálica. Las condiciones de operación de regeneración, tales como la temperatura, la presión parcial de oxígeno y de agua y la concentración de cloro determinan el equilibrio de las especies superficiales, lo cual es la clave en el equilibrio de la sinterización o la redispersión que sufrirán las partículas de platino.

□ BIBLIOGRAFÍA

1. M.J. Sterba and Vladimir Haensel. *Catalytic reforming*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res-Dev-. Vol- 15 No. 1, 1976
2. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (Platforming Unit) MOA*
3. Castro, O. A. Scelza, G. T. Baronetti, M. A. Fritzler and J. M. Parera *Chlorine adjustment in Al_2O_3 and naphtha reforming catalysts*. Applied Catalysis, V6 (1983) 347-353
4. Gatica Diaz Escobar Gabriel. *Modelamiento y Estudio del comportamiento del reactor y del catalizador para la reformación de naftas, en las etapas de cloración del catalizador*. Tesis. 2000 UNAM
5. Peralta Solorio David *Alquilación de isoparafinas con olefinas ligeras en presencia de catalizadores ácidos sólidos*. Tesis Licenciatura 1997 UNAM
6. Christopher Masters *Why transition metals? Homogeneous transition-Metal catalysis* London New York Chapman and Hall 1981
7. Charles N. Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc Graw Hill.
8. X. H. Ren, M. Bertmer, S. Stapf, D. E. Demco, B. Blümich, C. Kern, A. Jess *Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst*, Applied Catalysis A: General 228 (2002) 39-52
9. Loyola Morales Félix *Formación de Carbón en catalizadores Pt-Sn/ Al_2O_3 utilizados en la reformación de naftas y su efecto sobre sus propiedades texturales y fisicoquímicas. Estudio Experimental*. TESIS Licenciatura 2004 UNAM
10. *Thermoanalytical studies of carbon deposition on Pt/ Al_2O_3 and Pt-Sn/ Al_2O_3 catalysts for dehydrogenation butane in the presence of hydrogen*, in *Thermochimia Acta* 179, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam 9-16
11. Silva Aguirre María de Carmen *Evaluación del comportamiento de catalizadores para reformación de naftas*. TESIS. 1991 UNAM
12. J. M. Parera, J. N. Beltramini, C. A. Querini, E. E. Martinelli, E. J. Churin, P. E. Aloe and N. S. Figoli *The role of Re and Sn in the Pt-Re-Sn/ Al_2O_3 catalyst* Journal of Catalysis, Volume 99, Issue 1, May 1986, Pages 39-52

13. R. Burch *Platinum-tin reforming catalysts : I The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin* Journal of Catalysis, Volume 71, Issue 2, October 1981, Pages 348-359
14. H. Lieske and J. Völter *State of tin Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption.* Journal of Catalysis, Volume 90, Issue 1, November 1984, Pages 96-105
15. Adkins S. R. And Davis B. H. *The chemical state of tin in platinum-tin alumina catalyst.* Journal of Catalysis, Vol. 90, Page 371, 1984
16. Panagiotis F. Smirniotis and Eli Ruckenstein *Comparison between Zeolite β and γ -Al₂O₃ Supported Pt for Reforming Reactions,* Journal of Catalysis, Vol. 140, 526-542 (1993)
17. K. Balakrishnan and J. Schwank *Chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts,* J. Catal. 127, 287 (1991).
18. H. Lieske and J. Völter *State of tin Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption.* Journal of Catalysis, Volume 90, Issue 1, November 1984, Pages 96-105
19. R. Srinivasan, R. J. De Angeles, and B. H. Davis *Alloy formation in Pt-Sn-alumina catalysts: in situ X-ray diffraction study.* Journal of Catalysis 106, 449 (1987).
20. E. N. Yurchenko, M. D. Sonolikov, M. T. Protasova, E. V. Zatolokina, and V. K. Duplyakin, *Mossbauer Spectroscopic and chemical analysis of the composition of Sn containing components of Pt-Sn/Al₂O₃ (Cl) reforming catalyst,* J.Catal. 99, 159 (1986). V. I. Kuznetsov, A. S. Belyi,
21. K. Balakrishnan and J. Schwank *Chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts,* J. Catal. 127, 287 (1991).
22. Fragosa Mar Lubanski *Caracterización de catalizadores platino-estaño soportados en alumina (Pt-Sn/alumina) utilizados en el proceso de reformación catalítica de naftas.* Tesis Licenciatura 2003 UNAM
23. R. Bacaud, P. Bussiere, and F. Figueras, *Mössbauer Spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts.* J. Catal. 69, 399 1981.
24. Tanabe K, *Solid Acids and Bases (Their Catalytic Properties)* Academic Press, New York, (1970)
25. Bruce C. Gates, James R. Katzer, G. C. A. Schuit *Chemistry of catalytic processes* Mac Graw Hill, New York (1979)

26. Monzón, T. F. Garetto, A. Borgna *Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst: a kinetic model*, Applied catalysis A: General 248 (2003) 279-289

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo se dividió, básicamente, en dos partes. La de generación de muestras y la de pruebas de caracterización de los sólidos obtenidos.

La metodología seguida para alcanzar los objetivos de esta investigación se resume en la Figura 4.1.

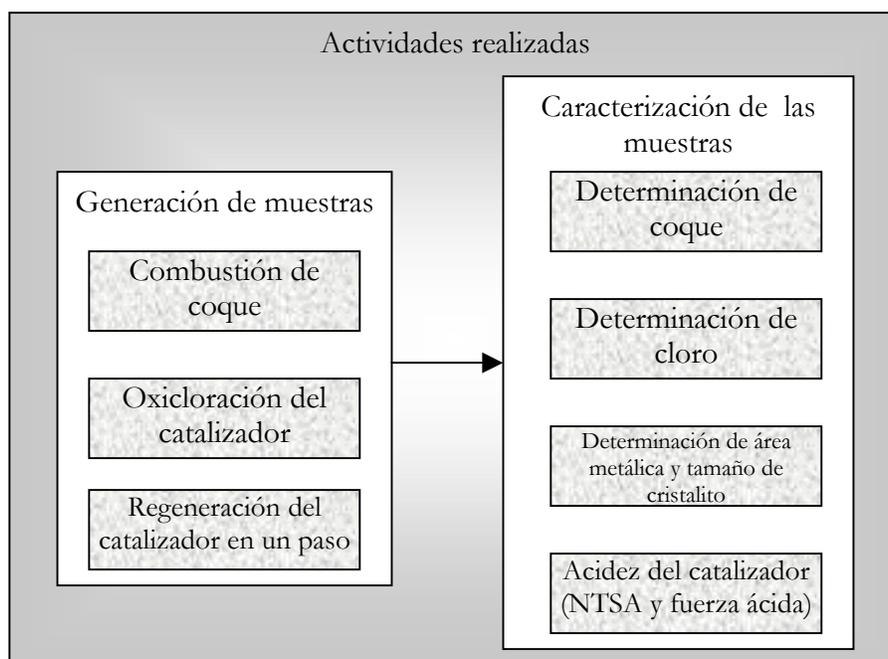


Figura 4.1. Actividades realizadas para cumplir con los objetivos propuestos.

Dentro de la generación de muestras, se encuentran distintas actividades. En términos generales, se describen de la siguiente forma [1]:

Regeneración por etapas aisladas

☞ *Combustión de coque.* Consistió en tratar el catalizador gastado realizando, únicamente, la combustión del coque. En esta etapa se varió la temperatura entre 500 y 520 °C, también se realizaron pruebas variando la concentración del oxígeno en el gas (0.9 y 21%) junto

con la presión en el reactor, lo cual generó cambios en la presión parcial de oxígeno ($P^{\circ}_{O_2}$). Posteriormente, se realizaron pruebas de caracterización a estos sólidos.

☞ *Oxicloración del catalizador.* Se tomó el catalizador obtenido de la etapa de combustión de coque y se le sometió al proceso de oxicloración. En esta etapa se modificó el método para la introducción del dicloroetano al reactor, buscando que la concentración final de cloro fuera la misma para diferentes experimentos con condiciones iguales.

Regeneración por etapas acopladas

☞ *Regeneración en un paso del catalizador.* Se realizaron las operaciones de combustión de coque y de oxicloración del catalizador sin interrumpir la regeneración, esto se hizo para conocer el efecto de la interrupción de la prueba y se incluye el contacto del catalizador con la humedad ambiente.

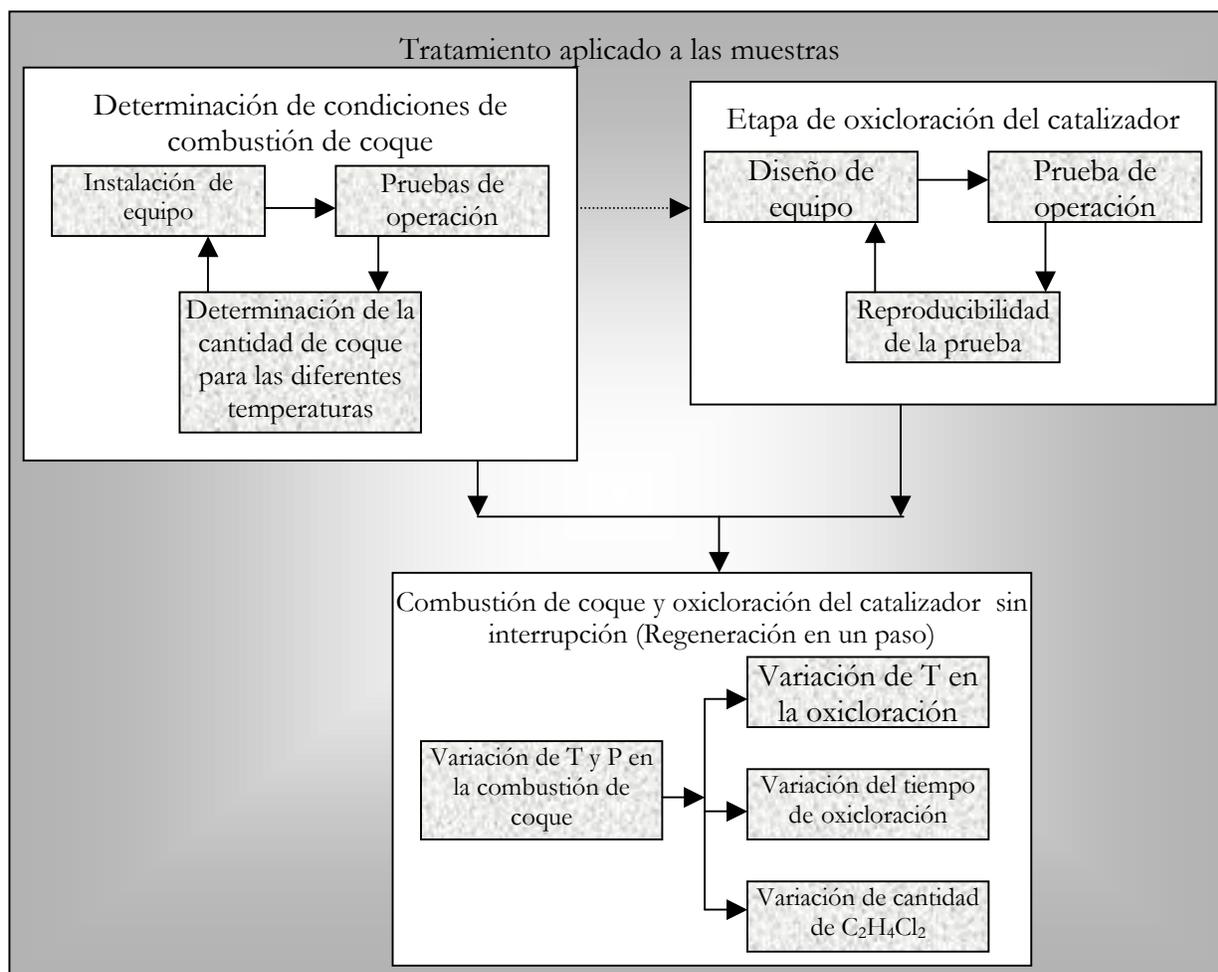


Figura 4.2. Metodología seguida para la obtención de muestras.

En la Figura 4.2 se encuentra el diagrama que muestra con más detalle la metodología seguida para la preparación de las muestras. Se pueden observar los tres métodos para la obtención de muestras, así como, la dependencia de la etapa de regeneración en un paso con las etapas individuales de combustión de coque y oxiclорación.

A. REACTIVOS

En el tratamiento de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos:

- * Nitrógeno: Marca Praxair, grado 4.8.
- * Aire: Extra seco Marca Praxair.
- * Hidrógeno: Marca Praxair, grado 4.5.
- * Mezcla 0.9 % mol O₂: Marca Praxair, balance con nitrógeno. (*Mezcla de combustión*).
- * Dicloroetano, marca Fluka con pureza ≥ 99.5 .
- * Mezcla de Hidrógeno al 5% mol balance con nitrógeno marca Praxair.
- * N-heptano: anhidro 99.5% pureza marca Sigma-Aldrich

CATALIZADOR

El catalizador que se empleó en este trabajo pertenece a la serie R-130, posee, como elementos metálicos, platino y estaño soportados en gamma alúmina clorada.

Las características del catalizador de la serie R-134, reportadas por el fabricante y que son válidas, únicamente, cuando el catalizador es fresco, son[2]:

⇒ Diámetro nominal:	1/16"
⇒ Densidad del sólido:	35.0 lb/ft ³
⇒ % peso de Platino:	0.290
⇒ % peso de Estaño:	0.3
⇒ % peso de Cloro:	1.20-1.30
⇒ Estado:	Reducido

Estos catalizadores provienen de la planta de reformación de naftas del complejo de refinerías de PEMEX, se dispusieron muestras para el catalizador gastado (desactivado, proveniente de la salida de los reactores) y del catalizador regenerado (reactivado, listo para entrar a los reactores de reformación).

A estos sólidos se les realizaron pruebas de caracterización en el laboratorio. Las propiedades texturales de estos catalizadores son presentadas en la Tabla 4.1, mientras que las propiedades fisicoquímicas se encuentran en la Tabla 4.2. Todas las propiedades reportadas en

estas tablas fueron determinados en el Laboratorio de Investigaciones en Procesos, L-223 Conjunto E Departamento de Ingeniería Química UNAM.

Tabla 4.1 Características texturales de los catalizadores empleados.

<i>Catalizador</i>	<i>Fecha de muestreo</i>	<i>Volumen promedio de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poro (Å)</i>	<i>Área específica (m²/g cat)¹</i>
Lote 1 Reg	Octubre 2004	0.7815	190.9	163.7
Lote 1 Gast	Octubre 2004	0.6657	177.9	149.7
Lote 2 Reg	Diciembre 2004	0.7590	194.8	155.8
Lote 2 Gast	Diciembre 2004	0.7575	190.7	158.9
Lote 3 Reg	Diciembre 2004	0.7533	205.6	146.5
Lote 3 Gast	Diciembre 2004	0.6757	192.9	140.1
Fresco	Octubre 2004	0.8247	163.7	204.5

Los catalizadores regenerados se usaron, únicamente, como una referencia. Todas las muestras fueron preparadas a partir del catalizador gastado, es decir, con una alta concentración de coque además de concentración de cloro fuera de la especificación.

Tabla 4.2. Características fisicoquímicas de los catalizadores empleados.

<i>Catalizador</i>	<i>Estado del catalizador</i>	<i>Fecha de muestreo</i>	<i>Cloro (% peso)</i>	<i>Dispersión metálica (%²)</i>	<i>Coque (% peso)</i>
Lote 1 Reg	Regenerado	Octubre 2004	1.181	40.9	0.084
Lote 1 Gast	Gastado	Octubre 2004	0.688	1.7	4.758
Lote 2 Reg	Regenerado	Diciembre 2004	1.040	54.4	0.174
Lote 2 Gast	Gastado	Diciembre 2004	1.080	1.2	6.512
Lote 3 Reg	Regenerado	Diciembre 2004	1.042	47.3	0.088
Lote 3 Gast	Gastado	Diciembre 2004	0.953	45.2	3.780
Fresco	Sin utilizar	Octubre 2004	1.200	67.9	0.000

La Tabla 4.2 muestra que los valores para la dispersión metálica de los catalizadores gastados del lote 1 y 2 son muy bajos a comparación del valor reportado para el lote 3. Esta

¹ Determinado por el método BET

² Determinado por titulación con hidrógeno empleando el método Bracketing

diferencia es provocada por el contenido de coque en estas muestras. A pesar de que todos son catalizadores gastados, los del lote 1 y 2 presentan mayor concentración de éste. El coque del catalizador interfiere en la prueba empleada para determinar la dispersión metálica. Los valores de dispersión para los lotes 1 y 2 gastados no corresponden a la dispersión del metal presente en el catalizador.

B. EQUIPO DE PRUEBAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se usó un reactor tipo Parr de acero inoxidable con capacidad de 300 mL. Según la etapa, se trabajó como un reactor continuo o como un reactor por lotes. El reactor cuenta con un agitador de sello magnético (colocado al centro de la canastilla), una resistencia de calentamiento, regulador de voltaje, termopar en contacto con el catalizador, manómetro, entradas y salida de gas (Figura 4.3). La regeneración del catalizador se dividió en tres etapas, la primera para descarbonizar, la segunda para oxiclorar y la tercera de reducción.

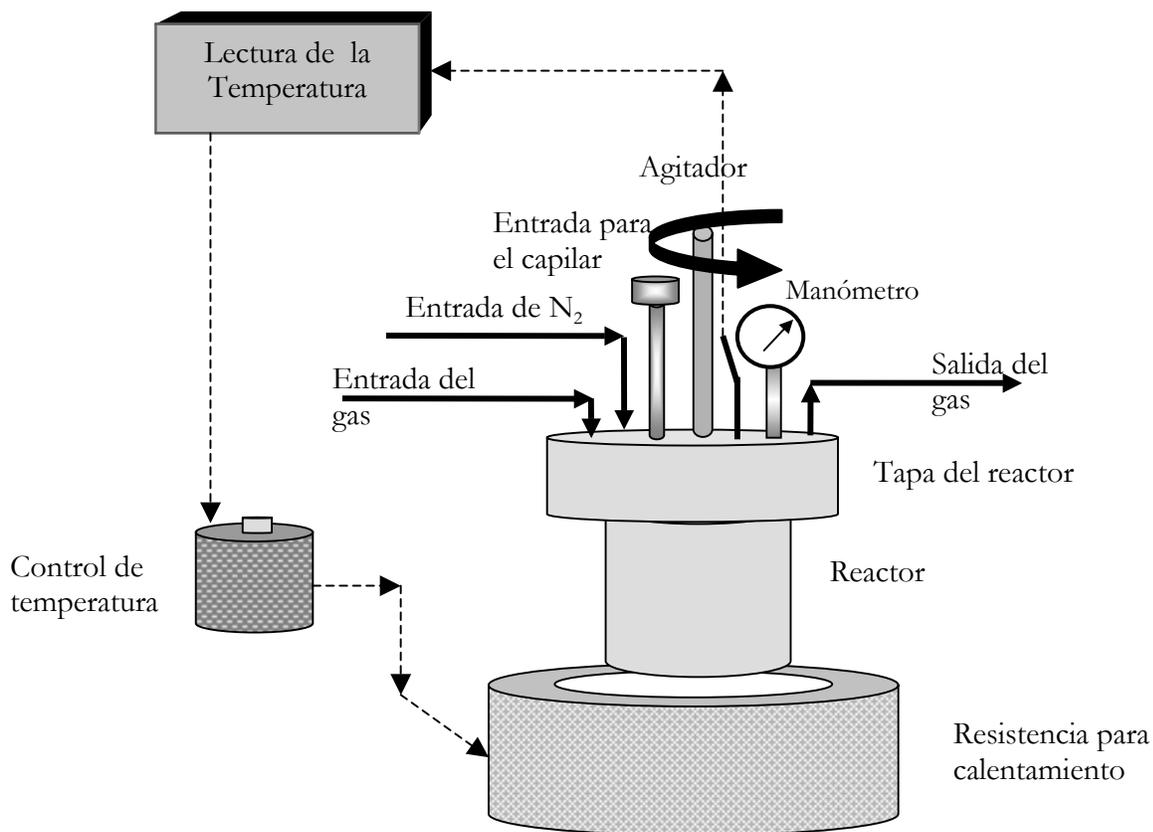


Figura 4.3. Esquema general del reactor empleado

Se realizó la primera etapa de regeneración al catalizador (combustión de coque) y se le caracterizó. Este sólido fue únicamente *descarbonizado*. Posteriormente, al sólido obtenido de la descarbonización, se le *oxiclora* y redujo. Finalmente, se hizo, a otra muestra de catalizador gastado, la *regeneración en un paso*. En ésta, el catalizador gastado es descarbonizado, oxiclorado y reducido sin sacarlo del reactor hasta terminar esta última etapa.

