

**Universidad Nacional de Ingeniería**

**Facultad de Petróleo**

**“Los Catalizadores Empleados en  
Procesos de Reformación Catalítica**

**Tesis para optar el Grado de Bachiller  
en Ingeniería de Petróleo**

**ELEODORO OCTAVIO MAYORGA ALBA**

**Promoción 1968**

**Lima - Perú**

**1968**

A mis padres

### AGRADECIMIENTO

Agradezco al Cuerpo Docente de la Facultad de Petróleo de la Universidad Nacional de Ingeniería, por las enseñanzas impartidas durante mi formación profesional, y en especial a los Ingenieros José Torres Urrelo y Enrique Barraza por sus invaluable consejos y ayuda en la realización de la presente tesis.

## TEMARIO

### TITULO "Los catalizadores empleados en procesos de Reformación Catalítica"

- I.- Generalidades sobre los catalizadores
  - A.- Usos generales
  - B.- Desarrollo histórico
- II.- Los catalizadores empleados en la Reformación Catalítica
  - A.- Tipos y selección
  - B.- Composición química
  - C.- Características y propiedades físicas y químicas
  - D.- Eficiencia
  - E.- Degradación
  - F.- Regeneración
  - G.- Disminución de la eficiencia con la regeneración
- III.- Comparación de costos
- IV.- Conclusiones y recomendaciones
- V.- Bibliografía
- VI.- Gráficos y tablas

## CAPITULO PRIMERO

### GENERALIDADES SOBRE LOS CATALIZADORES

#### A.- USOS GENERALES.-

La refinación de petróleo puede considerarse como el mas grande aporte de los procesos químicos industriales de este siglo.

Cada cambio en la corriente de refinación va a través del mundo como una forma de procesamiento nueva. Casi siempre, para ajustar la calidad y cantidad de los productos finales que el mercado requiere, nuevos cambios en las bases químicas son necesarios, para obtener el máximo rango de productos valorables y en particular, actualmente, "Gasolinas de alto número octano".

Asi tenemos, que cerca del 45% del crudo procesado mundialmente esta sujeto a craqueo catalítico y algo más del 25% de las naftas primarias a reformación catalítica. El sustancial desplazamiento de los métodos térmicos por los catalíticos en un período reciente de 25 años es una clara demostración de la eficiencia económica de los procesos que usan catalizadores.

La catálisis ha sido interpretada en el sentir público como una palabra que describe transformaciones no usuales, esta anotación es casi correcta, pero ciertas consideraciones son necesarias para ligar el "arte" o modo de actuar de los catalizadores, con los entendimientos técnicos-científicos.

En general, una reacción puede ser provocada si las condiciones termodinámicas son favorables para que ocurra, normalmente, una barrera energética debe ser pasada antes que el cambio predispuesto sea posible y una variedad de productos puedan resultar. En la presencia del catalizador, una reacción deberá desarrollarse como el resultado de reacciones intermedias complejas; el resultado final es una alta selectividad de los productos resultantes de la reacción. De esta forma la reacción viene a ser posible a una temperatura menor y dando un alto rango de productos deseados.

Teóricamente, el catalizador no es afectado durante tales cambios, pero en la práctica se demuestra que la naturaleza del catalizador sí es afectada, principalmente su actividad, como por ejemplo con la deposición de carbón.

En resumen, el uso de cualquier catalizador queda claramente justificado por dos aspectos principales:

1.- Economía del proceso.-

Con él se promueven reacciones específicas a mas bajo nivel de temperatura. (Ahorro de calorías)

2.- Eficiencia del proceso.-

Denotada por mejores productos finales (Selectividad) mediante procesos más sencillos y baratos.

B.- DESARROLLO HISTORICO.-

Para hacer la evolución histórica de los catalizadores en general, resulta sumamente complejo el hablar de períodos cronológicos, más interesante es pensar como ha ido cambiando las ideas respecto a lo que ahora conocemos como un catalizador.

- Primeramente se pensó que los catalizadores actuaban como una fuerza oculta y misteriosa, que tenían el poder de volver activas ciertas afinidades de otros reactivos, que a temperatura ordinaria no se manifestaban.

- Como una segunda idea, se llegó al concepto de que la catálisis es la aceleración de un fenómeno, que sólo se realizaría muy lentamente, debido a la presencia de una sustancia extraña (Catalizador).

- Se demostró después, que existe una gran desproporción entre el catalizador y los resultados obtenidos mediante su presencia.

Vale esta aseveración para la relación entre las cantidades de reactantes, con los productos y el catalizador.

- Con la utilización cada día mas constante de catalizadores se llegó a ver que, no es rotundo el afirmar que las reacciones catalíticas no tienen límites. La energía catalítica mengua con el tiempo; sustancias que son venenos y también otras que reaccionan con el catalizador, debilitan paulatinamente su acción.

Todas estas ideas o proposiciones han venido siendo identificadas a reacciones químicas conocidas antiguamente

tal es el caso de la fabricación de vinos, elaboración de ácido sulfúrico por el método de contacto, estudio del aparato digestivo animal (Fermentos y enzimas), etc; cuya intuitiva interpretación a través de los años ha ido aclarándose y se nos ha legado.

Dentro del desarrollo histórico de los catalizadores cabe incluir, lo que particularmente nos interesa, es decir, el desarrollo de los catalizadores en procesos industriales de refinación de petróleo:

a)- Lógico es pensar, que ante un proceso térmico con elevado gasto de energía (presión y temperatura), la aparición de un catalizador, que elimine en gran parte este problema, era un gran avance.

Siendo el cracking térmico (1913) el mas antiguo procesamiento de conversión, los catalizadores para el cracking fueron los primeros en aparecer.

Asi tenemos, que en 1915, ya aparece el proceso M. C. Affee que consistía, en mezclar aproximadamente 5% en peso de clorato anhidro de aluminio ( $Cl_3Al$ ) con un baño de petróleo y luego de una destilación, tomarlo entre  $280^{\circ}$  a  $300^{\circ}C$ . Se usó este primer catalizador en un proceso de cracking con miras a una gasolina militar, en una refinería de la Gulf Oil Company.

b)- El proceso Houdry de craquéo catalítico (1936) marca la iniciación del empleo de los catalizadores en petróleo a escala comercial; su catalizador: una arcilla bentonítica (Sílica con alúmina) fue la base para posteriores catalizadores, cada vez, llevados a nuevos avances.



c)- Con la Segunda Guerra Mundial, el avance de los procesos catalíticos de refinación, en busca de nuevos y mejores productos ó para mejorar la calidad de los obtenidos por métodos clásicos, ha sido vertiginoso.