Inicialmente, se realizaron pruebas de combustión de coque en un reactor tubular, aunque debido a que las condiciones de la regeneración en planta diferían demasiado de éstas, se decidió trabajar en un reactor tipo CSTR isotérmico.

Buscando la mayor semejanza con el proceso industrial, el catalizador fue soportado por una canastilla de tubos concéntricos con paredes de malla de acero inoxidable T-316 con capacidad para 15 g de sólido (Figura 4.4).

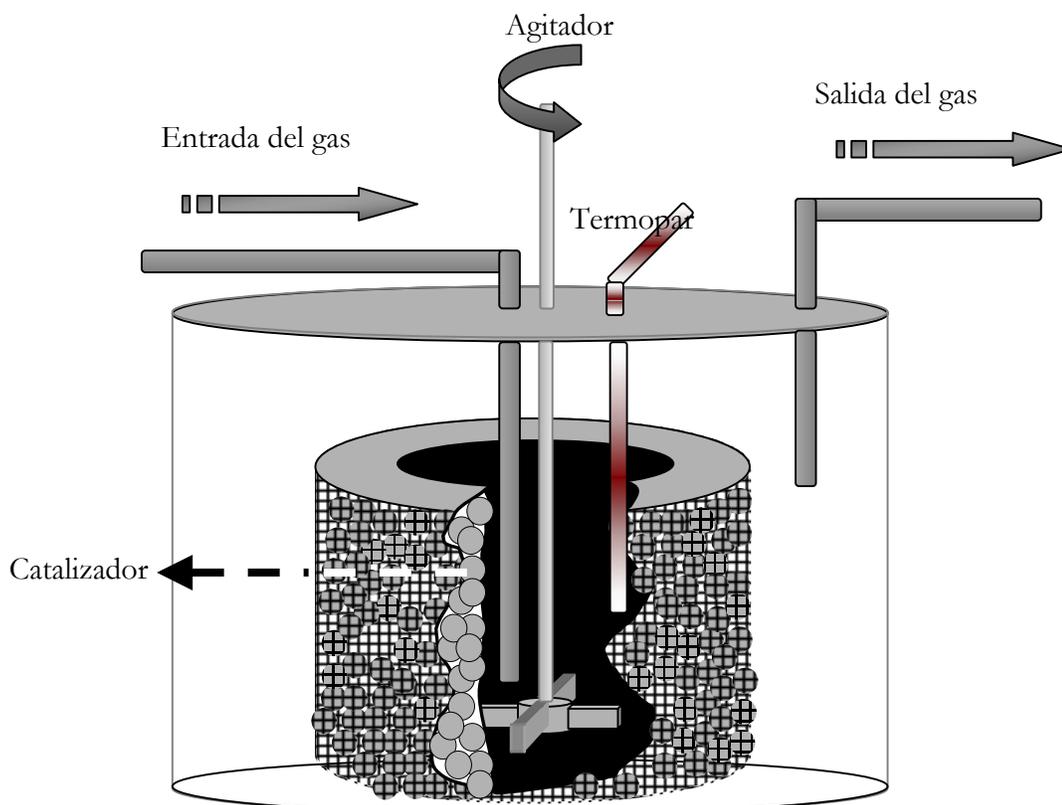


Figura 4.4. Esquema detallado de la canastilla ubicada dentro del reactor empleado.

I. COMBUSTIÓN DE COQUE

Para esta primera etapa de regeneración se empleó el reactor mostrado en la Figura 4.3 como un reactor continuo.

El procedimiento seguido en esta etapa fue el siguiente:

- i. Calentamiento del reactor: En esta etapa, se circuló nitrógeno para remover los hidrocarburos y el agua adsorbidos en el sólido. Este paso tomó 60 minutos, la presión que se maneja fue de $0.69 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ (10 psi), el flujo del nitrógeno se mantuvo constante para todas las pruebas. La temperatura final varió según la decidida para cada prueba a la que se sometió al sólido.
- ii. Alimentación de mezcla de combustión: Se varió el tiempo de tratamiento durante esta etapa, así como la concentración de oxígeno empleada, la presión en el reactor y el flujo del gas de combustión.

Para las pruebas de *regeneración en un paso* se seleccionó la mezcla con 0.9% de oxígeno y la presión empleada en el proceso industrial de $2.76 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ (40 psi), así como el flujo de 560 mL/min y el tiempo de reacción en 4 horas. Estas dos últimas variables fueron seleccionadas en base a la cantidad necesaria de oxígeno para que todo el coque contenido en el sólido reaccionara.

- iii. Enfriamiento del sólido: Se circuló, nuevamente, nitrógeno al reactor. Esta etapa tomó 90 min.

Después del enfriamiento del sólido, éste se sacó del reactor, se pesó y caracterizó. Se le determinó la concentración de cloro, la dispersión y la cantidad de coque, siendo éste último el parámetro, junto con el tiempo de residencia, determinantes para seleccionar las condiciones de trabajo para esta etapa.

El objetivo del estudio de la etapa de combustión de coque fue tener un equilibrio entre un tiempo adecuado de combustión y la cantidad de coque final en el sólido, buscando siempre que ésta se encontrara dentro de los límites permisibles para la reformación ($\leq 0.20\%$ peso coque³).

³ Esta concentración de coque es necesaria debido a que en la siguiente etapa, la concentración de oxígeno es de 21 %, si el catalizador no cumple con esta, habrá una combustión de coque demasiado exotérmica ocasionando sinterización del metal.

II. OXICLORACIÓN

En esta etapa se repone el contenido de cloro necesario para un funcionamiento adecuado del catalizador. Se redispersan los metales del catalizador y se ajusta la acidez en el soporte según las condiciones iniciales en el sólido.

La oxiclорación del catalizador se realizó de la siguiente forma:

- i. Calentamiento de reactor: Se circuló nitrógeno en esta etapa para quitar toda la humedad del sólido, este paso tomó 60 minutos, la presión que se mantuvo fue de $0.69 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ (10 psi), el flujo del nitrógeno fue constante para todas las pruebas. La temperatura final varió según la decidida para cada prueba a la que se sometió al sólido.

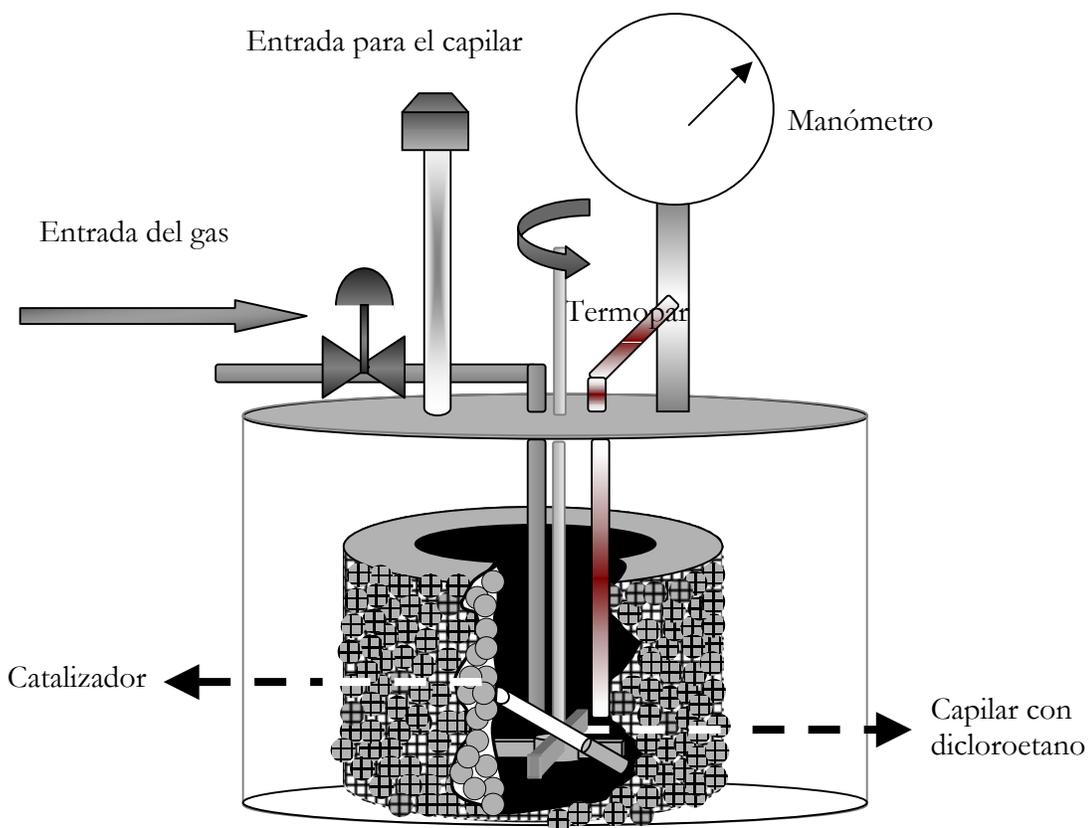


Figura 4.5. Diagrama representativo del reactor tipo batch para la oxiclорación

- ii. Alimentación de aire: la oxiclорación del catalizador se realizó con aire, se circuló este gas durante 30 minutos buscando sustituir todo el nitrógeno del reactor y mantener la concentración del oxígeno constante (21% mol) para todas las

- pruebas. (Para la regeneración en un solo paso, al mismo tiempo que se sustituyó el nitrógeno, se ajustó la temperatura).
- iii. Adición del compuesto clorado: Se cerró la válvula de salida de gas y se introdujo el capilar (conteniendo el dicloroetano) por el tubo de entrada asignado, se permite el ajuste de la presión al valor deseado. El tiempo de oxiclación se empieza a contar a partir del cierre de la válvula de alimentación de aire (Figura 4.5). Para esta etapa de oxiclación se modificaron los valores para la temperatura entre 480 y 520 °C, la cantidad de dicloroetano introducido fue de 0.5 a 2.5 $\mu\text{L/g}$ cat, la presión en el reactor se varió entre 2.38 y 4.83 kg_f/cm^2 y el tiempo entre 0.5 y 1.5 h.
 - iv. Alimentación de nitrógeno: El siguiente paso tomó 30 minutos, se sustituyó el oxígeno del reactor por nitrógeno, para posteriormente hacer la reducción. En esta etapa, la temperatura del reactor se ajustó a 500 °C, valor empleado para todas las pruebas.
 - v. Reducción: se introdujo hidrógeno en el reactor, el cual se empleó como un CSTR, el flujo se mantuvo en 50 mL/min. La presión en esta etapa fue de 0.70 kg/cm^2 (10 psi), para todas las pruebas durante 60 min. y se mantuvo la temperatura constante a 500 °C.
 - vi. Enfriamiento del reactor: se circuló, nuevamente, nitrógeno al reactor. Esta etapa tomó 90 min.

Después de enfriar el reactor, el sólido se sacó y se caracterizó determinando la concentración de cloro y la dispersión metálica.

Para la *regeneración en un solo paso*, se omite el enfriamiento del reactor en la etapa de combustión de coque y la etapa de calentamiento del reactor en la de oxiclación. No se abre el reactor sino hasta después de la reducción catalizador y el enfriamiento del reactor.

Es necesario mencionar que se decidió realizar la regeneración del catalizador en un solo paso debido a la dificultad que se presentó en el control de la humedad del catalizador al inicio de la prueba de oxiclación. Esta dificultad fue provocada por la característica higroscópica de la alúmina, la cual adsorbió agua en el tiempo que se mantuvo en el ambiente para caracterizarla y antes de realizarle la oxiclación.

C. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Para encontrar la dependencia de las variables del proceso con las propiedades del sólido, se efectuaron las siguientes pruebas de caracterización a los catalizadores obtenidos:

I. ADSORCIÓN FÍSICA

Se empleó el equipo AUTOSORB-1 de la compañía Quantachrome. Mediante la técnica de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77 K se determinaron el área superficial, el volumen y el tamaño de poro, así como, la distribución de tamaño promedio de poro.

II. ADSORCIÓN QUÍMICA (DISPERSIÓN METÁLICA)

El objetivo de los experimentos de quimisorción es determinar el número de sitios activos accesibles presentes en una muestra, particularmente, los metálicos. Experimentalmente, lo que se mide es la capacidad de quimisorber un gas a diferentes presiones. De estos valores se pueden estimar la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). El valor de V_m puede emplearse en el cálculo de parámetros muy relacionados al número de sitios activos, como el área superficial activa (ASA).

La literatura reporta diferentes métodos para determinar la capacidad de quimisorción de un sólido, aunque todos éstos implican los siguientes pasos [3]: pretratamiento de la muestra, generación de la isoterma y sustracción de la contribución de la adsorción física.

En esta investigación, se midió la adsorción química de los catalizadores empleando el equipo AUTOSORB-1 de la compañía Quantachrome.

☞ Pretratamiento: las muestras de 100 mg se desgasifican en las estaciones del mismo equipo en donde se someten a vacío de 10^{-5} mmHg y temperatura de 300 °C durante 8 horas, después de las cuales ya están listas para su análisis.

☞ Análisis: después del pretratamiento, las muestras se colocan en las celdas de quimisorción del equipo.

Este análisis consiste en inyectar a la celda cantidades conocidas de gas (Hidrógeno) que se adsorbe en los sitios activos del catalizador, se estabiliza la presión y se determina el volumen de gas adsorbido. Tomando en cuenta la estequiometría equimolar en este caso —es decir, cada

molécula del gas se adsorbe en un sitio activo- se puede saber directamente el número de sitios activos por gramo de catalizador

Para el análisis de dispersión, se empleó Hidrógeno grado 5.0 de ultra alta pureza, marca Praxair. Previo al análisis, las muestras fueron reducidas con hidrógeno durante 90 minutos a 500 °C y posteriormente se hizo vacío durante 120 minutos. La temperatura de análisis fue 33 °C⁴.

Con los datos adquiridos en la prueba, se puede estimar el valor de V_m . Posteriormente, con este valor se calcula el número de sitios activos en el catalizador.

En teoría, todo material tiene un valor único para la cantidad de gas que forma una monocapa quimisorbida (V_m) [3]. En la práctica, el valor que tomará V_m es dependiente de las aproximaciones hechas durante su obtención. Para cualquier combinación de materiales, tratamiento y condiciones de adsorción, hay, principalmente, cinco métodos convencionales en los que V_m puede ser estimada. Estas aproximaciones difieren en el tipo de datos requeridos. La *extrapolación a $P=0$* y el método de *Langmuir* requieren únicamente, la isoterma de adsorción combinada. El método de *Bracketing* (o de la doble isoterma) requiere la adsorción combinada y la débil generadas a la misma temperatura. En contraste, los métodos de *Temkin* y *Freundlich* requieren, cada uno, de isotermas a dos diferentes temperaturas de adsorción.

En este trabajo se determinó V_m empleando el método de la doble isoterma (método de Bracketing). La primera isoterma generada representa la contribución combinada de adsorción química y adsorción física en los sitios activos del soporte. Se realiza una corrección para eliminar la contribución por fisisorción mediante la generación de una segunda isoterma obtenida después de hacer vacío (10^{-5} mm Hg) durante 90 minutos a la muestra⁵, tiempo suficiente para desorber lo físicamente adsorbido. En esta etapa, únicamente los sitios adsorbidos débilmente (físicamente) serán re-ocupados en la muestra. Asumiendo que los enlaces de las moléculas fuertemente adsorbidas permanecen en el sólido, la diferencia entre la

⁴ La adsorción física y química son dependientes de la temperatura y tienden a disminuir con el incremento de ésta, por lo que se eligió este valor por ser el menor al cual el aparato puede controlar confiablemente la temperatura.

⁵ Las moléculas quimisorbidas, unidas con enlaces fuertes al metal, permanecerán en la superficie aún después de realizar el vacío, mientras que los enlaces de las moléculas unidas débilmente se romperán.

curva de adsorción combinada y la de adsorción débil da como resultado una tercera isoterma que corresponde a la adsorción fuerte (química) del gas en los sitios de interés.

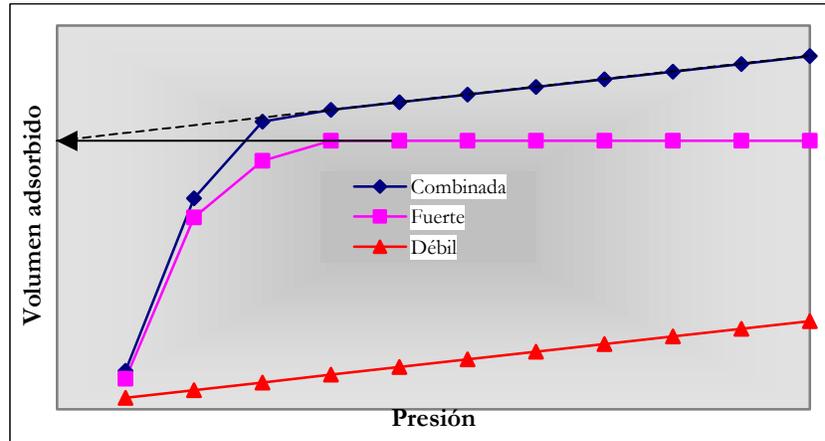


Figura 4.6. Cálculo de V_m con el método de extrapolación y el de Bracketing (doble isoterma).