Se puede decir que actualmente, mas del 90% de los procesos de conversión en las refinerías comerciales del mundo son catalíticos, de ahí que la gama con que se presentan los catalizadores sea cuantiosa y difícil de enumerar; mas aun, si estos son considerados patentes de las compañías que los elaboran e incluyen en sus procesos.

## CAPITULO SEGUNDO

### LOS CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REFORMACION CATALITICA

#### A.- TIPOS Y SELECCION.-

Hay dos tipos de catalizadores empleados en reformación:

a)- Tipo metal no preciosos contiene cerca de 10% en peso de Molibdeno, o también 30% en peso de Cromo sobre base aluminica.

b)- Tipo óxido-ácido de metal precioso: contienen de 0.3% a 0.7% en peso de platino (rango mas utilizado) sobre silicato de alúmina o base aluminica solamente.

En general ambas cumplen dos funciones específicas dentro de la reformación:

- Hidrogenación-Dehidrogenación
- Función de acidificación

En el tipo de catalizadores de óxidos metálicos, ambas funciones residen en los mismos componentes químicos.

En los catalizadores de óxidos de metales preciosos la hidrogenación, dehidrogenación e hidrocracking probable mente toman lugar en el asiento del metal (platino), mientras que la isomerización, cracking y polimerización de olefinas, toman lugar en el sitio del óxido. Hay evidencia que la ciclización es favorecida por tener lugar en ambos sitios de una partícula de catalizador.

La selección de estos catalizadores es gobernada por la habilidad de promover en mayor o menor grado las diferentes reacciones que ocurren en la reformación.

Por ejemplo: La actividad de deshidrogenación es considerada en el caso del catalizador con platino, mas eficiente que en el caso de los catalizadores metálicos; de tal manera que los catalizadores con platino pueden convertir más parafínicos y nafténicos en aromáticos.

Para asegurar el mismo grado de conversión con catalizadores metálicos no preciosos, es necesario operar a condiciones que favorezcan reacciones de polimerización que harían probable una excesiva y peligrosa formación de carbón.

De ahí se deduce que los catalizadores metálicos de cromo y molibdeno deban ser regenerados más frecuentemente que los de platino.

La preferencia pues en la eficiencia de estos catalizadores con platino es indudable, aunque su costo, como veremos mas adelante es superior, hace que los refineros del mundo prefieran procesos de reformación catalítica de metales preciosos.

#### CATALIZADORES DE REFORMACION CATALITICA COMERCIALES

Todos los catalizadores comerciales son similares en el caso de ambos tipos, los detalles de su exacta preparación, composición y aplicación, son patentes de las diferentes compañías, que los aplican a sus propios procesos de reformación catalítica.

Así tenemos:

a.- Grupo de catalizadores con platino:

- La "Universal Oil Products Company", que es la pionera en materia de reformación catalítica, usa un catalizador para su "Plat-forming" formado por platino (0.01 a 1%) depositado sobre alúmina pura con halógenos (0.1 a 8%) pudiendo ser fluor o cloro. Proceso éste no regenerativo.

- El catalizador del "Cat-forming" esta compuesto de platino depositado sobre sílica-alúmina de actividad controlada, para dar la función de acidificación requerida. A diferencia de los catalizadores que llevan halógenos, éste permite mayor tolerancia de agua en la alimentación. El catalizador puede ser regenerado cuando los reactores son interrumpidos para este propósito.

- El "Sinclair-Baker RD-150" contiene aproximadamente 0.6% de platino sobre base aluminica especial. Una ventaja de este catalizador es ser regenerado con aire diluido fácilmente. Los procesos de reformación de la "Sinclair", "Baker" y "Kellogg", así como también el "Sova-forming" de la Socony-Mobile Oil Reforming Company, utilizan este catalizador.

- El catalizador del "Houdry-forming" también es de este grupo, contiene platino sobre un soporte de alúmina y se designa comercialmente como "Houdry tipo 3D".

b.- Grupo de catalizadores de metal no precioso.--

- Los catalizadores con molibdeno (10% de  $\text{MoO}_3$ ) sobre alúmina fueron usados en un "Hydro-forming" de lecho fijo

en la década de 1940-1950 marcando el inicio comercial de la reformación catalítica, en la ciudad de Texas, por la refinería de la "Pan American Refining Company".

- Aprovechando la técnica del "TCC" de transportar el catalizador entre el regenerador y el reactor ha sido desarrollado el "Thermofer Catalytic Reforming Process" conocido como "TCR". Su catalizador está compuesto aproximadamente de 32% de óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y 68% de alúmina.

- En el "Hyper-forming", Cobalto-Molibdeno sobre un soporte de sílica-alúmina estabilizada son usados como catalizador. Aquí escamas de 3/16 de pulgada son circuladas a través de una torre de doble función (Reactor-Regenerador) con un elevado flujo másico.

B.- COMPOSICION QUIMICA.-

Al hablar de los tipos comerciales de catalizadores empleados en procesos de reformación catalítica hemos visto que son elaborados para procesos específicos de las diferentes compañías. Detalles precisos sobre su fabricación y composición química son difíciles de recoger, por ser patentes de éstas.

En los criterios de selección y comparación de costos, como veremos más adelante, claramente se vé la conveniencia de trabajar con catalizadores de platino; así se insidirá sobre éste, por ser el más escogido.

En general podemos describirla como:

"Platino de 1 a 0.01% en peso (Los más comunes van de 0.3 a 0.7%) sobre una base de sílica-alúmina o simplemente un soporte de alúmina pura en ciertos casos, llevando una adición de halógenos (Cloro o Fluor) no mayor del 10%".

Un análisis cualitativo nos daría una idea más clara de su composición. (Esto para un catalizador U.O.P. determinado):

- Máxima pérdida de peso por ignición a 1100°C 5%
- Contenido de platino a una ignición a 1100°C (en peso) 0.28 - 0.02
- Otros contenidos máximos a 1100°C de ignición en peso

- Fe	0.01
- Metales pesados (Co, Cu, Pb,..)	0.015
- Alkalís metálicos	0.02
- Alkalinos-terreos	0.05
- Cloro	0.75
- Azufre	0.26
- Otros	0.1

La elaboración de este catalizador se hace de la siguiente manera: - Hidróxido de Amónio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) es añadido a un cloruro de aluminio hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y la alúmina resultante es lavada seis veces con una solución de amoniaco y finalmente con agua para reducir el contenido de cloro.

- Una solución ácida de cloro-platino previamente tratada con ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) es añadida luego a la alúmina.

- El compuesto es secado a  $300^\circ\text{C}$  por espacio de 17 horas y finalmente, reducido con una corriente de hidrógeno a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

- Otra modalidad de prepararlos, es que la alúmina se mezcla íntimamente con ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) antes de la adición del ácido cloro-platino mezclado con ácido sulfhídrico.

## C.- CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES.-

### FISICAS.-

Los catalizadores de reformación son casi en su totalidad sólidos, cuyo aspecto externo es el de una arcilla ya sea presentada en forma de polvo, escamas o bolas de un diámetro más o menos regular, variando en tamaño de acuerdo a los requerimientos de cada fabricante.

En los catalizadores de metales preciosos el revestimiento de platino, va alrededor de los granos del asiento, ó incluido en ellos.

Generalmente los catalizadores de procesos fluidos son polvos finísimos o escamas, en los de lecho fijo son bolas de diámetro más o menos constante.

La forma como dentro de un reactor van acomodados los granos de catalizador es una parte de grano fino primero, luego los de diámetro más grande, para terminar al fondo con un lecho catalítico también fino. La figura 9 muestra el lecho catalítico de un reactor de plat-forming (U.O.P.).

La densidad del catalizador a utilizarse es una propiedad básica, pues dará idea del tamaño del reactor o reactores, dado que existe una relación más o menos establecida entre los barriles de carga por libra de catalizador. Una baja densidad daría por resultado un aumento del volumen total de los reactores. En los catalizadores de platino su gravedad específica va desde 0.58 a 0.75. Un valor típico para los diseños es una densidad de 40 libras por



pie cúbico.

El punto de fusión, también es interesante porque desde ya será un valor límite en las temperaturas de reacción. Normalmente excede los  $1500^{\circ}\text{C}$ , aunque máximos valores de temperaturas de reacción se consideran de 1000 a  $1100^{\circ}\text{C}$ , porque exponer carga a estas temperaturas sería craquearlas sobre el catalizador, produciendo carbón que lo dañaría inmediatamente.

### QUIMICAS.-

Las variadas reacciones que en total constituyen un proceso de reformación, son extremadamente complejas en el sentido que éstas son reacciones consecutivas que ocurren sobre un sólo catalizador; en un marco de similares condiciones de presión y temperatura.

Para poder entender el desempeño del catalizador y la influencia de las condiciones experimentales uno deberá entender la acción catalítica como resultado final de los productos para una carga dada.

La acción catalítica total, reflejada en un proceso cualesquiera, es en general un concepto que describe la performance de dos o más sustancias catalíticas, cada una capaz de ejercer su acción en una reacción particular de éste proceso.

Como hemos visto anteriormente, los catalizadores de reformación tienen en general dos funciones que cumplir, origen de sus dos propiedades químicas básicas:

- Una función de acidificación es necesaria para promover la isomerización.

- Y una estructura electrónica en defecto, para promover la dehidrogenación.

Cabe reconocer que no solamente reacciones deseadas, como las indicadas anteriormente, puede promover el catalizador sino también reacciones de cracking, polimerización y deposición de carbón, no deseadas.

Luego es necesario balancear las características químicas preponderantes de la acción catalítica para la reformación, para optimizar su uso para una carga particular, a unas condiciones de operación específicas.

La función de deshidrogenación es lograda por un metal del Grupo VIII de la tabla periódica de elementos, tal como: Platino, Molibdeno, Níquel.

La función de acidificación esta asociada con un material de soporte, generalmente se prefiere alúmina con un previo tratamiento ácido.

## D.- EFICIENCIA.-

Hablar de eficiencia de un catalizador es un punto sumamente complejo; más aun de un catalizador usado en un proceso de reformación, donde no sólo la actividad de éste, medida por su performance en producir las reacciones claves de la reformación, con miras a una producción eficiente de gasolinas y/o aromáticos; sino también múltiples variables de operación, como:

- Calidad y cantidad de la alimentación
- Temperatura y presión en los reactores
- Regimenes de Reciclo: H<sub>2</sub>/ Hidrocarburo
- Frecuencia de las regeneraciones, etc.

Pueden darnos una visión general de la forma como esta desempeñándose éste.

En principio: "El catalizador es un material seleccionado para promover reacciones específicas. Los ingredientes activos son cuidadosamente compuestos y deben ser protegidos para asegurar una larga vida"

Esta anotación resulta clave para deducir tres aspectos fundamentales dentro de la eficiencia:

### 1.- Eficiencia = 100%

Una eficiencia catalítica del 100%, la conseguiremos al operar una unidad con la carga y a las condiciones de su diseño, obteniendo de ella los productos que deseamos en sus proporciones exactas y a su calidad optima. (Inicio de la vida del catalizador).

### 2.- Degradación

Entendamos como degradación una disminución en su efi-

ciencia, a lo largo de su vida activa.

Comprende el siguiente acápite.

### 3.- Protección y daños

Siendo el catalizador de un costo elevado, su cuidado debe ser máximo, ya que también los daños que se ocasionan son en la mayoría de casos irreparables.

Dos puntos son esenciales para mantener en perfectas condiciones el catalizador, asegurándole un eficiente desempeño:

#### a.- Catalizador dañado por deposición de coke en la carga.=

El catalizador en casi la totalidad de unidades comerciales es mantenido libre continuamente de la acumulación de carbón, por un reciclo de hidrógeno.