La cantidad de gas adsorbido por el catalizador se determina mediante el cálculo directo del volumen de la isoterma de adsorción química. Los puntos empleados deben ser a presiones lo suficientemente altas para tener el comportamiento de volumen adsorbido constante. En esta región, la superficie ha sido saturada con el adsorbato, y se ha formado la monocapa en los sitios metálicos del catalizador (Figura 4.6)

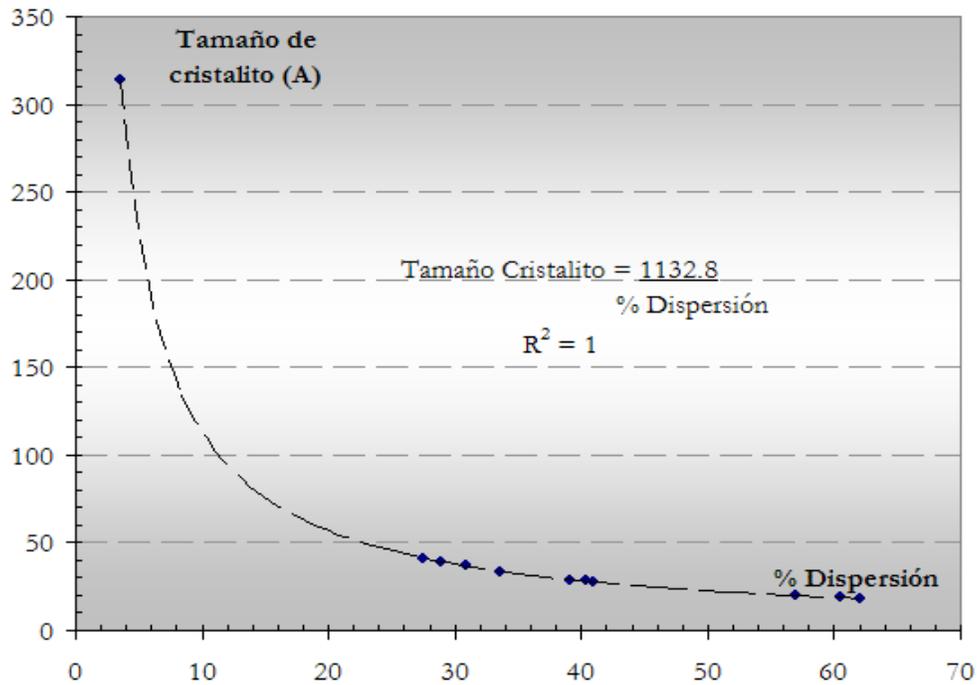


Figura 4.7 Relación exponencial entre el tamaño de cristalito y la dispersión metálica en el catalizador.

Además de una expresión para la determinación del tamaño de cristalito, se emplea una relación exponencial entre la dispersión metálica y el valor de éste. La Figura 4.7 presenta esta relación.

III. OXIDACIÓN POR TERMODESORCIÓN (TPO)

Esta prueba se realizó para determinar el contenido de coque en las muestras. El catalizador se coloca en una celda de cuarzo que posteriormente se introduce en un horno. Se alimenta una mezcla oxidante y se aumenta la temperatura con una rampa de 10 °C/min. Se genera una gráfica de señal contra temperatura de la cual se calcula el área bajo la curva que corresponde proporcionalmente a la cantidad de coque que reacciona⁶.

Se empleó el equipo CHEMBET 3000 de la compañía Quantachrome. Este aparato trabaja con un detector de conductividad térmica.

Para este análisis se usaron los siguientes gases:

- * Helio: Proporcionado por Praxair, de alta pureza
- * Mezcla oxidante: 2.00 % mol O₂ Marca Praxair, balance con helio, mezcla certificada. (*mezcla de análisis*)

La cantidad de muestra varió para cada caso, pero el análisis para todas las muestras se realizó de la siguiente forma

☞ **Pretratamiento:** la muestra se desgasifica en la misma celda de análisis a 300 °C. Para la desgasificación, se circuló helio con flujo de 13.5 mL/min, durante 3 horas, después de las cuales, la muestra ya está lista para su análisis.

Análisis: después del pretratamiento, el horno se enfría a temperatura ambiente y se introduce la *mezcla de análisis* a la celda, se calienta con una rampa de 10 °C/min hasta 925 °C.

☞ **Tratamiento de los datos:** Con la curva de calibración obtenida previamente, se calculó la cantidad de coque que contenía el sólido utilizando el valor del área bajo la curva generada (señal/g cat contra temperatura).

En este trabajo, el coque fue tratado como carbón puro, es decir, el bajo contenido de hidrógeno (reportado de 4.5% peso, relación molar de C/H de 1.75 [4]) no fue considerado.

⁶ En el anexo I se describe con mayor detalle esta caracterización.

IV. DETERMINACIÓN DE CLORURO POR TITULACIÓN VOLHARD-CHARPIENTER

Para la determinación de cloruros en los catalizadores se realizó la digestión de los sólidos con ácido sulfúrico y se tituló la solución obtenida para cada muestra⁷.

La titulación se hizo por retroceso usando como reactivos:

- * HNO₃ 6 N. Preparado a partir de ácido concentrado de la marca Mallinckrodt
- * AgNO₃ 0.1 N. De la marca Merck
- * KSCN 0.1 N. De la marca Merck
- * Solución saturada en frío de sulfato amónico férrico. Preparado a partir de la marca Aldrich
- * Nitrobenzeno. De la marca J. T. Baker

Procedimiento:

Para la titulación se empleó el método Volhard [5]. En éste se agregó una cantidad conocida de AgNO₃ 0.1 N, posteriormente, el AgNO₃ que no reaccionó con el cloro de la solución se titula. A partir de esos datos y la cantidad de catalizador digerida se calcula la cantidad de cloro contenida en la muestra.

V. DISTRIBUCIÓN DE LA FUERZA ÁCIDA (TPD-NH₃)

Con esta prueba se obtiene la acidez del catalizador así como su distribución. La clasificación se realiza mediante la temperatura de desorción de amoníaco, siendo de temperatura ambiente a 200 °C sitios de acidez baja, de 200 a 400 °C de acidez débil y finalmente, de acidez fuerte los que se encuentran a temperatura >400 °C.

Se empleó el equipo CHEMBET 3000 de la compañía Quantachrome. Este aparato trabaja con un detector de conductividad térmica.

Para este análisis se usaron los siguientes gases:

- * Helio: Marca Praxair, alta pureza.
- * Amoníaco al 4% (NH₃) balance con helio marca Praxair, mezcla certificada. (*Mezcla de análisis*).

⁷ En el anexo I se describe esta técnica.

Se usaron 0.15 g de catalizador para realizar esta prueba, el método seguido para realizarla fue:

- ☞ **Pretratamiento:** las muestras se desgasifican en la misma celda de análisis a 300 °C. Para la desgasificación, se hace circular helio a 13.5 mL/min, durante 120 min. después de las cuales ya están listas para su análisis.
- ☞ **Análisis:** después del pretratamiento, se enfría el horno circulando He hasta 40 °C, al llegar a esta temperatura, se introduce *la mezcla de análisis* a la celda durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se desorbe el amoniaco físicamente adsorbido durante 90 minutos a 40 °C con Helio. Posteriormente, se calienta la celda con una rampa de 10 °C/min hasta 900 °C, haciendo circular Helio con un flujo de 13.5 mL/min.
- ☞ **Tratamiento de los datos:** Con la relación de área por moles de amoniaco, se obtuvo la cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido utilizando el área bajo la curva generada (señal/g cat contra la temperatura).

D. IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

Debido a que en este caso se prepararon catalizadores con tres diferentes tratamientos, en la identificación se hizo diferencia entre ellas, según el tipo de tratamiento que se les haya dado y un número asignado arbitrariamente. Al hablar de las condiciones de tratamiento nos referimos a la combustión, la oxiclорación y, por supuesto, la regeneración en un solo paso. La identificación de las muestras se realiza de la siguiente manera

- ☞ **QC:** Catalizador al cual se le hizo únicamente combustión de coque
- ☞ **OX:** A este sólido se le realizó combustión de coque, se detuvo y posteriormente se le oxiclорó.
- ☞ **RG:** Este sólido se le hizo regeneración en un solo paso, es decir se le hizo combustión de coque, oxiclорación y reducción sin sacar el catalizador del reactor.

Entonces, a partir de lo anterior, vemos que la identificación de las muestras será como en los siguientes casos:

- ☞ **2QC:** Catalizador al cual se le hizo únicamente combustión de coque
- ☞ **5OX:** A este sólido se le realizó combustión de coque, se detuvo y posteriormente se le oxiclорó.
- ☞ **2RG:** Este sólido se le hizo regeneración en un solo paso, es decir se le hizo combustión de coque, oxiclорación y reducción sin sacar el catalizador del reactor.

Para las muestras obtenidas en la planta, la identificación fue diferente. Se dividieron en tres lotes y cada uno en catalizador gastado y regenerado, de la siguiente forma:

- ❧ Lote1 Reg: Catalizador con bajo contenido de coque regenerado en la planta de reformación catalítica. Este catalizador pertenece al lote 1.
- ❧ Lote1 Gast: Catalizador con alto contenido de coque gastado en los reactores de la planta de reformación catalítica. Este catalizador pertenece al lote 1.

La información completa para estos catalizadores se encuentra en la sección de reactivos (página 60).

❧ BIBLIOGRAFÍA

1. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (CCR Regeneration Section) MOB*
2. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (Platforming Unit) MOA*
3. Parte teórica del manual de operación del equipo Autosorb-1, Quantachrome Company. Chemisorption techniques.
4. Kern C, Jess A *Regeneration of coked catalyst –modeling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors*. Chemical Engineering Science 60 (2005) 4249-4264
5. Williams W. John *Handbook of anion determination* Butterworths 1979 p. 299
6. Richard W. Rice and Chiling C. Chien *Simulation of Supported Iridium Catalyst Sintering and Redispersion*. Journal of Catalysis. 103 (1987) 140-150

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A los catalizadores tratados mediante la descarbonización, oxiclорación y la regeneración en un solo paso, se les caracterizó con pruebas de dispersión metálica, fuerza ácida, distribución de poro y contenido de coque. Los resultados obtenidos y la discusión se presentan a continuación.

A. EFECTO DE LA DESCARBONIZACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

A.1 Contenido de coque

En la etapa de descarbonización, el objetivo es retirar el coque del catalizador. En todos los sólidos descarbonizados se exigió que el contenido de coque fuera $<0.20\%$ en peso. Concentraciones mayores a este valor generan problemas en la siguiente etapa de la regeneración, la oxiclорación, —Debido a que en esa etapa se emplea una mezcla de oxígeno nitrógeno con concentración de 21 % mol para el oxígeno. El coque contenido en el catalizador reaccionaría con éste y provocar la sinterización del metal en el catalizador—.

Para controlar el contenido final de coque en el catalizador se estudiaron las variables de esta etapa. Para determinar la concentración de coque en el sólido se empleó la oxidación a temperatura programada (TPO)¹.

En la Figura 5.1 se muestra la comparación de TPO para los catalizadores del lote 1 gastado y regenerado. Es notorio el contraste de la señal generada para cada muestra, este contraste provoca una significativa diferencia en el área generada por estos catalizadores.

¹ En el anexo I se encuentra la descripción detallada de esta prueba.

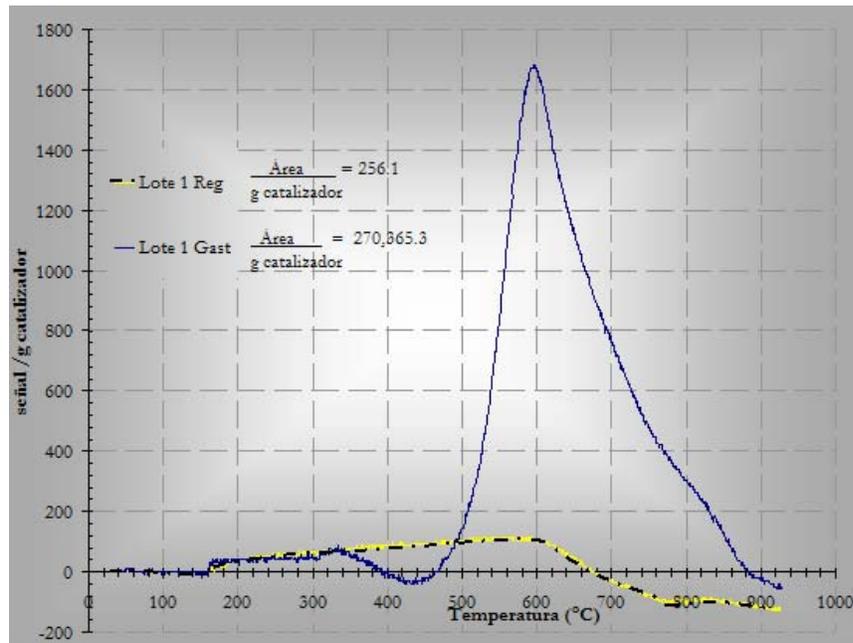


Figura 5.1. Termograma de la combustión para las muestras del lote 1; catalizador regenerado (0.084% coque) y gastado (4.758 % coque)

A partir del valor del área se puede determinar el contenido de coque en los catalizadores con las ecuaciones 1 y 2. El valor generado para porcentaje de coque es en peso.

$$\%coque = \frac{\frac{\text{Área}}{g_{cat}} + 20748}{247553} \quad \dots \quad (1) \text{ Para el catalizador regenerado}$$

$$\%coque = \frac{\frac{\text{Área}}{g_{cat}} + 96470}{77091} \quad \dots \quad (2) \text{ Para el catalizador gastado}$$

de tal forma que, con los valores obtenidos en las pruebas presentadas en la Figura 5.1, para cada caso, el contenido de coque es de:

$$\%coque = \frac{256.1 + 20748}{247553} = 0.084\% \quad \dots \quad (1) \text{ Para el catalizador regenerado}$$

$$\%coque = \frac{270,365.3 + 96470}{77091} = 4.758\% \quad \dots \quad (2) \text{ Para el catalizador gastado}$$

En esta etapa se modificaron las variables, tales como tiempo de reacción y flujo de gas, de forma que se cumpliera con la concentración de coque exigida.

A.2 Acidez del catalizador

La acidez del catalizador es un parámetro muy importante, gran parte de las reacciones de la reformación se dan en los sitios ácidos. El método empleado para medir la fuerza ácida en los catalizadores fue el de termodesorción a temperatura programada de amoníaco (TPD).

En esta prueba, se busca relacionar los resultados obtenidos para la concentración de cloro en el sólido, con la acidez presente en el catalizador.

En la Figura 5.2 se presenta el termograma para los catalizadores regenerados de planta del lote 1 y 2.

El primer pico que se presenta, alrededor de 200 °C, muestra la acidez débil y media del catalizador. La señal para el sólido regenerado del lote 1 (1.18 % Cl, 0.084 % coque) es ligeramente mayor que la del lote 2 (1.04 % Cl, 0.174 % coque). Esta diferencia puede ser provocada por la diferencia en la concentración de cloro entre estos catalizadores. En la Tabla 4.1 se presentan las características de éstos sólidos.

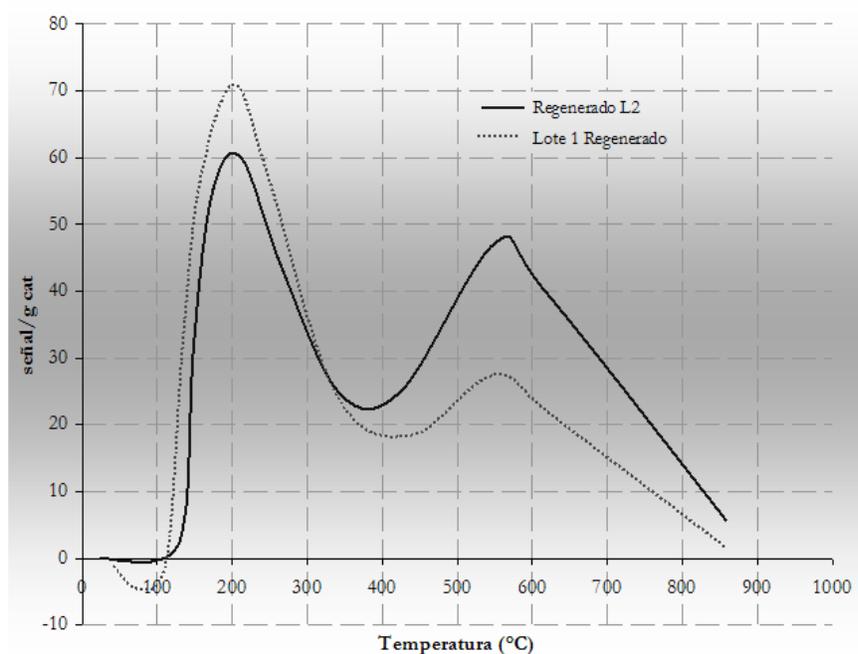


Figura 5.2. Termograma de los catalizadores regenerados de los lotes 1 (1.18 % Cl, 0.084 % coque) y 2 (1.04 % Cl, 0.174 % coque)

A temperaturas mayores a 400 °C (zona de acidez fuerte), la señal mostrada para el catalizador regenerado del lote 2 es mayor que la del catalizador regenerado del lote 1. Esta diferencia puede ser provocada por tratamiento al que se sometió a estos sólidos en planta,

el cual se desconoce. En la zona de acidez fuerte ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$), el catalizador regenerado del lote 2 muestra mayor área que para el lote 1, esta diferencia no es provocada necesariamente por la desorción de amoníaco del catalizador, sino que puede ser provocada por otros compuestos (tales como hidrocarburos o agua liberada por el cambio de fase en la alúmina) que se desorben de este sólido.

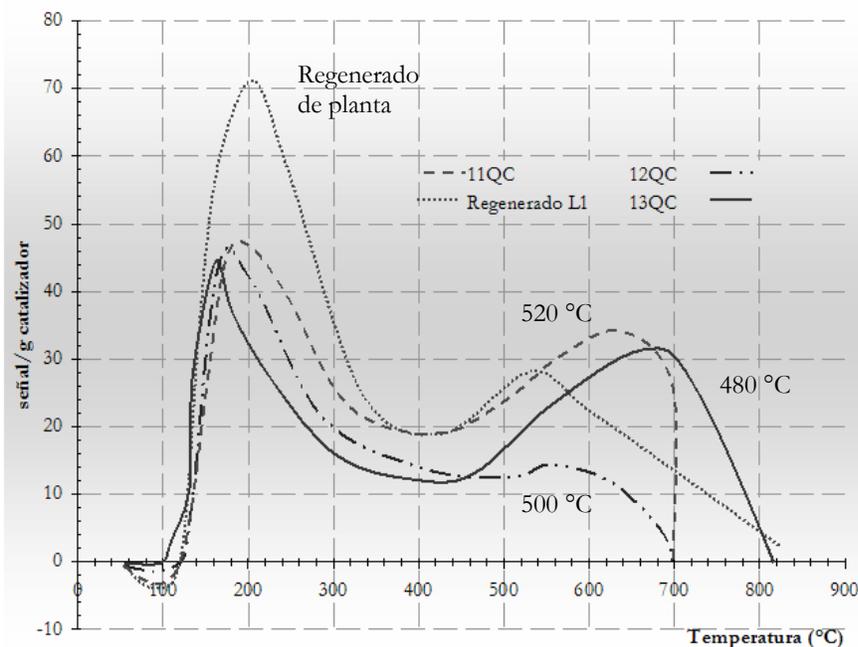


Figura 5.3. Termograma de los sólidos tratados a diferentes temperaturas comparados con el catalizador regenerado de planta del lote 1.

La Figura 5.3 muestra el termograma para sólidos a los que se les realizó combustión de coque a diferentes temperaturas. Las características de estos sólidos se encuentran en la Tabla 5.1. Los termogramas de estos catalizadores se comparan con el obtenido para el catalizador regenerado en planta del lote 1. En la Figura se observa que los catalizadores tratados pierden gran parte de la acidez débil y media (entre temperatura ambiente y 400°C). Posiblemente el tratamiento al que fueron sometidos provocó la remoción de los grupos hidroxilo y los cloruros soportados en la alúmina, induciendo una disminución en su acidez. La concentración de cloro aparentemente no provoca una diferencia notoria entre estos catalizadores, y de hecho, muestra que el catalizador más ácido es el 11QC, que es el catalizador con menor contenido de cloro, lo cual señala que la concentración de este

halógeno en el catalizador no se puede relacionar directamente con la acidez que éste presenta, sino que también es función de otras propiedades en el tratamiento, tales como temperatura, concentración inicial de sitios OH⁻, tiempo de tratamiento, etc.

Tabla 5.1. Características de los catalizadores a los que se les realizó combustión de coque a temperaturas de 480, 500 y 520 °C.

Catalizador	Temperatura (°C)	% Cl ⁻
13QC	480	0.84
12QC	500	1.06
11QC	520	0.79

A.3 Efecto de la temperatura de descarbonización.

En el estudio realizado a la etapa de combustión de coque se probaron diferentes temperaturas. Éstas fueron las más bajas reportadas en el proceso [2], en un intervalo de 480 y 520 °C, empleándose, principalmente, 480, 500 y 520 en las pruebas.

En la Figura 5.4 se muestran los resultados de la combustión de coque utilizando el equipo de termodesorción para las temperaturas mencionadas en el párrafo anterior. De esta Figura se observa:

- ☞ Cuando se emplea la mayor temperatura, el tiempo requerido para la combustión del coque contenido en el catalizador es menor (Tabla 5.2). Este comportamiento está de acuerdo con los antecedentes [3].
- ☞ La combustión presenta un máximo que variará según la temperatura empleada, la Tabla 5.4 muestra el valor obtenido para cada temperatura (máximo de pico). Los resultados obtenidos muestran que a menor temperatura, es necesario permitir más tiempo a la reacción para que todo el coque contenido en el sólido reaccione.
- ☞ Con las temperaturas empleadas, después de la combustión, el catalizador no queda completamente libre de coque, esto es debido a que el depositado en el catalizador es de diferente naturaleza y algunos de ellos requieren de mayor temperatura para reaccionar. La única forma de retirarlo completamente es sometiendo el sólido a altas temperaturas o permitiendo que transcurra un largo tiempo para que todo el coque en el catalizador

reacción. Aunque un residuo <0.20 % en peso permite realizar la oxiclорación sin riesgo en un aumento en la temperatura.

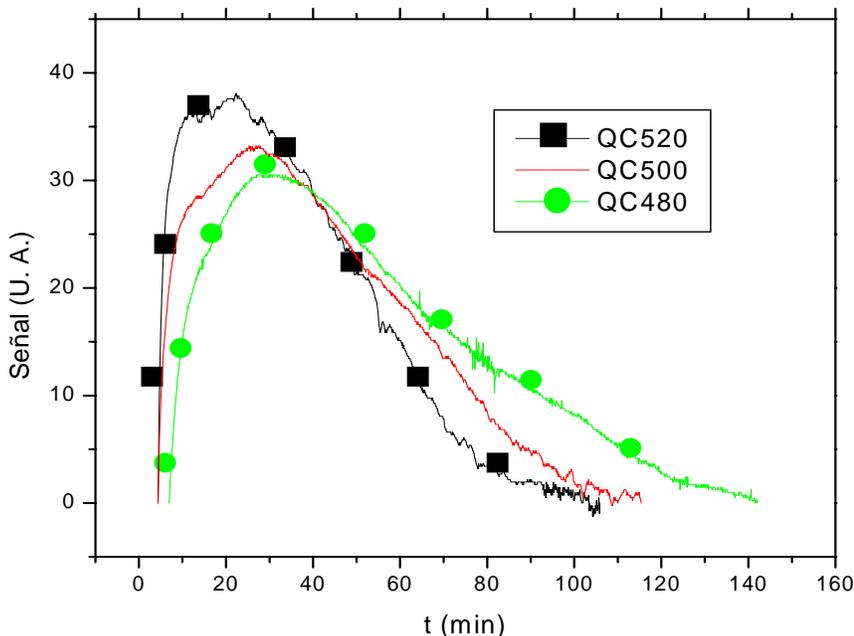


Figura 5.4. Combustión de coque a diferentes temperaturas realizado en el equipo de termodesorción. Las condiciones son $P^{\circ}_{O_2} = 0.028 \text{ kg/cm}^2$ (0.40 psig), se usó catalizador gastado lote 2 con 6.512% coque.

Finalmente, se puede concluir que con las temperaturas de combustión de coque seleccionadas, es posible retirarlo del catalizador, aunque el tiempo requerido no concuerda con el del proceso. La temperatura de combustión de coque influye fuertemente en el tiempo de duración de este paso. En este trabajo, se prefirió emplear largos períodos de regeneración para poder realizar el estudio a la zona de baja temperatura en la combustión de coque.

Tabla 5.2. Comparación de las condiciones usadas para la combustión de coque. Estos sólidos fueron generados a partir del mismo lote 2, 6.512 % coque.

Catalizador	Temperatura (°C)	Área bajo curva/g cat	Tiempo (min.)	Máximo de pico (min.)	coque final (%peso)
13QC	480	27,898	140	26.98	0.098
12QC	500	25,750	120	25.31	0.090
11QC	520	24,310	100	22.23	0.090

Con la prueba anterior, no es posible determinar las mejores condiciones en la etapa de combustión de coque debido a que no se busca, únicamente, tener el menor tiempo de combustión de coque, sino tener la cantidad mínima de éste en el sólido.

En la Figura 5.5 se muestra la dependencia del contenido final de coque en las muestras con respecto a las distintas temperaturas. Cuando la temperatura es mayor, la concentración será menor, aunque, como se nota en los valores para las temperaturas de 510 °C y 520 °C, este valor llegará a un límite que únicamente puede ser modificado variando el tiempo de tratamiento del sólido o aumentando la temperatura.

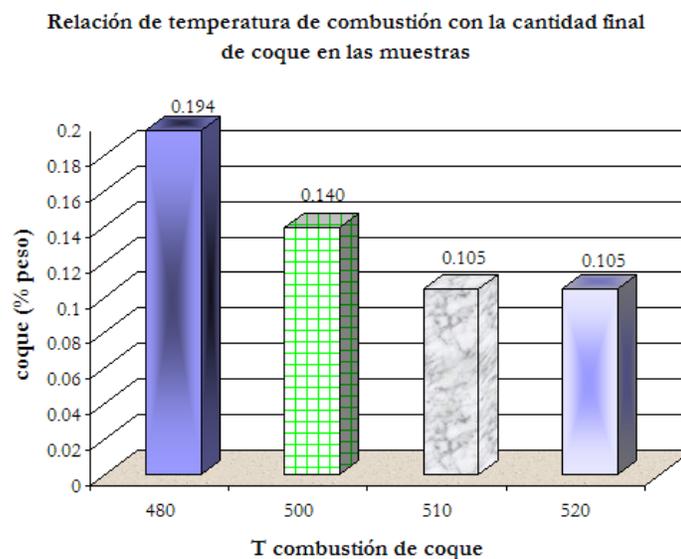


Figura 5.5. Relación de la cantidad final de coque según la temperatura de combustión.

A.4 Efecto de la presión parcial de oxígeno

Algunos estudios han encontrado que esta variable es de gran importancia durante la regeneración del catalizador de reformación de naftas, los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los reportados con anterioridad [4].

La Tabla 5.3 muestra la dependencia de la dispersión con la presión parcial de oxígeno. De los resultados de esta Tabla se puede observar que:

- ☛ A temperatura constante, la dispersión metálica no varía cuando la presión parcial de oxígeno se encuentra debajo de 0.025 kg/cm^2 (0.36 psi).

- Los valores más altos de dispersión se encuentran para presiones parciales de entre 0.038 y 0.147 kg/cm², (0.54 y 2.1 psi). Esto concuerda con los modelos cinéticos presentados por Monzón y Butt, que hablan sobre el incremento de dispersión causado por un valor alto en la presión parcial de oxígeno a bajas temperaturas [4,5] –en este caso, aplica con el catalizador 5QC, donde la temperatura empleada fue de 460 °C–.
- Se observa una disminución en la dispersión cuando P^o_{O₂} llega a 0.443 kg/cm², (6.3 psi), a pesar de que la temperatura de combustión es baja en esta prueba (484 °C). Para explicar este comportamiento considerando que para lograr esta presión parcial de oxígeno, se empleó, como gas de combustión, aire y que con esta concentración de oxígeno la reacción se vuelve extremadamente exotérmica, se obtiene como resultado que la temperatura en el sólido no será la misma que en el gas del reactor, alcanzando valores muy altos provocando la sinterización del metal.

Tabla 5.3. Dependencia en la dispersión metálica con la presión parcial de Hidrógeno.

Nombre	Presión (kg/cm ²)	P ^o _{O₂} (kg/cm ²)	T (°C)	% Disp metálica	% Sinter ²
2QC	2.11	0.019	496	28.04	42.7
6QC	2.81	0.025	498	28.18	40.5
1QC	4.22	0.038	505	34.11	27.9
5QC	0.70	0.147	460	33.15	30.0

La representación gráfica de la dependencia de la dispersión con la presión parcial de oxígeno se encuentra en la Figura 5.6. Es claro que a partir de una presión parcial de oxígeno de 0.04 kg/cm², el aumento en esta variable disminuye la sinterización del metal (representado como dispersión metálica), pero también es notorio que se necesita cierto valor de presión parcial para que la sinterización de metal sea la mínima (el punto de mayor dispersión).

Se ha visto que el incremento en la temperatura de tratamiento con aire como gas, tiene un gran efecto en la pérdida de dispersión metálica. De hecho, a 600 °C el catalizador Pt-Al₂O₃, puede sinterizarse en corto tiempo a presión de 0.147 kg/cm² (2.1 psi).

² Calculada a partir de la dispersión inicial (d_i) y la dispersión final (d_f): %sinterización = $\frac{d_i - d_f}{d_i} * 100$

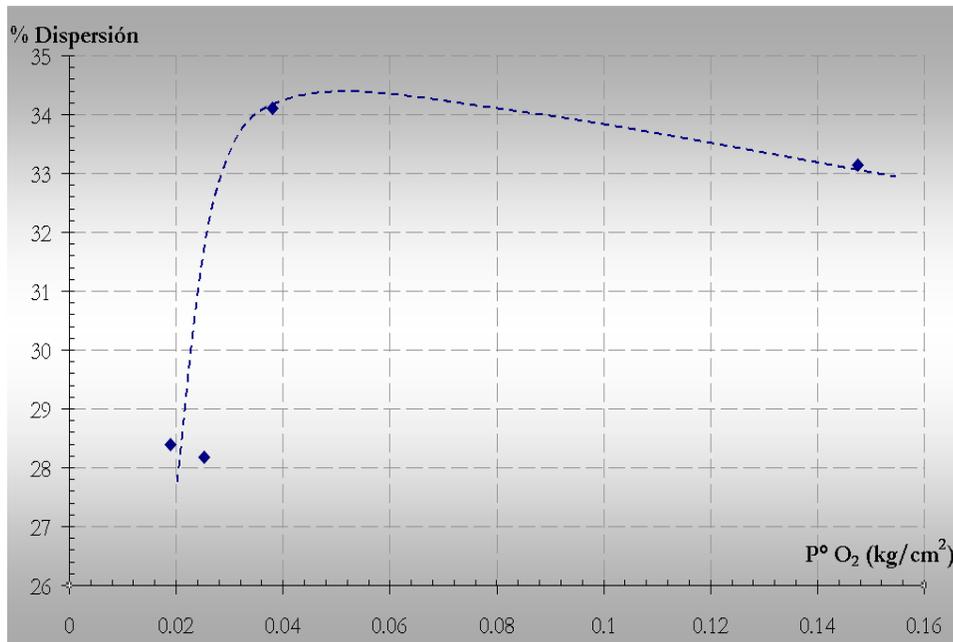


Figura 5.6. Dependencia de la dispersión con la presión parcial de oxígeno. (Tabla 5.3)

Como observación general, estas pruebas indican que hay un valor para la presión parcial de oxígeno que permite la menor pérdida de dispersión metálica en el catalizador, y que, sin considerar las diferencias de temperatura, esta se encuentra entre 0.038 y 0.147 kg/cm² (0.54 y 2.1 psi).

Para elegir las condiciones de combustión de coque, se tomó en cuenta lo siguiente

- ☞ En el caso del catalizador 5QC, la presión parcial de oxígeno se obtuvo con aire (21 % O₂) y una presión total de 0.703 kg/cm², (10 psi). Emplear una concentración tan alta en la combustión de coque es pernicioso, debido a que la rapidez de reacción aumentará [4, 10] provocando, debido a la exotermicidad de la reacción, que la temperatura en el sólido aumente y sinterice el metal del catalizador — debido a este comportamiento se seleccionó previamente para esta prueba la temperatura de 460 °C—.
- ☞ La sinterización del metal, para la mayoría de las pruebas, se encuentra entre 30 y 40 %, la dispersión metálica obtenida, a partir de este valor, se encuentra en los intervalos de la sinterización reversible, es decir, a partir de esta dispersión metálica inicial del catalizador después de la combustión de coque, es posible redispersar el metal. [5]

A.5 Efecto del tiempo de tratamiento

Durante la regeneración otra de las variables de gran importancia es el tiempo de tratamiento del catalizador en los regeneradores, se realizó el análisis a este parámetro, el cual presenta los siguientes resultados.

Se ha mostrado que el tiempo de tratamiento influye en algunas propiedades del catalizador, en estas pruebas se busca mostrar la influencia de éste en las características finales obtenidas.

En la Figura 5.7 se muestra la dependencia de la dispersión del sólido con respecto al tiempo de tratamiento. La dispersión metálica disminuye al transcurrir el tiempo de tratamiento, comportamiento ya reportado con anterioridad [4, 6], aunque la tendencia es asintótica. Ésta pérdida depende fuertemente de la temperatura de tratamiento, por lo que en esta prueba se mantuvo constante con un valor de 500°C. La literatura [9] ha mostrado que las características del catalizador se modifican por el tiempo de regeneración después de rebasar las 8 horas de tratamiento.

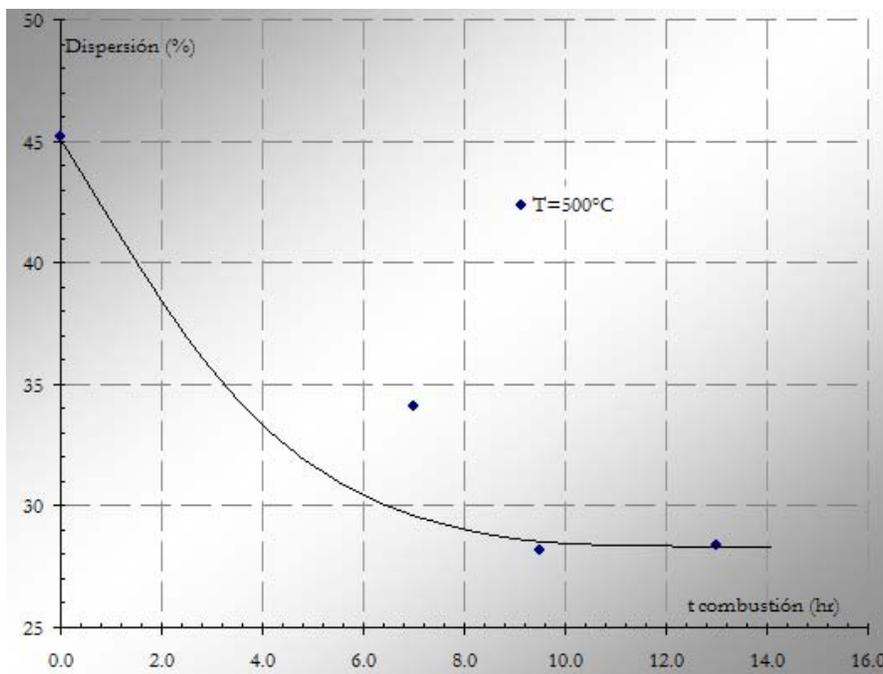


Figura 5.7. Relación de la dispersión en el catalizador con respecto al tiempo de combustión.

Después de realizar el conjunto de pruebas anteriores, se definieron las condiciones de trabajo para la etapa de combustión de coque. Éstas se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Condiciones seleccionadas para la etapa de combustión de coque.

Temperatura (°C)	Concentración de oxígeno (% mol)	Presión en el reactor (kg/cm ²)	P ^o _{o₂} (kg/cm ²)
520	0.9	2.81	0.025
500	0.9	2.81	0.025
480	0.9	2.81	0.025

Después de decidir estas condiciones, se trataron los catalizadores obteniendo resultados de dispersión y de contenido de coque que se presentan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Dispersión y % final de coque de los catalizadores según condiciones seleccionadas

Nombre	P ^o _{o₂} (kg/cm ²)	T (°C)	% Dispersión metálica	% coque (peso)
11QC	0.025	520	24.57	0.156
12QC	0.025	500	35.10	0.140
13QC	0.025	480	28.79	0.194

A 520 °C (11QC), la combustión de coque se ve igual de favorecida que a 500 °C. Mientras que a 500 °C el coque reacciona más que a 480 °C

La mayor dispersión metálica final se presenta cuando la temperatura de combustión de coque es de 500 °C para la muestra 12QC (35.10%).

A.6 Efecto de la concentración de cloro

Finalmente, para esta etapa de combustión de coque, se analizó otra variable muy importante en el catalizador, el contenido de cloro. Este parámetro se analizó al final debido a que no fue una variable controlada en esta etapa del proceso de regeneración, sino una característica del catalizador.

La Figura 5.8 muestra la sinterización obtenida según la concentración de cloro en el catalizador. Se observa que la menor pérdida de dispersión se presenta cuando la concentración de cloro es mayor a 1 %, lo cual concuerda con especificaciones para este catalizador [7].

Algunas investigaciones concluyen que la redispersión del metal requiere de una reacción superficial entre el cloro y la especie oxidada de platino (PtO_2) para formar un oxiclورو móvil que posteriormente es atrapado en un sitio energéticamente favorable [1]. Bajo esta consideración, es notoria la importancia del cloro en el sólido, no tan sólo para equilibrar la acidez en el catalizador, sino también para redispersar al metal.

En el intervalo de temperaturas estudiado, el contenido de cloro tiene mayor influencia sobre la sinterización, que la temperatura de quemado de carbón, tal y como lo muestra la Figura 5.8.

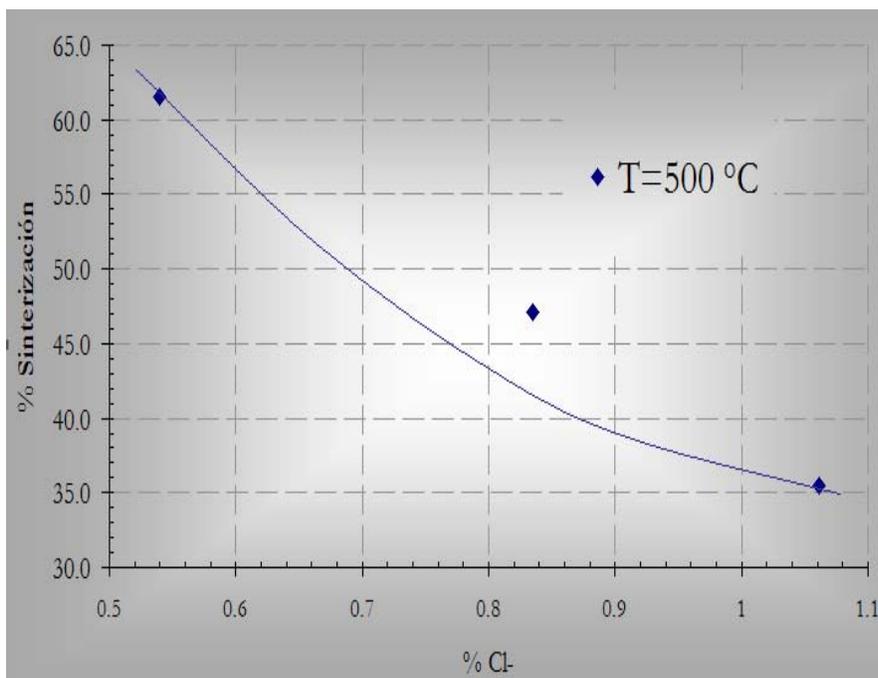


Figura 5.8. Relación entre la sinterización y la concentración de cloro (% peso).