A una condición de operación dada, el carbón que se asienta sobre el catalizador debe ser igual a la cantidad que el reciclo de hidrógeno pueda remover. Esto es llamado "nivel de equilibrio de carbón"

El regimen de deposición de carbón y el nivel de equilibrio de éste son aumentados:

- Elevando la temperatura del lecho catalítico; se aumentará la severidad, resultando en un incremento del nivel de equilibrio de carbón.

Reduciendo la presión; disminuirá la habilidad del hidrógeno para prevenir la deposición de coke.

- Tan pronto como la relación  $H_2$ /Hidrocarburo sea disminuida, debajo de lo impuesto para la operación, la habili-

dad del hidrógeno será, marcadamente, disminuida.

- Introduciendo nafta de elevado punto final de destilación. En la practica para unidades comerciales se considerará un límite de destilación ASTM de 400<sup>o</sup>F. Y menos carga libre de agua, deberá ser procesada por los reactores.

b.- Catalizador dañado por contaminantes en la carga.-

El daño por contaminantes varía en magnitud y síntomas con la naturaleza y concentración de la contaminación.

En términos de su efecto sobre el catalizador hay tres clases de contaminantes, exceptuando a los venenos metálicos. El efecto de los otros contaminantes es temporal, si su eliminación de la carga es llevada a cabo oportunamente.

- Materiales que suprimen la actividad del catalizador respecto al hidrocracking: principalmente tenemos:

Exceso de agua

Amoniaco

Aminas orgánicas

- Materiales que acentúan la actividad del catalizador respecto al hidrocracking: son dos

Cloruros orgánicos e inorgánicos, son los venenos más comunes de esta clase. Otros halógenos tienen el mismo efecto.

Pequeñas cantidades de agua producen aumento de esta reacción.

Estos contaminantes pueden maximizar la actividad de craqueo del catalizador, a tal punto que las reacciones salgan

fuera del balance previsto.

Materiales que suprimen la actividad del catalizador respecto a la aromatización: estos contaminantes son generalmente:

Compuestos metálicos

Altas concentraciones de azufre

E.- DEGRADACION.-

La disminución de la eficiencia del catalizador en una unidad comercial, es de particular interés, porque una evaluación puede servir como base para determinar si las variables de operación están bien llevadas, para una carga determinada, diferente a la del diseño original y también la frecuencia de una regeneración.

Entendamos el concepto de degradación con una similitud al de performance, ya que éste nos dará una idea del desempeño a través del tiempo del catalizador; ya que resulta imposible hablar de una ausencia de pérdida de actividad de éste.

La performance se considerará aquí de pendiente de la llamada actividad relativa: "Es la relación de la cantidad de catalizador requerido bajo condiciones diseñadas, a las libras o cantidad requerido bajo diferentes condiciones para producir una gasolina de igual octanaje".

Como vemos ésta no puede ser determinada directamente y deberá ser medida en función de términos, variables de operación que se disponga, tales como:

- a.- Velocidad espacial
- b.- Relación de reciclo
- c.- Calidad de la alimentación
- d.- Severidad de la operación

Debe considerarse otros factores, como temperatura y presión del lecho catalítico, concentración de los reactores, frecuencia de las anteriores regeneraciones, etc. Un análisis incluyendo todos estos puntos, es extremadamente laborioso, y

desde que estos datos no son disponibles facilmente en operaciones comerciales, un método simplificado ha sido desarrollado para estudiar la degradación del catalizador, entendida como disminución de su actividad.

Estudios recientes, especialmente de unidades que utilizan catalizadores de platino, por ser estos los preferidos en las refinerías, han indicado que la temperatura promedio de reacción es indicativa de la performance del catalizador y por lo tanto ha sido seleccionada como la base de los cálculos de la actividad relativa catalítica, previamente corregida por las variables de operación (Alimentación, severidad gas de recicló, etc).

El efecto de estos cambios es presentado en una serie de gráficos ó. figuras, preparados para reformaciones catalíticas usando platino como catalizador.

<u>FIGURA</u>	<u>VARIABLE</u>
(1) al (4)	Calidad de la carga
(5)	Relación de recicló
(6)	Velocidad espacial

Las correcciones de temperatura que se obtienen de estos gráficos es aplicada a la temperatura promedio de reacción para darnos la temperatura correcta. Mediante la fig. 7 con esta temperatura corregida determinamos la actividad relativa del catalizador.

#### EJEMPLO.-

Servirá para ilustrar el uso de las figuras indicadas anteriormente.



<u>DATOS DE OPERACION</u>	<u>DEL DISEÑO</u>	<u>DESPUES DE UN TIEMPO X</u>
= °API (nafta)	57.8	55.0
= Dest. ASTM : 10% (°F)	200	215
90% (°F)	360	330
= Nafténicos (% vol.)	33.1	51.0
= Severidad (RON)	87	93
= Velocidad Espacial Líquida horaria, LHSV (horas <sup>-1</sup> )	3	1.6
= Relacion molar de recicló	10/1	10/1
= Temperatura promedio de reacción (°F)	968	972
= Catalizador (Tipo)	Pt.	Pt.

CALCULOS

Determinamos las correcciones (Con las figuras)

<u>CORRECCION POR</u>	(i)	(n)
<u>ALIMENTACION</u>	<u>DEL DISEÑO</u>	<u>AL TIEMPO X</u>
a- Fig. 1	34	46
b- Fig.2	16	15
c- Fig. 3	10	9
d- Fig. 4	7	4
<u>CORRECCION POR</u>	(i)	(n)
<u>H<sub>2</sub>/H.C.</u>	<u>DEL DISEÑO</u>	<u>AL TIEMPO X</u>
e- Fig 5	35	35

<u>CORRECCION POR</u>	(i)	(n)
<u>LHSV</u>	<u>DEL DISEÑO</u>	<u>AL TIEMPO X</u>
f- Fig 6	44	23

Determinamos la corrección final de temperatura (Por diferencia entre el valor inicial y el que tenemos al tiempo.X)

		(i - n)° F
a -	34 - 46 =	-12
b -	16 - 15 =	+1
c -	10 - 9 =	+1
d -	7 - 4 =	+3
e -	35 - 35 =	0
f -	44 - 23 =	+21
		+13

Determinamos la temperatura corregida

La temperatura de reacción del diseño es 968°F

La temperatura de reacción después de un tiempo tal como X será 972 + 13 = 985°F , corregida por las condiciones diferentes de ambos estados (i é n).