Debido a que la dispersión del metal depende fuertemente de la concentración de cloro, es necesario analizar la etapa de oxiclорación del catalizador acoplada con la de descarbonización del sólido para tratar de entender su comportamiento.

A7 Propiedades Estructurales

La porosidad y el área específica son características proporcionadas por el soporte. Propiedades muy importantes del catalizador dependen de ellas, por ejemplo, la actividad

ácida y la dispersión metálica. Aunque ambas dependen también de otro tipo de características.

Se ha visto la distribución de poros se ve modificada por el contenido de coque en los catalizadores. El coque se deposita en éstos obstruyéndolos, es decir, los poros de la alúmina no se pierden, simplemente no se encuentran accesibles.

Un modelo muy útil para la caracterización del diámetro promedio de poros en el sólido es DFT (Density Functional Theory).

Este método presenta una gráfica que muestra el diámetro de poro confrontado con el volumen generado por los poros, exponiendo la distribución de éstos en los catalizadores.

Estas gráficas permiten comparar la distribución de poros del catalizador regenerado con el gastado. Estas diferencias son ocasionadas por la concentración de coque en los catalizadores. En el eje de las abscisas, se presenta el diámetro de poro (Å) en escala logarítmica, mientras que en el eje de las ordenadas, el volumen (cm³/g) que generan los poros del diámetro en cuestión.

El principal objetivo de mostrar estos diagramas es corroborar que los poros perdidos en el catalizador, son recuperados al regenerarlos, y que la proporcionalidad en la distribución no se ve afectada al realizar una regeneración.

Para cumplir lo anterior, se presenta el diagrama DFT comparando un catalizador regenerado con uno gastado. La Figura 5.9 muestra una comparación del lote 1 para el catalizador gastado (4.758 % coque) con el catalizador regenerado (0.084 % coque). En este diagrama se observa la diferencia en el volumen de poros de los dos catalizadores, provocada por el contenido de coque en cada uno. El sólido regenerado presenta mayor volumen de microporos (0 a 20 Å), mientras que el gastado mayor volumen de macroporos (>100 Å). Para el catalizador con mayor contenido de coque, se nota la ausencia de mesoporos (20 a 100 Å). La coquización del sólido provoca que se pierdan los microporos debido al taponamiento con coque, la mayoría de los mesoporos se cubren y aparece un notorio aumento del volumen de macroporos. Este aumento de macroporos en el catalizador gastado, comparado con el regenerado pudiera explicarse considerando el depósito de coque que afecta ligeramente a los macroporos existentes en el soporte y que éste coque, a la vez, genera macroporos que contribuyen en el volumen para esta zona.

Los depósitos de coque afectan fuertemente la densidad de microporos[1]. A altos grados de coquización del catalizador, los microporos pierden hasta un 70% de su área superficial, que a su vez representa aproximadamente 33 % del área total perdida por el catalizador. Mientras que el otro 67 % restante de área, es perdida por meso y macroporos, significando una pérdida de 5.1 % de su área específica.

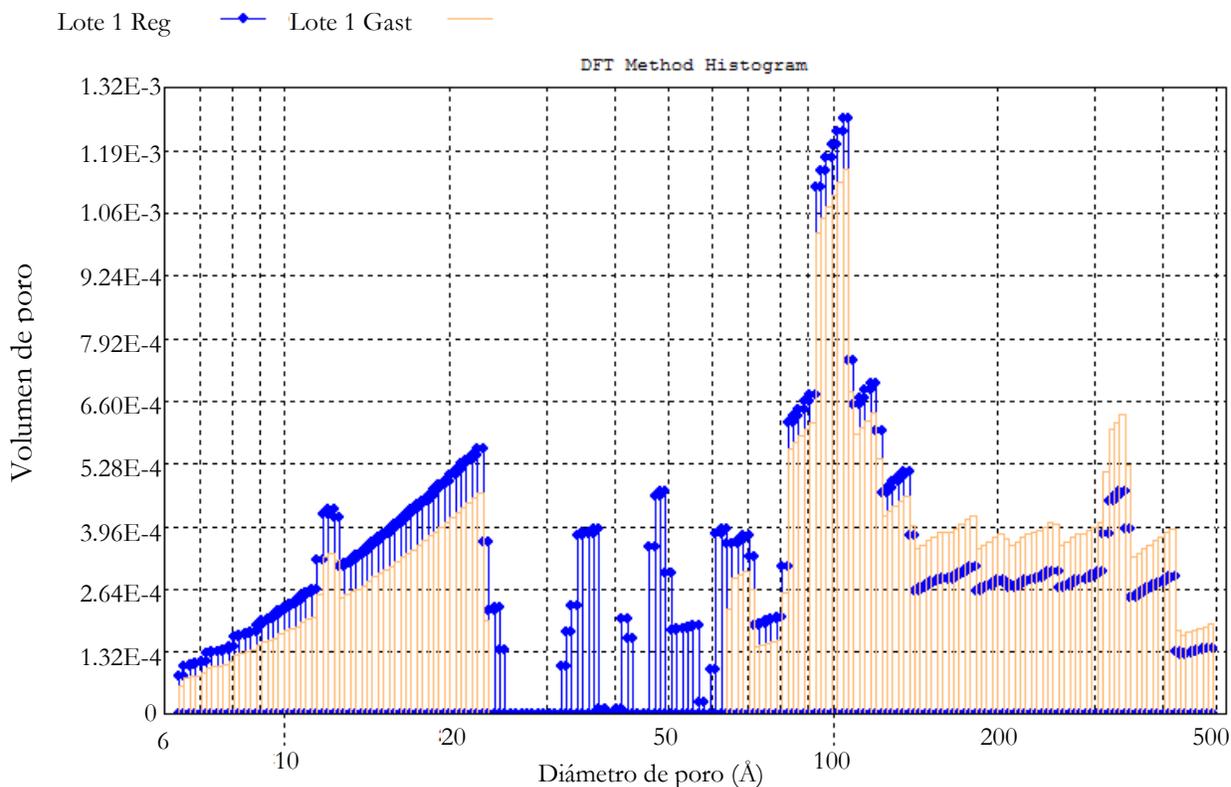


Figura 5.9. Comparación del catalizador regenerado (0.084% coque) con el gastado (4.75% coque), ambos del lote 1.

En la Figura 5.10 se encuentra el comparativo entre el catalizador regenerado en planta del lote 1 (0.174 % coque) y el catalizador 12QC al que únicamente se le realizó combustión de coque (500°C, 0.140 % coque). Debido a la baja temperatura de combustión empleada en el laboratorio (comparada con los valores de alrededor de 550°C de la planta [2]), los poros que se liberaron inicialmente fueron los macroporos, esto se nota en el hecho de que la distribución en la zona es prácticamente idéntica.

El objeto de este comparativo es mostrar que el área superficial no se pierde con la regeneración del catalizador, sino con el uso de éste. [1] Se ha reportado que para los

catalizadores agotados —es decir, los que ya no es posible regenerar porque no se recuperan sus propiedades—, el área específica se reduce de 200 m²/g hasta <140 m²/g.

La Tabla 5.6 muestra los datos de área, diámetro promedio de poro y volumen de poro para el catalizador regenerado y gastado del lote 2, así como las características para la muestra 12QC que fue tratada a partir del catalizador gastado de dicho lote.

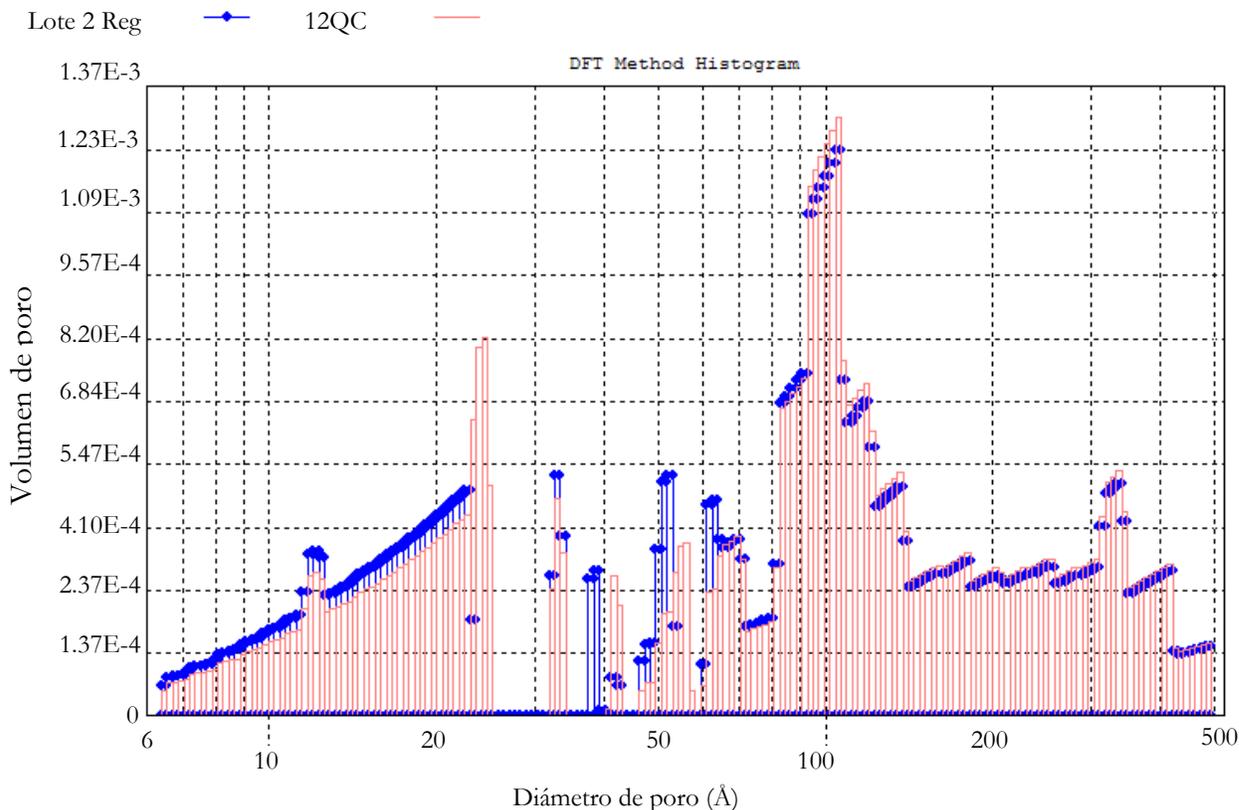


Figura 5.10 Distribución para el catalizador regenerado del lote 2 (0.174 % coque) y el catalizador tratado en el laboratorio 12QC (Combustión de coque a 500 °C)

Tabla 5.6 Propiedades de los catalizadores gastados y regenerados del lote 1 y 12QC (500 °C)

<i>Catalizador</i>	<i>coque</i> (% <i>peso</i>)	<i>Área</i> (m ² /g)	<i>Diámetro prom.</i> <i>poro</i> (Å)	<i>Volumen de poros</i> (cm ³ /g)
Lote 2 Reg	0.174	158.90	194.80	0.7590
Lote 2 Gast	6.512	151.90	190.70	0.7575
12QC	0.140	163.20	188.00	0.7670

Los resultados mostrados en ésta corroboran lo previamente dicho, el coque formado en el catalizador no provoca la pérdida de área superficial o de poros en el catalizador, solo los tapa y evita su disponibilidad. La combustión de coque destapa y devuelve la disponibilidad de los poros en el soporte.

B. EFECTO DE LA REGENERACIÓN EN UN PASO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

Después de realizar la etapa de combustión de coque, se decidió continuar con la regeneración, es decir, llevar a cabo la oxiclación del catalizador posterior a la combustión de coque sin exponer el catalizador al medio ambiente. Se buscó que los resultados no tuvieran variables externas indeseables (en el caso de la oxiclación, la adsorción de agua por parte del sólido).

Las condiciones empleadas para la regeneración se muestran en la Tabla 5.8 y 5.9.

Tabla 5.8. Condiciones empleadas durante la combustión de coque en la regeneración en un paso.

Temperatura (°C)	P° O ₂ (kg/cm ²)	Tiempo de combustión (h)	Flujo del gas (mL/min)
480	0.025	5	560
500			
520			

Estas variables fueron determinadas en la etapa de combustión de coque. La presión parcial de oxígeno se fijó con la presión total del sistema (2.81 kg/cm², 40 psi) y la concentración de oxígeno en la *mezcla de combustión* (0.9 % mol).

Tabla 5.9. Condiciones empleadas durante la combustión de coque en la regeneración en un paso.

Temperatura (°C)	P° O ₂ (kg/cm ²)	Tiempo de oxiclación (h)	C ₂ H ₄ Cl ₂ (μL/g cat.)
480	0.59	0.5, 1 y 1.5	1.5-2.4
500			
520			

La presión parcial en este caso se determinó, nuevamente, por la presión del reactor (2.81 kg/cm² (40 psi)) y la concentración de oxígeno en la corriente (21 % mol).

Debido a que, para ambas etapas de la regeneración, la variable principalmente estudiada fue la temperatura, el tiempo de oxiclación y la cantidad de dicloroetano se variaron para pocos casos. Para esta condición se fijaron los valores puntuales y se hicieron combinaciones de éstas para generar las muestras.

La Tabla 5.10 presenta la asignación de las muestras y parámetros de operación para su regeneración en una sola etapa.

Tabla 5.10. Muestras preparadas mediante regeneración en un solo paso

Catalizador	Lote origen	T QC (°C)	t QC (h)	T ox (°C)	t ox (h)	$\mu\text{L C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ /g cat	Red
7RG	L-2 Gast	480	5	480	1	1.611	S
5RG	L-2 Gast	480	5	490	1	1.588	S
2RG	L-2 Gast	480	4.5	500	1	1.886	S
19RG	L-1 Gast	480	5	500	1	1.589	S
9RG	L-2 Gast	480	5	500	1	1.590	S
15RG	L-1 Gast	480	4	500	1	2.365	S
17RG	L-1 Gast	480	5	500	1	2.366	S
10RG	L-2 Gast	480	5	520	1	1.583	S
6RG	L-2 Gast	500	5	480	1	1.585	S
18RG	L-1 Gast	500	5	500	0.5	1.585	S
21RG	L-1 Gast	500	5	500	0.5	2.456	S
1RG	L-2 Gast	500	6	500	1	1.776	N
8RG	L-2 Gast	500	5	500	1	1.639	S
16RG	L-1 Gast	500	5	520	0.5	1.581	S
11RG	L-2 Gast	500	5	520	1	1.587	S
3RG	L-2 Gast	510	4	500	1	1.578	S
20RG	L-1 Gast	520	5	480	1	1.584	S
14RG	L-1 Gast	520	5	480	1.5	1.577	S
4RG	L-2 Gast	520	5	500	1	1.597	N
13RG	L-1 Gast	520	5	520	1	1.585	S
12RG	L-2 Gast	520	5	520	1.5	1.585	S

L-1Gast es el catalizador gastado del lote 1; T QC es la temperatura de combustión de coque; t QC es el tiempo empleado en la combustión de coque; T ox es la temperatura a la cual se realizó la oxiclación; t ox es el tiempo que duró la oxiclación; $\mu\text{L C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ /g cat son los microlitros agregados en el reactor; Red se refiere a sí se le realizó reducción al catalizador (S) o no se le realizó (N).

La pérdida de cloro en el catalizador es dependiente del agua en la corriente [5]. Dado que todos los gases empleados en el proceso son de alta pureza, el agua presente en el sistema esta contenida en el catalizador (o producida por la combustión de coque). Durante el calentamiento, el agua se desprende y arrastra al cloro de su superficie provocando que la concentración al final de la combustión de coque sea menor a la inicial.

En la Figura 5.11 se muestra el termograma de desorción de amoníaco para muestras con el mismo contenido de cloro (17 RG y 16RG). Estos sólidos presentan fuerza ácida similar, a pesar de haber sido sometidos a condiciones muy distintas tanto en la combustión de coque como en la oxiclорación, esto puede ser originado por el contenido de cloro tan parecido que hay en estas muestras (1.18%)

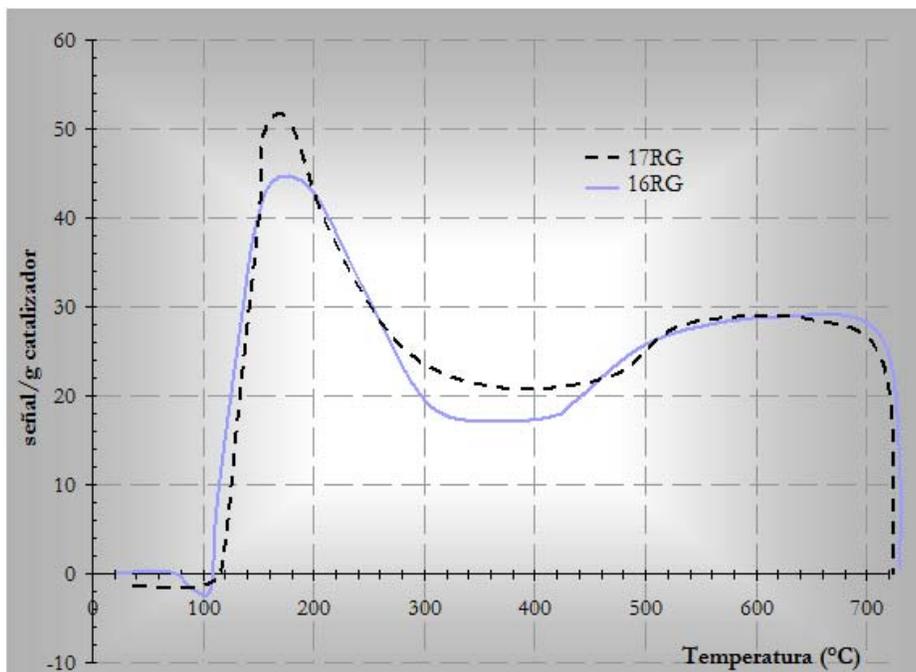


Figura 5.11. Termograma NH_3 -TPD de 17RG (1.18%Cl) comparado con 16RG (1.18%Cl)

La Figura 5.12 muestra el termograma para los catalizadores 5RG (0.705% Cl) y 16RG (1.184% Cl). Los catalizadores de esta Figura fueron sometidos a diferentes condiciones en la temperatura de combustión de coque (480 y 500 °C respectivamente), en el tiempo de oxiclорación (1 y 0.5 horas respectivamente) y en la temperatura de oxiclорación (490 y 520 respectivamente), aunque la cantidad de dicloroetano agregado fue la misma para ambos sólidos (1.58 $\mu\text{L/g}$ catalizador), se observa que, la concentración de cloro final en las muestras es distinta, así como que la termodesorción de amoníaco también presenta un comportamiento distinto para ambos sólidos. Esto muestra que la concentración de cloro final en los catalizadores no solo depende de la cantidad de compuesto clorante agregado, sino también de las variables a las que se somete al catalizador.

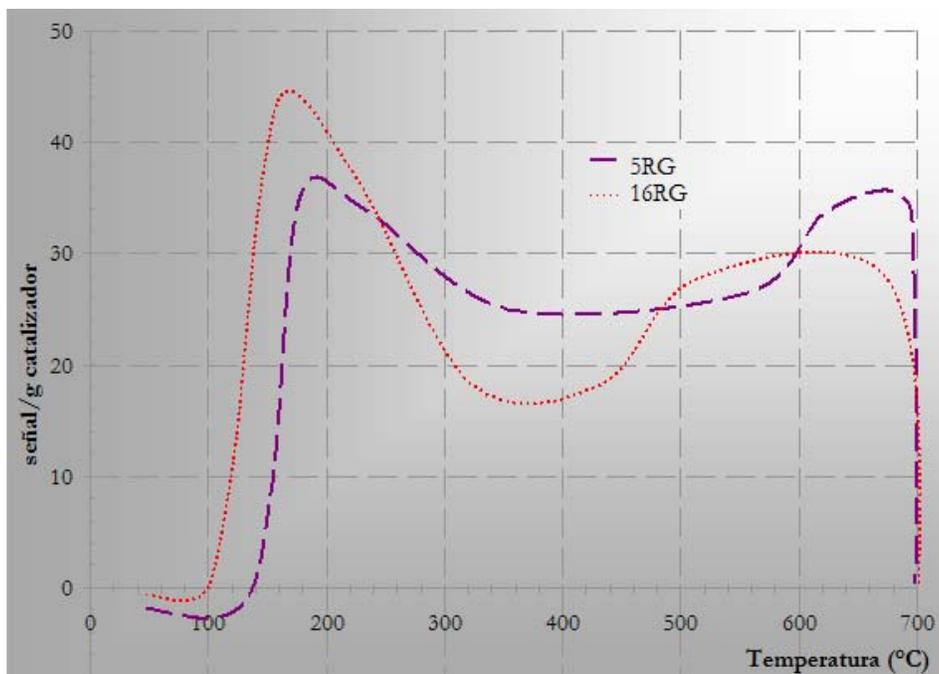


Figura 5.12. Termograma NH_3 -TPD para sólidos con diferente contenido de cloro 5RG (0.705% Cl) y 16RG (1.184% Cl)

En las muestras del termograma anterior, el contenido de cloro concuerda con la acidez del catalizador, es decir, la muestra con mayor contenido de cloro, 16 RG, presenta la mayor acidez débil y media en el catalizador (entre temperatura ambiente y 400 °C), esto debido posiblemente a que las temperaturas a las que se sometió éste sólido fueron mayores que para las del 5RG. La adsorción del cloro en el catalizador requiere de temperaturas lo suficientemente altas para activarse. En la zona de acidez fuerte, a temperatura mayor a 600 °C se presenta un aumento en la señal para el catalizador 5RG, este no se puede adjudicar a la desorción de amoníaco, sino a la desorción de otro tipo de compuestos tales como hidrocarburos que hayan permanecido en el catalizador o bien, agua generada por el cambio de fase de la alúmina.

En la Figura 5.13 se presentan los termogramas para la desorción de amoníaco para muestras tratadas a la misma temperatura de oxiclорación (500°C) con diferente temperatura de combustión de coque.

En la Tabla 5.11 se presentan las condiciones de tratamiento de los catalizadores mostrados en la Figura 5.13, así como la concentración final para el cloro y coque en estos sólidos. En la Figura 5.13 se observa que el catalizador que muestra menor área en la

termodesorción de NH_3 es el 4RG, el cual contiene la menor cantidad de cloro que el resto de los catalizadores. Una diferencia tan grande en la concentración de cloro sí puede causar una diferencia notable en la acidez del catalizador.

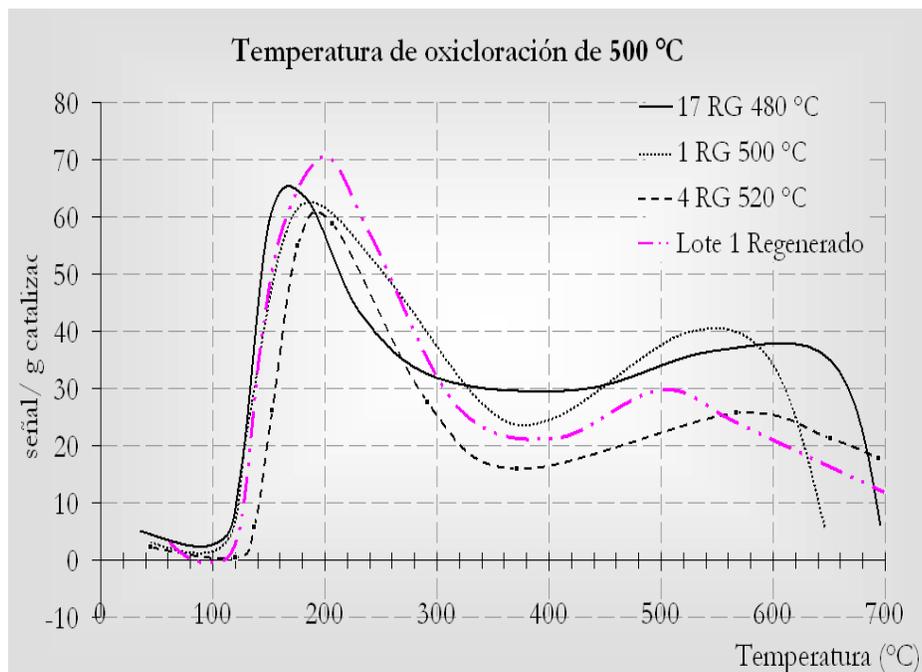


Figura 5.13. Termodesorción de NH_3 para sólidos tratados a diferente temperatura de combustión de coque y temperatura constante de oxidación comparados con el catalizador regenerado del lote 1.

En esta misma Figura, se observa la similitud en los termogramas generados para estas muestras con el obtenido para el catalizador regenerado del lote 1. Esta similitud es debida, principalmente, a que la acidez entre estos catalizadores es parecida, lo cual, a su vez, es provocado por las condiciones de tratamiento a las que se sometieron a los catalizadores, además de la similitud de los niveles de cloro en estos sólidos (a excepción del catalizador 4RG comentado anteriormente). Las diferencias que se encuentran en estos termogramas son causadas por las temperaturas a los que fueron sometidos estos sólidos. Se observa que cuando la temperatura en la etapa de combustión de coque es mayor, el valor máximo para la señal, en la región de acidez débil-media, disminuye. Cuando la temperatura de descarbonización es mayor, el soporte libera mayor cantidad de cloro que tiene en su superficie, perdiendo más acidez. Debido a que la temperatura de oxidación fue la misma, se puede pensar que los catalizadores recuperaron la misma cantidad de acidez, pero que

como en algunos la pérdida fue mayor, la acidez final fue menor para las temperaturas mayores.

Tabla 5.11. Dispersión metálica de catalizadores tratado a la misma temperatura de oxiclación, con diferentes temperaturas de combustión.

Catalizador	T de combustión (°C)	% coque	T oxiclación (°C)	$\frac{\mu\text{L C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}{\text{g cat}}$	% Cl ⁻
17RG	480	0.139	500	2.366	1.18
1RG	500	0.114	500	1.597	1.08
4RG	520	0.135	500	1.776	0.62

Para estos sólidos se determinó la dispersión metálica para la muestra 4 RG, el valor es de 49.49%, el cual es aceptable para la reacción de reformación. Este valor era esperado debido a que, la temperatura de regeneración, tanto en la etapa de combustión de coque como en la de oxiclación, y la concentración de cloro fueron las suficientes para que se redispersara el metal en el catalizador.

La concentración de cloro es una variable muy importante en el catalizador, no sólo regula la función ácida en éste, sino también permite la redispersión del metal. Por lo que mantener ésta dentro del intervalo de 0.9 a 1.2 % es muy importante, aunque no es la única variable controlante en la redispersión del metal.

Las Tablas 5.12 a 5.14 presentan las condiciones de la regeneración de sólido a diferentes temperaturas así como la dispersión final obtenida.

Tabla 5.12. Dispersión metálica del catalizador para la temperatura de combustión de 480 °C

Catalizador	T de combustión (°C)	% coque	T oxiclación (°C)	% Dispersión metálica	% Cl ⁻
2RG	480	0.117	500	21.18	1.22
10RG	480	0.099	520	28.92	0.94

La Tabla 5.12 muestra los resultados para coque, cloro y dispersión de los sólidos a los que se les realizó combustión a 480 °C. El valor de dispersión para ambos catalizadores es muy bajo, comparado con el valor del catalizador regenerado de planta (>40%). Aunque es notorio, que la mayor dispersión se obtiene cuando la temperatura de oxiclación es mayor.

Tabla 5.13. Dispersión metálica del catalizador para la temperatura de combustión de 500 °C

Catalizador	T de combustión (°C)	% coque	T de oxidación (°C)	% Dispersión metálica	% Cl ⁻
8RG	500	0.091	500	40.35	0.90
16RG	500	0.102	520	60.54	1.18

La Tabla 5.13 presenta los resultados obtenidos para la combustión de coque a 500 °C. La dispersión metálica es mayor que para los resultados de las pruebas mostradas en la Tabla 5.12.

Durante la oxidación se observó que es necesaria una temperatura mayor a 500 °C para activar la redispersión del metal.

Tabla 5.14. Dispersión metálica del catalizador para la temperatura de combustión de 520 °C

Catalizador	T de combustión (°C)	% coque	T oxidación (°C)	% Dispersión metálica	% Cl ⁻
4RG	520	0.114	500	49.49	1.08
12RG	520	0.086	520	67.46	0.99

La Tabla 5.14 presenta los valores obtenidos al hacer la combustión a 520 °C, en éstos, nuevamente la dispersión es mayor que para los casos anteriores. El valor obtenido para el 12RG es parecido al valor que el catalizador presenta cuando es fresco, que es el valor máximo reportado para la dispersión de platino en estos catalizadores (67%). También es notorio que todos los valores de cloro para el catalizador se encuentran dentro del intervalo óptimo.

En las Figuras 5.14 y 5.15 se observan las representaciones gráficas de los resultados reportados en las Tablas anteriores.

En la primera, cuando la temperatura de oxidación es de 500 °C, se observa la tendencia a aumentar de la dispersión metálica con respecto a la temperatura de combustión. El intervalo de temperaturas empleadas mostró una tendencia asintótica al igual que para la temperatura de oxidación de 520 °C (Figura 5.15).

El incremento de la temperatura de combustión genera un incremento en la dispersión metálica del catalizador.

Comparando ambas temperaturas de oxiclación, la de 520 °C presenta la mayor dispersión para las 3 temperaturas de combustión de coque.

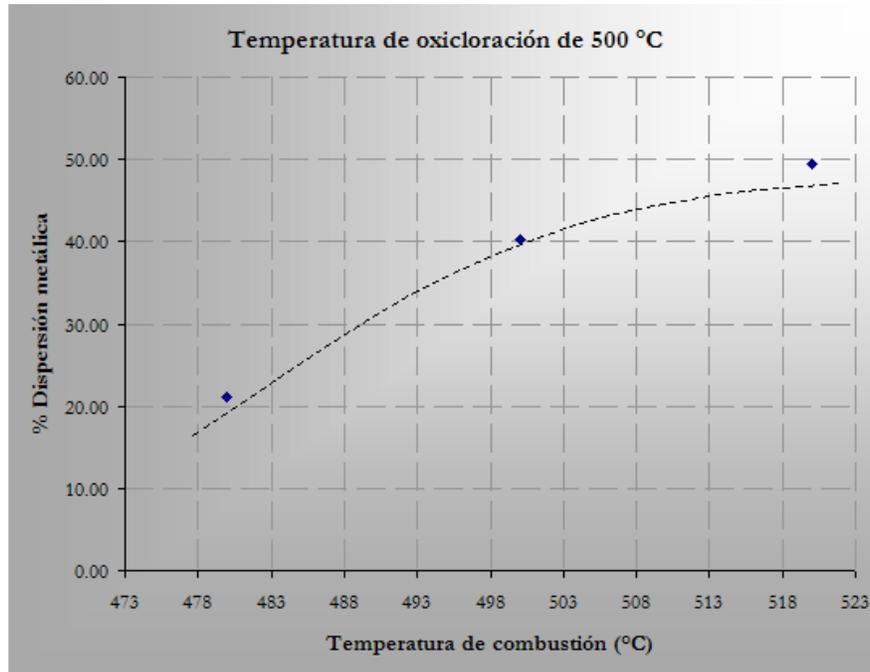


Figura 5.14. Relación de la temperatura de combustión con respecto a la dispersión final en el catalizador (temperatura de oxiclación constante).

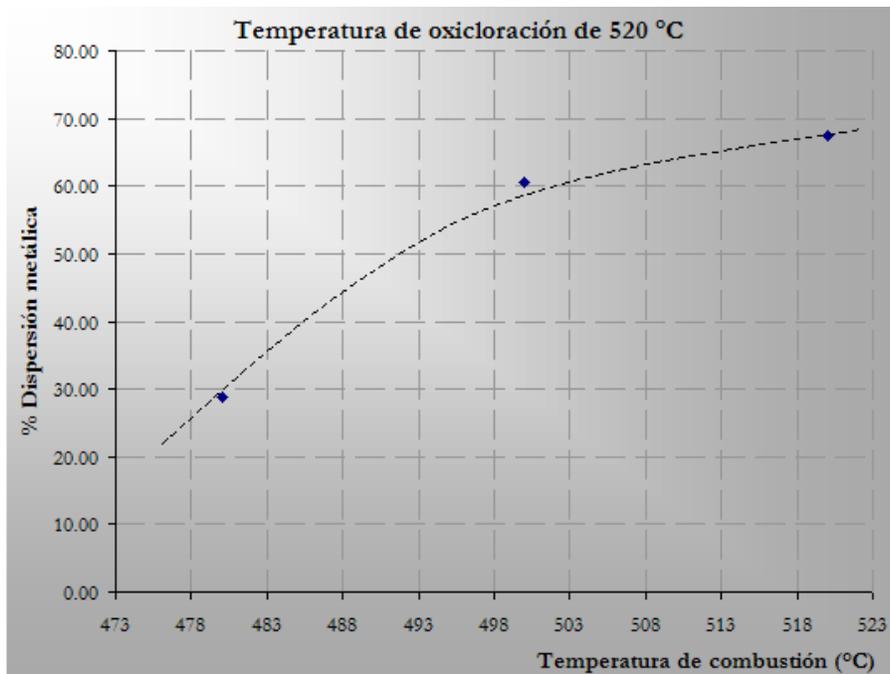


Figura 5.15. Relación de la temperatura de combustión con respecto a la dispersión final en el catalizador (temperatura de oxiclación constante).

En el intervalo de temperaturas estudiado (480-520°C), la dispersión metálica incrementa con el aumento de la temperatura de tratamiento para la etapa de combustión de coque y de oxiclорación.

C. EFECTO DE LA OXICLORACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

Durante la oxiclорación, el metal forma un compuesto móvil [1, 8] y permite su redispersión, además de que el cloro adicionado también regula la acidez en el sólido.

La segunda etapa en la regeneración del catalizador es la oxiclорación. Para ésta, se tomaron los sólidos generados en la etapa anterior —solo con combustión de coque— y se les ajustó el contenido de cloro usando, como agente clorante, dicloroetano.

La Tabla 5.15 muestra el comportamiento de la dispersión con respecto a la temperatura de tratamiento. Los catalizadores 2OX y 4OX muestran que la prueba no es reproducible, puesto que, en el primero se muestra una pérdida en la dispersión del catalizador, mientras que en el segundo una ganancia, siendo que las condiciones de regeneración fueron iguales.

Tabla 5.15. Relación del incremento de dispersión con respecto a la temperatura (Presión parcial de oxígeno de 0.59 kg/cm², 8.4 psi)

Catalizador	P ^o _{O2} (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	% Dispersión metálica inicial	% Dispersión metálica final	Incremento dispersión (%)
2OX	0.59	480	28.18	14.2	-49.60
4OX	0.59	480	18.23	37.3	104.51
8OX	0.59	500	28.79	35.6	23.68
3OX	0.59	510	18.23	14.7	-19.45

Para encontrar una explicación de este comportamiento, se analizó el cambio del contenido de cloro en las muestras, así como la cantidad adicionada a éstas. (Tabla 5.16).

Tabla 5.16. Relación entre el contenido de cloro y la dispersión.

Catalizador	C ₂ H ₄ Cl ₂ (μL/g cat)	Temp (°C)	% Cl- (peso)	% Disp. met. inicial	% Disp. met. final	% Incremento dispersión
6OX	2.00	476	0.78	24.08	3.8	-84.09
4OX	1.95	480	0.95	18.23	37.3	104.51
1OX	1.92	485	1.00	27.14	50.5	86.24
8OX	0.81	500	0.78	28.79	35.6	23.68
3OX	1.95	510	0.91	18.23	14.7	-19.45

El sólido 1OX es el único que presenta el mayor valor de la dispersión aceptable. Hay que considerar que este sólido contiene 1 % de cloro, razón por la cual, posiblemente, se logro redispersar al metal. La muestra 4OX también presentó aumento de la dispersión. La variable en común de estos sólidos es el contenido de cloro que se encuentra alrededor de 1 %. La muestra 8OX, que contiene menos de 1 % de cloro, aumentó la dispersión metálica, aunque en menor proporción al de los dos sólidos anteriores. La muestra 6OX, con el mismo contenido de cloro, presenta pérdida de dispersión muy alta, aunque tiene diferente temperatura de tratamiento con respecto a la muestra anterior.

Tabla 5.17. Relación de la cantidad agregada de dicloroetano y la concentración final

Catalizador	P ^o _{O₂} (kg/cm ²)	C ₂ H ₄ Cl ₂ (μL/g cat)	Temp. (°C)	% Cl- inicial (peso)	% Cl- nominal (peso)	% Cl- final (peso)	Incremento dispersión (%)
8OX	0.59	0.81	500	0.86	1.04	0.78	23.68
3OX	0.59	1.95	510	0.53	1.028	0.91	-19.45
4OX	0.59	1.95	480	0.53	1.029	0.95	104.51
6OX	0.84	2.00	476	0.86	1.36	0.78	-84.09
1OX	0.29	1.92	485	0.53	1.01	1.00	86.24
9OX	0.59	0.82	500	0.79	1.00	0.36	- ³

La Tabla 5.17 muestra la cantidad teórica de cloro comparada con la cantidad nominal (la que se alcanzaría si todo el cloro agregado al reactor se deposita en el catalizador)

En la mayoría de estas muestras los valores nominales no concuerdan con los medidos, además de que la dispersión del metal tampoco concuerda con el contenido de cloro. En esta misma Tabla se muestra que no existe correlación entre la temperatura de tratamiento y la dispersión final del metal.

³ Este valor no fue determinado

La Tabla 5.18 presenta el resultado para la variación del contenido de cloro, en ésta se observa pérdida de la concentración de cloro de ambos sólidos, lo cual habla de que el cloro del catalizador se pierde en algún paso, posiblemente en el calentamiento del reactor, por efecto de la eliminación de agua.