Luego el incremento de temperatura estimado para estas nuevas condiciones es: 985 - 968 = 17°F

Determinamos la actividad relativa del catalizador

Con la Fig. 7 :            60%

Respuesta.

La actividad relativa límite es una cosa todavía en discusión; pero su valor no debe caer demasiado, porque sino un proceso de regeneración no daría una restauración deseada, de tal manera, que al descender provocaría un daño que obligaría a cambiar el catalizador, con la consiguiente pérdida que ello significa.

Normalmente se acepta como límite un 30 a 35% de actividad relativa para llevar a cabo la regeneración del catalizador.

## F.- REGENERACION.-

Los catalizadores de reformación son regenerados por un procedimiento similar a las demás cargas catalíticas, produciéndose una vida total mayor que la originalmente estimada.

Cada vez que se tengan altas severidades, y se emplean condiciones desfavorables de operación, como: bajas presiones bajos regímenes de reciclo de hidrógeno se tendrá por resultado una desactivación del catalizador, consecuencia de una deposición de carbón principalmente.

El procedimiento restaurará el catalizador a un nivel relativamente alto de actividad, según sea el previo historial y las condiciones ó contaminantes que lo hallan afectado.

Esencialmente, la regeneración del catalizador ocurre al ponerlo frente a la más alta presión de aire diluido convenientemente, por un tiempo razonablemente previsto, quemándose de esta manera el coke depositado y disipándose los posibles daños por contaminaciones.

El oxígeno contenido en éste aire (Puede escogerse también un gas inerte) es circulado con los compresores del gas de reciclo, en un porcentaje variable desde 1% hasta 20%, mientras las temperaturas en los reactores se incrementan en 90°F aproximadamente, (Generalmente se 800 a 900°F) de esta manera se logra la combustión del carbón depositado.

El progreso del quemado se sigue observando las temperaturas de salida y la diferencia en el contenido de oxígeno del gas que entra y sale de los reactores individualmente.

La frecuencia con que se haga la regeneración ha sido indicada en la parte "Degradación del catalizador". Una manera simple de hacerlo es también una inspección de una muestra de catalizador que indique que los cristales de platino han crecido comparativamente al asiento metálico.

Otra manera de remediar el daño del carbón es circular sobre el catalizador, sin carga de nafta, hidrógeno caliente. Pero la posibilidad que se logre limpiar una alta acumulación de carbón, es pequeña.

Cuando la unidad opera sin una previa desulfuradora, es de esperarse, que el azufre contenido en la alimentación pase a los reactores, y forme con el hidrógeno circulante, ácido sulfhídrico. Con la regeneración (Oxígeno) se formará anhídrido sulfuroso, material sumamente dañino para el catalizador, especialmente a los de platino. En este caso, se deberá circular una solución al 2% de carbonato de sodio, la cual limpiará los compuestos de azufre (Anhídrido sulfuroso, ácido sulfhídrico, sulfato ferroso, etc) posibles de haberse formado, antes de entrar al procedimiento clásico de regeneración, con un gas inerte conteniendo oxígeno.

## G.- DISMINUCION DE LA EFICIENCIA CON LA REGENERACION.-

Como sucede con cualquier catalizador, su eficiencia disminuye con el tiempo y más claramente, en razón al continuo daño, que a lo largo de su vida, sufre, en desmedro de su actividad.

La Figura 8, es clara en mostrar, como se acentúan las pendientes de los diferentes parámetros de reformación a lo largo de cada ciclo de vida de catalizador. Entiéndase un ciclo de vida, como el período de trabajo del catalizador entre cada regeneración.

Vemos claramente, que su eficiencia, tipificada como una mayor producción de gasolinas de alto octanaje (Mayor producción de aromáticos), decae con facilidad, conforme aumenta el número de regeneraciones.

También, la producción de hidrocarburos ligeros y carbón, se ve en aumento; ello quizás por la mayor severidad de la operación (Incremento en las temperaturas de reacción) para conseguir el mismo nivel de octanaje.

Con ello concluimos, que si vemos una mayor producción de  $C_1$ 's hasta el  $C_4$ 's, mayor deposición de carbón, necesidad de más altas temperaturas de reacción y una disminución cada vez más marcada en la producción de gasolinas y/o aromáticos a lo largo de la vida del catalizador, lógico es pensar que su actividad intrínseca va decayendo paulatinamente.

## CAPITULO III

### COMPARACION DE COSTOS

El costo del catalizador representa algo como el 5% del valor total de la unidad de reformación catalítica en la que trabaja.

Cabe señalar, que este en la mayoría de los casos, esta incluido dentro del costo de una unidad, es decir, una Compañía, al vender su planta de reformación catalítica, incluye en ésta, el precio de su catalizador específico para los fines que se busquen. De ahí que sea muy difícil hablar de un valor específico de éste.

Si comparamos los precios para los tipos generales se tiene:

#### 1.- En el caso de los catalizadores con platino.-

Su costo varia entre 6 a 14 dolares por libra, pero como el platino es recuperable, hay una devolución compensatoria de 3 a 10 dolares.

Su vida promedia va en un rango de 50 a 100 barriles de carga por libra de catalizador. Se han llegado a reportar en unidades modernas, valores hasta de 200 y 400 barriles por libra de catalizador, dependiendo especialmente de las condiciones de carga y el nivel de octanaje perseguido.

#### 2.- Para los catalizadores metálicos.-

Su costo es muy inferior, respecto a los catalizadores anteriormente mencionados; va de 60 centavos a 1 dolar por libra.

Pero su eficiencia, como así también su vida promedio es también menor, y no compensan en la mayoría de los casos su menor precio.

He ahí porque han quedado rezagados a un segundo plano como catalizadores comerciales de reformati<sup>o</sup>n.



## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es conveniente insidir sobre tres partes esenciales dentro de este acápite final, pues de ellas va a depender el éxito que tengamos con nuestro catalizador.

a.- Precauciones de Operación

b.- Rendimiento

c.- Criterio de Optimización

#### A.- PRECAUCIONES DE OPERACION

Estan enfocadas principalmente, a los cuidados que debemos dar al catalizador para evitar los daños descritos anteriormente.