Tabla 5.18. Diferentes resultados de dispersión para valores de contenido de cloro similares

Catalizador	P ^o _{O₂} (kg/cm ²)	C ₂ H ₄ Cl ₂ (μL/g cat)	Temp. (°C)	% Cl ⁻ inicial (peso)	% Cl ⁻ nominal (peso)	% Cl ⁻ final (peso)	Incremento dispersión (%)
4OX	0.59	1.95	480	0.53	1.029	0.95	104.51
3OX	0.59	1.95	510	0.53	1.028	0.91	-19.45

La Tabla 5.19 muestra la comparación para sólidos oxiclорados a la misma temperatura, la cual presenta, nuevamente resultados que no concuerdan entre sí.

Tabla 5.19. Diferentes resultados de contenido de cloro final con temperaturas de tratamiento iguales

Catalizador	P ^o _{O₂} (kg/cm ²)	C ₂ H ₄ Cl ₂ (μL/g cat)	Temp (°C)	% Cl ⁻ inicial (peso)	% Cl ⁻ nominal (peso)	% Cl ⁻ final (peso)	Incremento Cl ⁻ (%)
8OX	0.59	0.81	500	0.86	1.04	0.78	-6.71
9OX	0.59	0.82	500	0.79	1.00	0.36	-119.11

En estos sólidos no se esperaba una pérdida de dispersión, y mucho menos pérdida de cloro. Para explicar esta disminución de cloro, hay que considerar la naturaleza higroscópica de la alúmina, la cual al sacarse al ambiente (después de la combustión de coque), debió adsorber agua.

En la etapa de oxiclорación, al realizar el calentamiento, el cloro de la superficie fue removido por el agua desprendida formando ácido clorhídrico y devolviendo los sitios OH⁻ a la alúmina, así como quitando el cloro del compuesto móvil de platino. Al perderse el compuesto móvil, el sólido, sometido a las temperaturas de oxiclорación y a una atmósfera oxidante (en esta etapa se realiza con 21 % de oxígeno), se sinterizó. La razón de que estos resultados no sean reproducibles es que la concentración de agua en el sólido no fue controlada y posiblemente, fue diferente según la humedad del ambiente, la temperatura y el tiempo de exposición de los sólidos.

La Figura 5.16 muestra la comparación de la fuerza ácida del catalizador 9OX (condiciones en la Tabla 5.18) con el catalizador regenerado de planta. En este diagrama se

repite el comportamiento ya presentado con anterioridad, el catalizador de menor concentración de cloro es menos ácido.

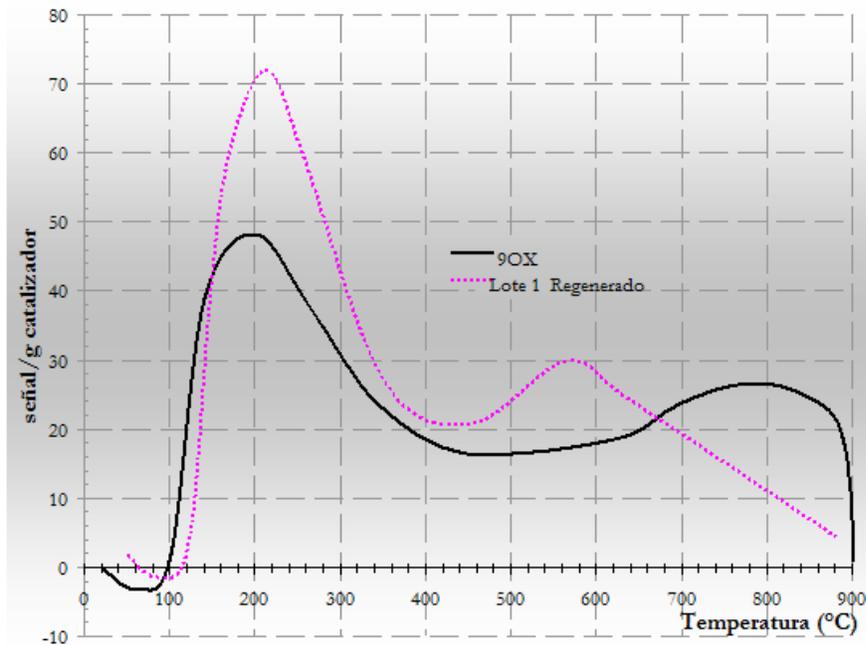


Figura 5.16. Termograma del catalizador 9OX (0.36 % Cl) comparado con el Regenerado del lote 1 (1.18 % Cl)

En la Figura 5.16, se puede observar una menor acidez en el intervalo para la acidez débil y media (de temperatura ambiente a 400°C), para el catalizador 9OX, esto provocado por la baja concentración de cloro en el catalizador (0.36%). Se observa una diferencia bastante notoria en el intervalo de acidez fuerte (>400°C), esto es, en donde el catalizador regenerado del lote empieza a disminuir la señal presente, $T > 600^{\circ}\text{C}$, el catalizador 9OX empieza a aumentar la señal (alrededor de 650°C), este aumento no es provocado por la desorción de NH_3 , sino es la desorción de algún otro compuesto, tal puede ser agua que se genera en el cambio de fase del catalizador.

Finalmente, para corroborar que existe una relación entre la concentración y la fuerza ácida del sólido se realizó el termograma de las muestras 9OX (0.36 % Cl) y 4OX (0.95 % Cl). La Figura 5.17 muestra los resultados obtenidos.

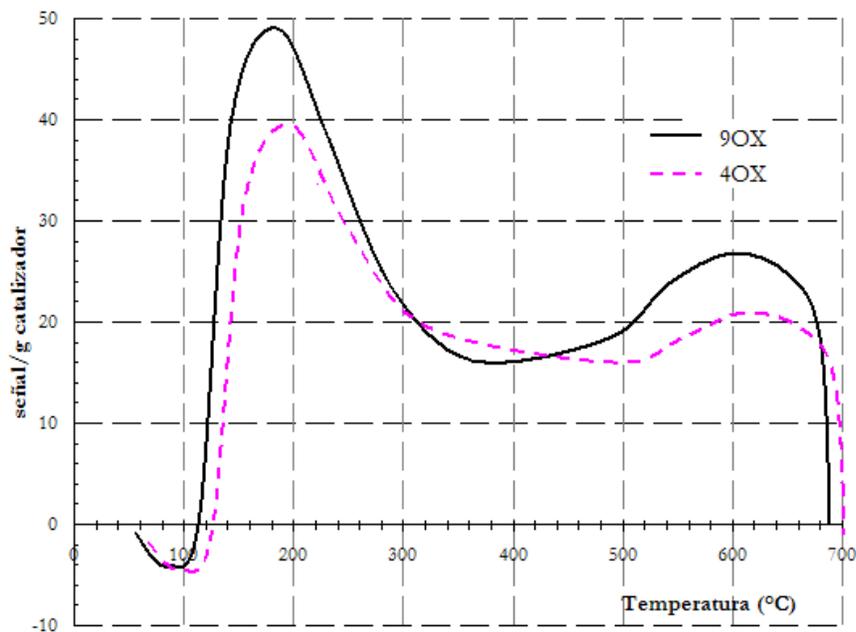


Figura 5.17. Termograma del catalizador 9OX (0.36 % Cl) comparado con 4OX (0.95 % Cl)

El Termograma presentado en la Figura anterior, muestra que la concentración de cloro en el catalizador no puede ser relacionada directamente con la acidez que el catalizador presentará. Se dice esto a partir de que, para el catalizador 4OX que tiene una concentración de cloro de 0.95%, presenta menor señal en la termodesorción de NH₃, que el catalizador 9OX que contiene la tercera parte de cloro (0.36%). En la acidez del catalizador, no solo influye la concentración de cloro, sino también otras variables. En la Tabla 5.20 se muestran las condiciones a las que se trataron estos sólidos, se observa que el catalizador 4OX fue tratado a temperaturas mayores, lo cual ocasionó, posiblemente, que la pérdida de cloro y de grupos hidroxilo en la muestra fueran mayor, provocando la mayor pérdida de acidez que se puede observar en la Figura 5.17.

Tabla 5.20. Condiciones de tratamiento para los catalizadores 9OX y 4OX

Catalizador	T de combustión (°C)	% coque	T oxiclорación (°C)
9OX	507	0.105	480
4OX	520	0.156	500

Todos los resultados anteriores muestran que el estudio a la etapa de oxiclорación aislada de la descarbonización, no permite poner en evidencia el efecto de la temperatura y el contenido de cloro sobre la dispersión del platino. El soporte, siendo higroscópico, adsorbe agua del ambiente la cual interfiere fuertemente en el estudio de dichas propiedades.

□ BIBLIOGRAFÍA

1. Loyola Morales Félix *Formación de Carbón en catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ utilizados en la reformación de naftas y su efecto sobre sus propiedades texturales y físicoquímicas. Estudio Experimental.* TESIS Licenciatura 2004 UNAM
2. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (Platforming Unit)* MOA
3. Kern C, Jess A. *Regeneration of coked catalyst –modeling and verification of coke burn-off in single particles and fixed bed reactors.* Chemical Engineering Science 60 (2005) 4249-4264
4. Monzón, T. F. Garetto, A. Borgna *Sintering and redispersion of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst: a kinetic model,* Applied catalysis A: General 248 (2003) 279-289
5. C. H. Bartholomew and J. B. Butt *Coking kinetics of reforming, in Catalyst deactivation,* eds. Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 1991, p.151 R. L. Mieville,
6. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar, and S. E. Wanke *The sintering of Supported Metal Catalysts,* Journal of Catalysis 51, 193-202 (1978)
7. *Operating Manual Naphtha Reformer Plant No. 2 with CCR (CCR Regeneration Section)* MOB
8. Sergio R. De Miguel, Jorge A. Martinez Correa, Graciela T. Baronetti, Alberto A. Castro and Osvaldo A. Scelza *Influence of the reduction temperature on the characteristics of the metallic phase of Pt-Ge/Al₂O₃* Applied Catalysis Vol. 60, Issue 1 , 1990, Pages 47-59
9. Júlio C. Afonso, Donato A. G. Aranda, Martin Schmal, Roger Frety. *Regeneration on a Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst: influence of heating rate, temperature and time of regeneration.* Fuel Processing Technology 50(1997) 35-48
10. Bruce C. Gates, James R. Katzer, G. C. A. Schuit *Chemistry of catalytic processes*

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PROPUESTAS

Los objetivos propuestos fueron satisfechos a partir de las pruebas realizadas y las observaciones discutidas, los resultados obtenidos son:

- ☞ El área y los poros de la alúmina son recuperados al realizar la descarbonización del catalizador.
- ☞ Al rebasar la presión parcial de oxígeno de 0.1 kg/cm^2 —figura 5.6— se presenta pérdida en la dispersión del metal.
- ☞ En la combustión de coque, para el intervalo de temperaturas estudiado (480-520 °C), la redispersión del metal se ve favorecida a temperaturas mayores de 500 °C.
- ☞ De la misma forma, en la oxiclорación, a temperaturas mayores a 500 °C se obtuvieron los mayores resultados de dispersión.
- ☞ La redispersión no es posible cuando las partículas del metal son grandes ($>50 \text{ \AA}$), debido, posiblemente, a que las interacciones entre el metal y el soporte son tan fuertes que las convierte en partículas inmóviles ^[1]. En esta investigación, se manejaron temperaturas debajo de las que provocan este tamaño de cristalito, por lo que se pudo recuperar cierto porcentaje de dispersión metálica.
- ☞ Las muestras a las que se les realizó la oxiclорación interrumpida, contienen la menor cantidad de cloro de los catalizadores tratados; así como la menor dispersión del metal. Se propone que esto fue provocado al agua que el soporte (alúmina) que es higroscópico, adsorbió del ambiente al sacar el sólido, —cantidad no controlada— Durante el calentamiento, el agua adsorbida por la alúmina es liberada provocando un desequilibrio en el sistema. Para equilibrarse, éste intercambia iones cloro de su superficie por iones hidroxilo aportados por el agua. Produciendo, finalmente, HCl que es arrastrado por la corriente de nitrógeno.

^[1] *Redispersion of Platinum on Alumina Support*. Journal of Catalysis 66 (1980) 171-183
G. I. Straguzzi, H. R. Aduriz, and, E. Gigola

- ☞ También fue notorio que estas muestras presentan la menor dispersión de platino. Éstas sufrieron pérdida de cloro, el cual es primordial en reacción de redispersión. ^[1]El compuesto móvil que permite la redispersión contiene éste halógeno, por lo que al perder cloro en el soporte, la cantidad de éste no fue suficiente para obtener la máxima redispersión posible en el catalizador.
- ☞ El estudiar la etapa de oxiclорación aislada de la combustión de coque, no permitió poner en evidencia el efecto de la temperatura y el contenido de cloro sobre la dispersión del platino.

En esta investigación, las condiciones de regeneración que permitieron la mayor dispersión en el catalizador fueron las empleadas durante la regeneración del sólido 12 RG, en el cual las temperaturas de combustión de coque y de oxiclорación fueron de 520 °C para ambos casos, el tiempo de combustión y de oxiclорación se establecieron en 5 y 1.5 horas, respectivamente y se agregó 1.5 μL $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ /g cat durante la oxiclорación, a esta muestra se le realizó reducción después de la oxiclорación. Con éstas condiciones se obtuvo 0.98 % en peso de cloro en el catalizador, así como una dispersión metálica de 67.

En este sólido se observa que las temperaturas de combustión de coque y oxiclорación, fueron las máximas empleadas en este estudio. El contenido de cloro obtenido se encuentra dentro del intervalo aceptable, y lo más interesante de estos resultados es que el valor para la dispersión metálica es el más alto posible reportado para el catalizador fresco Pt-Sn/ Al_2O_3 . Por lo anterior, se espera un desempeño óptimo en la selectividad y actividad de este sólido. En esta investigación, se buscó encontrar el comportamiento de las propiedades del catalizador dentro de una zona de temperatura poco conocida, debajo de la mínima empleada en el proceso.

Finalmente, se proponen las siguientes acciones para continuar con estas investigaciones:

- ☞ Un estudio posterior al presente debe centrar la experimentación en intervalos de temperatura habituales en la operación industrial, es decir, combustión de coque entre 520 a 560 °C, aunque también sería interesante realizar otro a temperaturas mayores a éstas.
- ☞ La información obtenida para el catalizador sobre dispersión, contenido de cloro y acidez, se debe correlacionar con la actividad catalítica y la selectividad de los sólidos tratados. Por lo que se propone que, a estos catalizadores tratados, se les realice un estudio de comportamiento catalítico.

ANEXO I

Las condiciones de las pruebas de caracterización de los sólidos, empleadas en esta investigación, se describen a continuación.

A. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Se realizó en el equipo Chembet 3000 de Quantachrome Instruments.

Estándar de TPO

Reporte de los resultados obtenidos en la estandarización del TPO para la medición de la cantidad de coque en catalizadores sólidos soportados en alúmina:

Se realizaron pruebas de oxidación a temperatura programada (TPO) a muestras de catalizadores de reformación con cantidad conocida de coque, el principal objetivo fue obtener un estándar para determinar la cantidad de coque que contienen muestras producidas en el laboratorio o bien en la refinería.

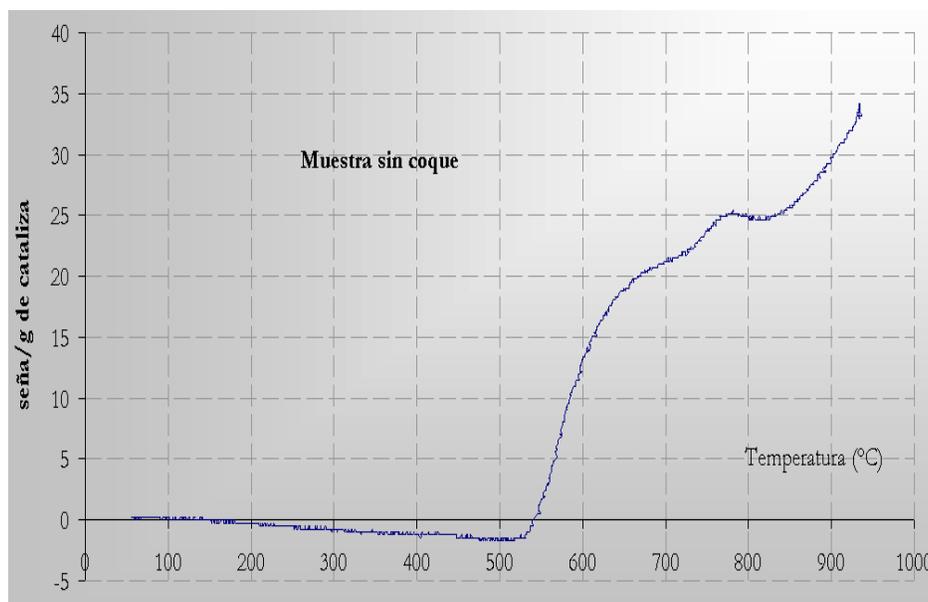


Figura I.1. Termograma para el catalizador sin coque

El aparato trabajo bajo las siguientes condiciones de operación, aplicadas a todas las pruebas. Voltaje de 150mV en los detectores, atenuación de 2, flujo de gas de 13.5 mL/min y rampa de calentamiento de 10 °C/ min.

Las pruebas se realizaron con una mezcla de gas conteniendo 2 % mol O₂ balance con Helio (condiciones recomendadas por el fabricante).

Previo a la realización del análisis, a todas las muestras se les realizó un pretratamiento de 3 hr con He a 300 °C en la muestra se enfrió el horno a 50 °C y se inició el calentamiento utilizando una rampa de 10 °C/min, con temperatura máxima de 930 °C, flujo de gas de 13.57 ml/min para todas las corridas.

Se preparó un blanco para evitar cualquier interferencia producida por el soporte en la combustión, este fue un catalizador libre de coque (Figura I.1), en el que se obtuvo una respuesta a partir de 550 °C, ésta debida posiblemente a un cambio de fase en el soporte del catalizador (alúmina) o desorción de H₂O de la estructura molecular del catalizador. Este blanco fue restado a todas las muestras para evitar error provocado por el soporte, al calcular el área de la curva obtenida.

Para los catalizadores gastados, se decidió pesar entre 25 y 30 mg, debido a que, al usar muestras mayores (100 mg de catalizador), el valor de la señal, aún restando el blanco, no regresaba al cero, además de que la escala de las gráficas generadas por el aparato no cubrían el valor de la señal generada. Se piensa que esto fue provocado por falta de oxígeno para quemar todo el coque, por lo que se decidió calcular las moles de oxígeno que pasaban por la muestra (Ecuación 1) y compararlas con las moles necesarias (estequiométricas) para la combustión de este coque (Ecuación 2).

Para calcular las moles alimentadas de oxígeno se empleo el flujo a la entrada, la densidad y el peso molecular del gas, así como el tiempo que estuvo con el flujo y la concentración en el gas

$$\frac{\text{moles O}_{2\text{muestra}}}{\text{gcat}} = \text{flujode l g a s} * \frac{\rho_{\text{gas}}}{\text{PM}_{\text{gas}}} * t_{\text{reacción}} * \% \text{ mol O}_2 \dots \text{Ec. 1}$$

Sustituyendo valores

$$\frac{\text{moles O}_{2\text{muestra}}}{\text{gcat}} = 13.5 \frac{\text{mL}}{\text{min}} * 0.001143 \frac{\text{g}}{\text{mL}} * \frac{1 \text{mol l g a s}}{28.03 \text{g}} * 1.7 \text{hr} * 60 * 0.02 = 0.00112 \frac{\text{mol}}{\text{gcat}}$$

Para obtener la cantidad estequiométrica del oxígeno necesario, solo se necesita saber la cantidad de coque en la muestra (en este caso considerado como carbón) y el peso molecular de éste.

$$\frac{\text{moles } O_{2\text{est}}}{g_{\text{cat}}} = \frac{\% \text{ coque}_{\text{en muestra}}}{PM_{\text{carbon}}} \dots \text{Ec. 2}$$

Debido a que para el cálculo de la cantidad necesaria de oxígeno es necesario conocer la cantidad de reactivo a consumir, se supuso un contenido de 6.5% en peso de coque, además de suponer que todo el coque se convierte a CO_2 . El cálculo siguiente es para un gramo de catalizador

$$\frac{\text{moles } O_{2\text{est}}}{g_{\text{cat}}} = \frac{6.5\% \text{ coque}}{100} * \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 0.00541 \frac{\text{mol}}{g_{\text{cat}}}$$

Comparando los resultados obtenidos, se observa que se alimenta 80 % de O_2 en la muestra menos de lo requerido para la combustión completa, por lo que se prefirió disminuir la cantidad de muestra al hacer la prueba a 25 mg, obteniendo, como se deseaba, que la gráfica regresara al cero (Figura I.2).

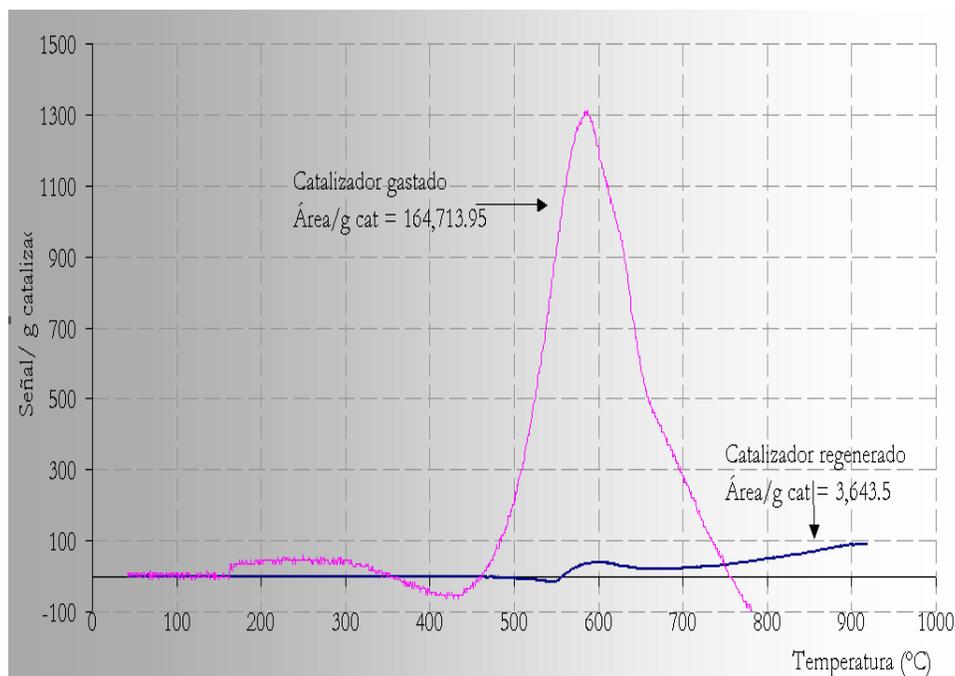


Figura I.2. Termograma de la oxidación de un catalizador gastado comparado con uno regenerado.

Para el catalizador regenerado se pesaron 300 mg de catalizador, debido a que como la cantidad de coque que tienen estas muestras es muy baja, no es posible detectarla si se emplea una menor cantidad.

En el tratamiento de los datos, los resultados se dividieron para los catalizadores regenerados (contenido de coque menor al 1%) y para los gastados (contenido de coque $>3.5\%$), se realizaron pruebas de reproducibilidad tanto para una muestra de gastado como para una de regenerado.

En la Figura I.3 se presenta la prueba de reproducibilidad para el catalizador gastado, en esta se observa la similitud en los resultados, al realizar el cálculo del área por gramo, se encuentra una diferencia del 2.5 %, es decir, determinar la concentración de coque a partir de este método es muy confiable.

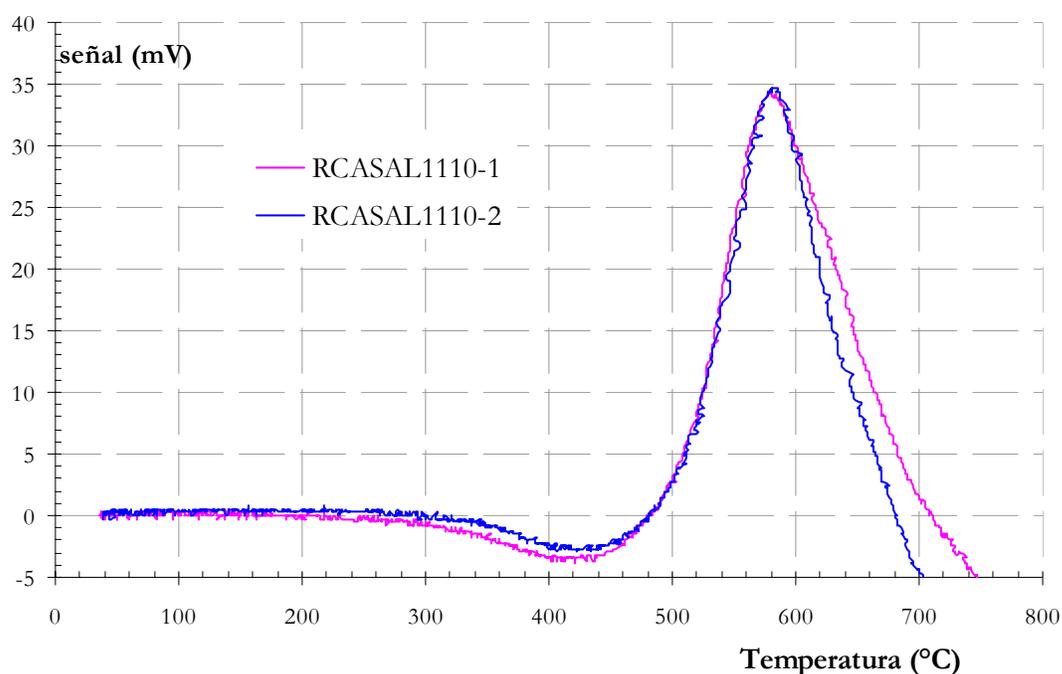


Figura I.3. Termograma comparando la señal para la misma muestra de un catalizador gastado.

En la Figura I.4 se presenta la curva de calibración para conocer el contenido de coque (en por ciento en peso) para los catalizadores regenerados.

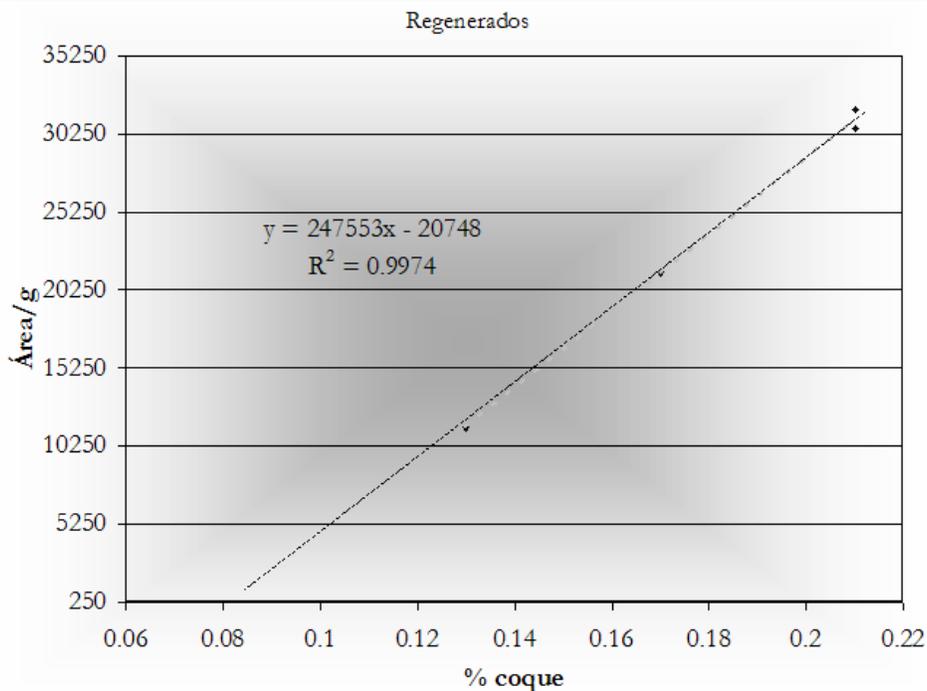


Figura I.4. Relación entre el área generada bajo la curva y el contenido de coque para los catalizadores regenerados.

Despejando la concentración de coque (x) de la ecuación mostrada en la gráfica, se obtiene la Ecuación 3

$$\%coque = \frac{\frac{Área}{g_{cat}} + 20748}{247553} \quad \dots \quad \text{Ecuación 3}$$

Sustituyendo los valores de área obtenidos para los análisis presentados en la Figura I.2 se obtiene el siguiente resultado.

$$\%coque = \frac{3,643.5 + 20748}{247553} = 0.098\% \text{ peso}$$

Para los catalizadores gastados, se presenta la curva de calibración en la Figura I.5. La Ecuación 4 se obtiene despejando la expresión para el % en peso de coque de la misma forma que en el caso anterior.

$$\%coque = \frac{\frac{Área}{g_{cat}} + 96470}{77091} \quad \dots \quad \text{Ecuación 4}$$

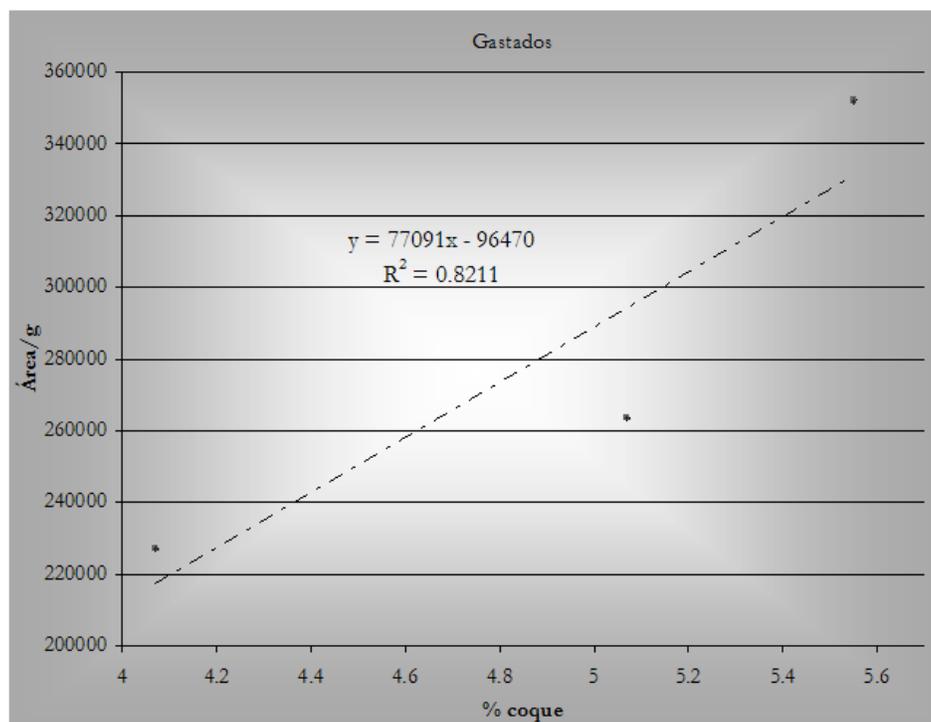


Figura I.5. Relación entre el área generada bajo la curva y el contenido de coque para los catalizadores gastados.

Empleando nuevamente los datos obtenidos para el catalizador gastado de la Figura I.2 se obtienen los siguientes valores

$$\% \text{coque} = \frac{164,713.95 + 96470}{77091} = 3.388\% \text{ peso}$$

De esta forma fueron calculados todos los valores de concentración de coque reportado en esta investigación.

B. Determinación de Cl en catalizadores de alúmina

Para la determinación de esta concentración se empleó el método de titulación de Volhard-Charpentier

El procedimiento experimental utilizado fue el siguiente:

1. Digestión de la muestra:

Pesar de 3 a 4 gramos de catalizador (W_{cat}), colocarlo en el matraz bola de 2 bocas de 250 mL, agregar 35 mL de H_2SO_4 3.5 M⁽¹⁾, colocar una barra magnética, acoplar el refrigerante haciendo recircular agua, poner el tapón con el termómetro y calentar a 90 °C durante 6 hr.

Después de este tiempo colocar una lámina de aluminio y dejar calentando durante 30 minutos más.

Enfriar y retirar la muestra del matraz enjuagando el refrigerante, el termómetro y el matraz para no tener pérdida de la muestra. Medir la cantidad de solución obtenida (V_{dig}). Centrifugar la muestra para quitar los residuos sólidos.

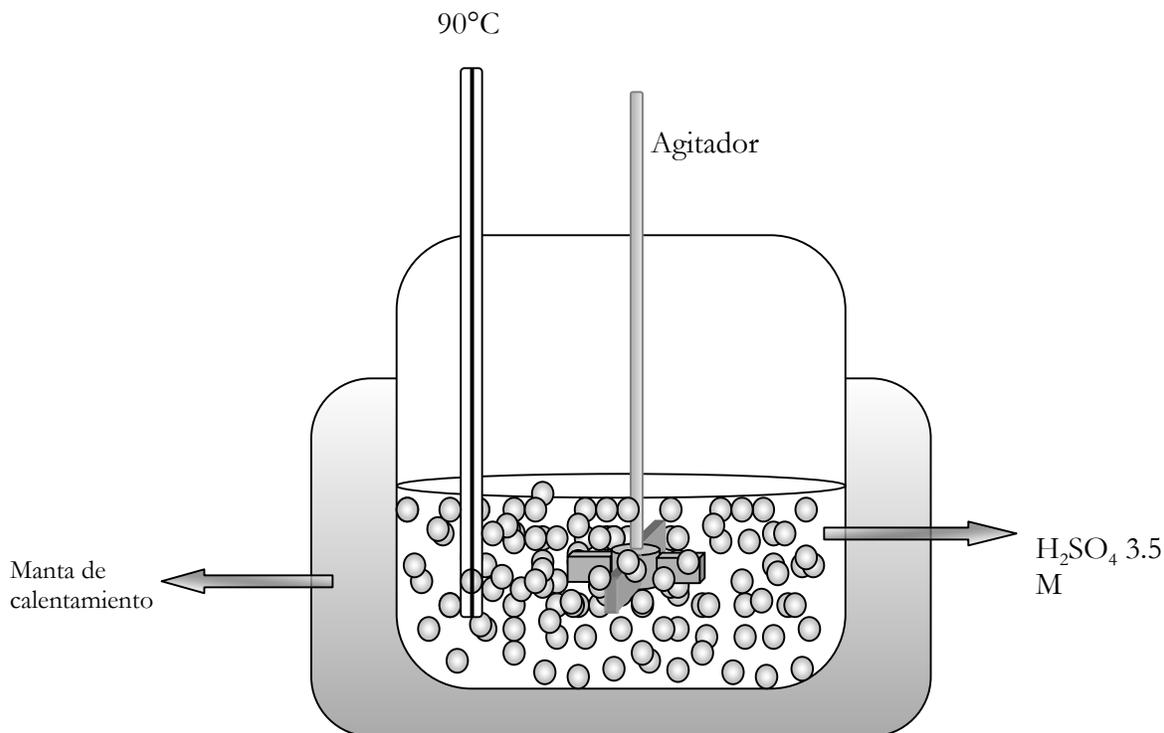


Figura I.6. Representación del equipo empleado para la digestión del catalizador.

2. Titulación de la muestra:

Con pipeta aforada, tomar una alícuota (25 mL) de la solución obtenida en la digestión (V_{ali}), colocarla en un vaso de precipitados de 100 mL, poner una barra magnética, agregar 1 mL de HNO_3 6 N⁽²⁾, agregar (5 mL) AgNO_3 0.1 N⁽³⁾ con pipeta aforada (V_{AgNO_3}), 1 mL de indicador(sulfato amónico férrico)⁽⁴⁾ (medido con pipeta aforada) y 5 mL de nitrobencono. Titular con solución 0.1 N de KSCN ⁽⁵⁾ hasta que aparezca una leve coloración rosada en la solución que no desaparece con la agitación. Tomar nota del volumen empleado (V_{KSCN}) para la titulación y repetir 2 veces más para obtener la concentración.

3. Cálculo de la concentración de Cl⁻

$$C_{Cl^-} = \left(C_{AgNO_3} * V_{AgNO_3} - C_{KSCN} * V_{KSCN} \right) * \frac{V_{dig}}{V_{ali}} * \frac{35.45}{W_{cat}} * 100$$

C_{Cl^-} : Concentración de cloruro en la muestra expresada en % peso

C_{AgNO_3} ó C_{KSCN} : Concentración de AgNO₃ ó KSCN (mol/L)

V_{AgNO_3} ó V_{KSCN} : Volumen de AgNO₃ ó KSCN (L)

V_{dig} : Volumen obtenido de la digestión del catalizador (mL)

V_{ali} : Volumen de la alícuota tomada para titulación de la digestión (mL)

W_{cat} : Cantidad pesada de catalizador para la digestión.

35.45: Peso molecular de Cl para cambiar de moles a gramos

4. Preparación de soluciones:

⁽¹⁾Sol. 3.5M de H₂SO₄. Para preparar un litro, tomar 800 mL de H₂O desionizada y agregar 200 mL de H₂SO₄ concentrado (98% mínimo).

⁽²⁾HNO₃ 6 N. Tomar 6.7 mL de HNO₃ concentrado y aforar a 25 mL con H₂O desionizada

⁽³⁾AgNO₃ 0.1 N. Pesar 8.5 g de AgNO₃ y aforar a 500 mL, para estandarizar la solución, tomar 10 mL de NaCl 0.1 N con pipeta aforada (pesar 0.5845 g de NaCl y aforar a 100 mL, calcular la concentración obtenida según la cantidad pesada) y agregarlos a un vaso de precipitados de 100 mL, colocar una barra magnética, agregar 1 mL (medido con pipeta aforada) de cromato de potasio (K₂CrO₄) al 5% peso titular con la solución AgNO₃ 0.1 N hasta obtener un cambio de coloración que no desaparece con la agitación.

⁽⁴⁾Indicador . Preparar una solución saturada en frío de sulfato amónico férrico pesando 1 g y agregando 30 mL de agua.

⁽⁵⁾KSCN 0.1 N. Pesar 2 g de KSCN y aforar a 200 mL, para estandarizarla tomar 10 mL de la solución AgNO₃ 0.1 N, colocarla en un vaso de 100 mL junto con una barra magnética, agregar 1 mL de HNO₃ 6 N y 1 mL de la solución indicadora de sal férrica, titular con la solución de KSCN preparada hasta una coloración parda débil que no desaparece con la agitación.

5. Precisión del método volumétrico

Para verificar la exactitud del método, se prepararon muestras con contenido de cloro conocido y alúmina. Éstas pruebas dieron resultados confiables que satisficieron la precisión de este método.