##### 1.- Precauciones en el manipuleo.-

- Generalmente los catalizadores vienen en bolsas plásticas para preservarlos de la humedad del ambiente.

- La carga del catalizador a los reactores deberá hacerse un día seco de preferencia y en el menor tiempo posible, pues de otro modo podríamos afectarlo.

- Como medida de seguridad, los operarios deberán trabajar con máscaras especiales para evitar absorberlo; muchos catalizadores son polvos finos, luego este cuidado es esencial.

##### 2.- Preservar la deposición de carbón.-

- Nunca se pondrá nafta sobre el catalizador, ni por pocos minutos, sin un gas de reciclo, a la debida presión fluyendo. Si falla el compresor destinado a este objeto, cortar

inmediatamente la carga a los reactores. Esta es la razón por la cual la mayoría de plantas tienen dos compresores alternados para este objeto.

- Tener cuidado en disminuir primero la temperatura en los reactores, antes de bajar la carga, esto para evitar un posible craquéo.

- No tratar nafta con más del punto final de destilación especificado, porque sino los compuestos policíclicos aumentan rápidamente con la consecuente deposición de carbón.

- Cuando se aumenta la carga y la temperatura, aumentar primero la carga y luego subir la temperatura en los reactores.

### 3.- Evitar el envenenamiento por contaminantes del catalizador.-

#### Caso: AZUFRE

- Un esquema de pre-alimentación, en el caso de cargas no convenientes, con un exceso de azufre, es muchas veces necesario. Generalmente, una desulfurizadora, va prescindiendo a la unidad de reformación catalítica.

- También puede ocurrir que el nivel de azufre de la carga sea parcialmente tolerable, pero conforme se tengan altas severidades, aparecerá ácido sulfhídrico en mayor proporción en el gas de recicló, luego una torre de lavado de éste, con soda cáustica, será necesaria.

#### Caso: METALES

- Nunca tratar carga con plomo tetraetílico.

Tampoco con tratamiento de cobre

No ~~usar~~ medidores de mercurio en la zona de los reactores.

- Verificar constantemente el nivel de arsénico, plomo y otros metales en la carga a reformar.

#### Caso : NITROGENO Y AGUA

- El envenenamiento por productos de nitrógeno es violento, mientras que el de agua toma largo tiempo en aparecer.

- Cuando la alimentación esta viniendo de almacenaje, los tanques deben ser purgados periódicamente, para prevenir "baldas de agua".

- Un método rápido de detectar el envenenamiento por productos nitrogenados, es la aparición de amoniaco en el cromatograma del gas de recicló.

#### B.- RENDIMIENTO

Toma en consideración cantidad de nafta que podemos tratar con una determinada cantidad de catalizador.

La velocidad espacial (LHSV = Liquid Hourly Space Velocity) nos indica los pies cúbicos por hora de carga que van pasando por los reactores por pie cúbico de catalizador.

$$L.H.S.V. = \frac{Ft^3 \text{ de carga por hora}}{Ft^3 \text{ de catalizador en todos los reactores}}$$

Este valor es indicativo de la severidad((junto con la temperatura) con que se esta llevando la operación y es una variable de difícil manipuleo. Cambiarla equivale a variar la carga de la unidad. Define claramente el tiempo que esta en contacto la nafta con el catalizador.

Por esta última aclaración, su elección provendrá de un estudio de la cinética de las reacciones. Velocidades preferidas van de 2 a 4, claro que es un criterio que varía de una compañía a otra.

Los cambios en el régimen de carga tienen un pequeño efecto sobre la aromatización, pero uno grande sobre el hidrocracking. Si la cantidad de catalizador es pobre dentro de los reactores, un cambio en el régimen de carga es requerido; pero si la capacidad de la planta y la alimentación, y la demanda de producción son grandes, el problema, bajo ciertos riesgos, puede ser compensado por un cambio en las temperaturas de operación.

#### C.- CRITERIO DE OPTIMIZACION

Proviene lógicamente de un estudio técnico-económico hecho para la elección general de una unidad de reformación. Tendrá como bases:

1.- Preferencia de procesos de reformación catalíticos que usen catalizadores de platino, dada su comprobada eficiencia y más larga vida.

2.- Repercusión en sólo el 5% del valor total de la unidad por parte del catalizador, lo cual, le da muy pequeña importancia económica, en el cuadro general.

3.- Gran importancia dentro de la parte técnica de la unidad, pues determina el proceso específico a escoger, así como también en la parte netamente operativa. (Punto de primerísimo cuidado)

Luego este estudio técnico-económico enfocará el cata

lizador bajo los aspectos de:

Vida catalítica.- Para una producción deseada y una carga designada con anterioridad, el saber cuanto nos durará el catalizador, es punto básico de operación, así como también del cálculo del tiempo en que se amortizará respecto al balance económico para la unidad. La tabla I, nos muestra, con datos de experiencia en unidades en trabajo, como varía la vida catalítica para diferentes procesos.

Óptimo nivel de catalizador.- Si de hecho nos inclinamos por catalizadores de platino, veremos que el nivel de platino es variante para diferentes unidades, y susceptible a diferentes criterios de apreciación. (Ver tabla II). De él depende el precio por libra de catalizador que debemos pagar.

Perdida de platino.- Ya sea con el trabajo y a lo largo de las varias regeneraciones que sufre el catalizador en su vida, pierde parte del platino que inicialmente tenía. (Ver tabla III) Da la recuperación compensatoria por el precio pagado por este catalizador.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

- 1.- E. V. Murphyree and  
G. Ciprios
  - Modern Petroleum Technology
  - Cap. 9: "Cracking and Reforming"
  - The Institute of Petroleum, Richard Clay and Company, Ltd, Great Britain, Feb 1962
  
- 2.- C. H. Riesz and  
F. L. Morritz
  - Advances in Petroleum Chemistry and Refining. (Vol IV)
  - Cap.: "Catalysts for Petroleum Refining"
  - Interscience Publishers, Inc. New York, 1961.
  
- 3.- P. Wuithier
  - Le Petrole - Raffinage et Genie Chimique. (Tomo I)
  - Capitulo: "Reformación"
  - Instituto Francés de Petróleo, París, 1960
  
- 4.- Eduardo Vitoria S.J.
  - La Catálisis Química
  - Parte I: "Ideas fundamentales". Disertación histórica
  - Barcelona, 1912

- 5.- National Petroleum Refiner Association (NPRA)
  - Hydrocarbon Processing
  - Vol 47 (N<sup>o</sup> 3) pag 126
  - Marzo 1968
  
- 6.- Universal Oil Products Company (UOP)
  - Platforming Process
  - Manual del año 1966
  
- 7.- Sinclair - Baker - Kellogg Co.s.
  - "Manual de Operación del Catalizador RD-150"
  - 1963

CAPITULO VI

GRAFICOS Y TABLAS



FIGURA 1

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA

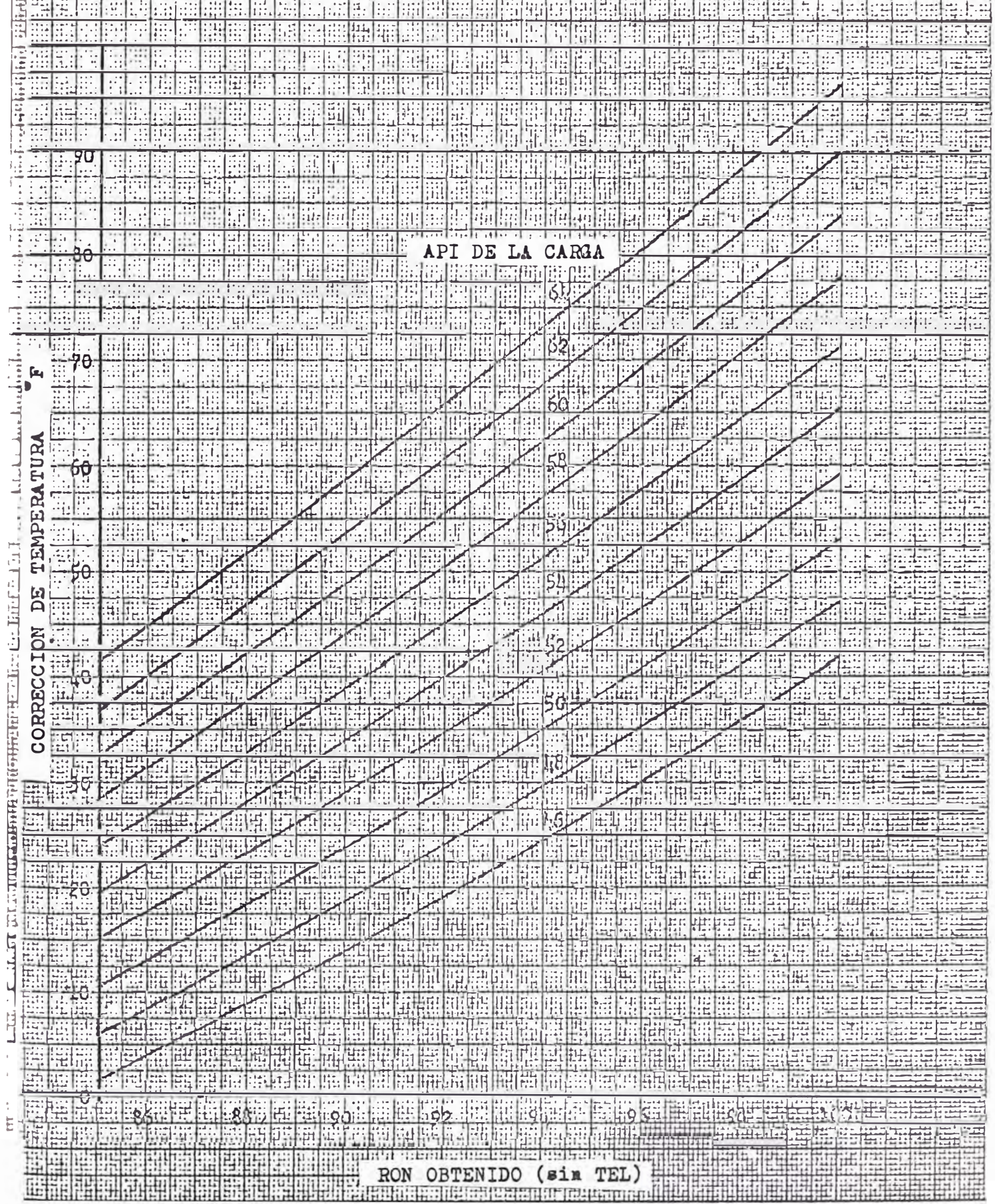


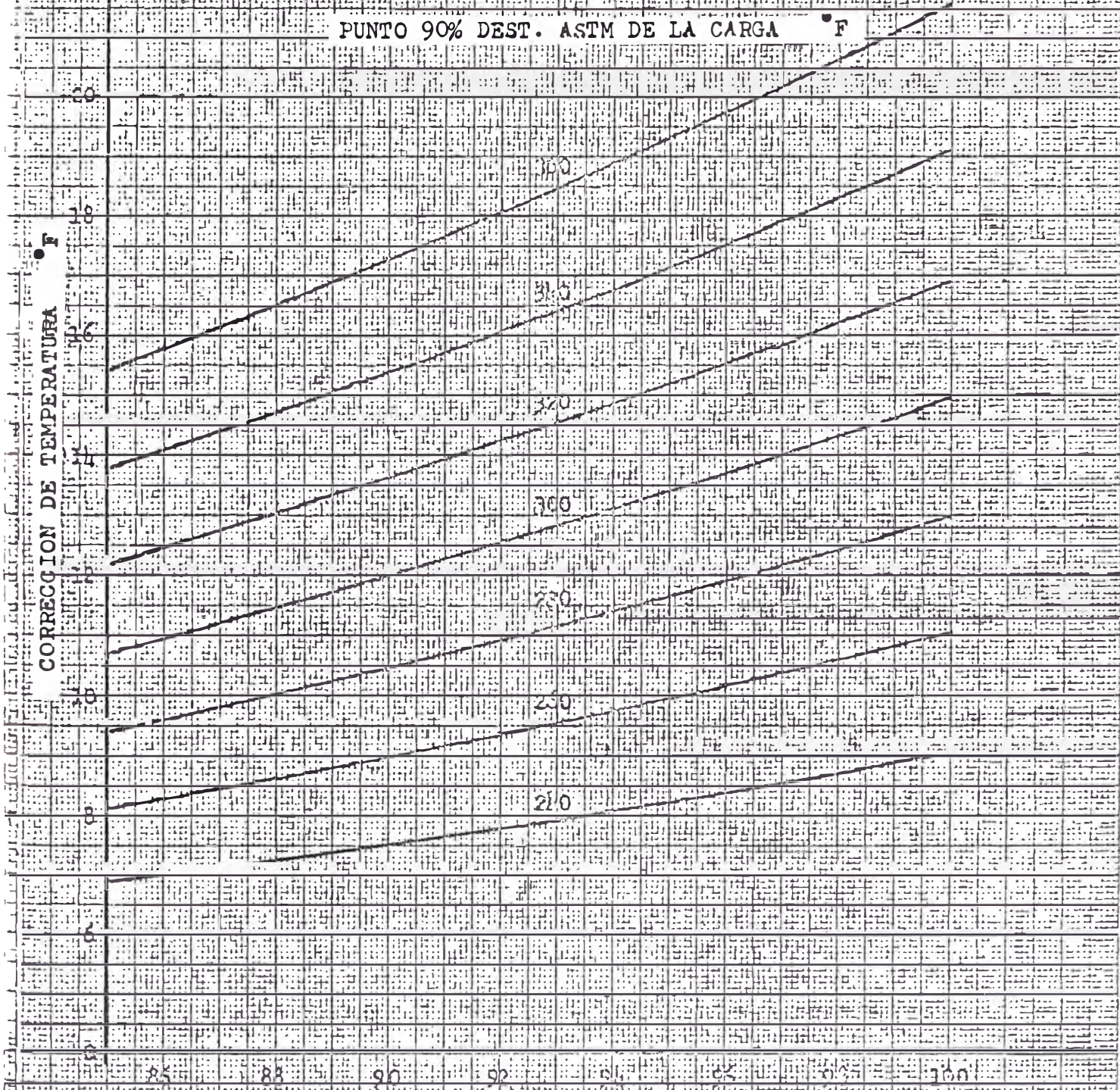


FIGURA 2

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA

PUNTO 90% DEST. ASTM DE LA CARGA F

CORRECCION DE TEMPERATURA °F



RON OBTENIDO (sin TEL)



FIGURA 3

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA

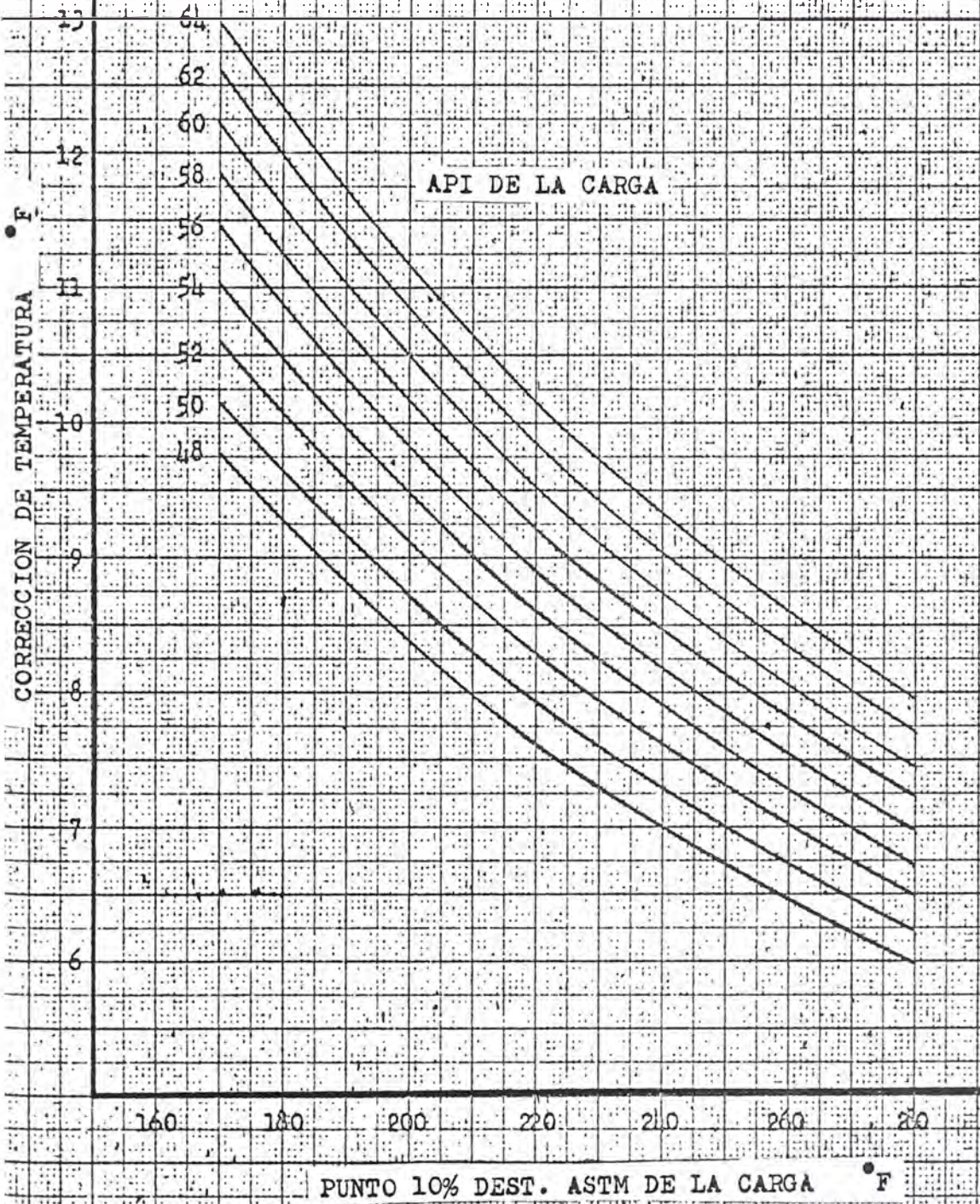
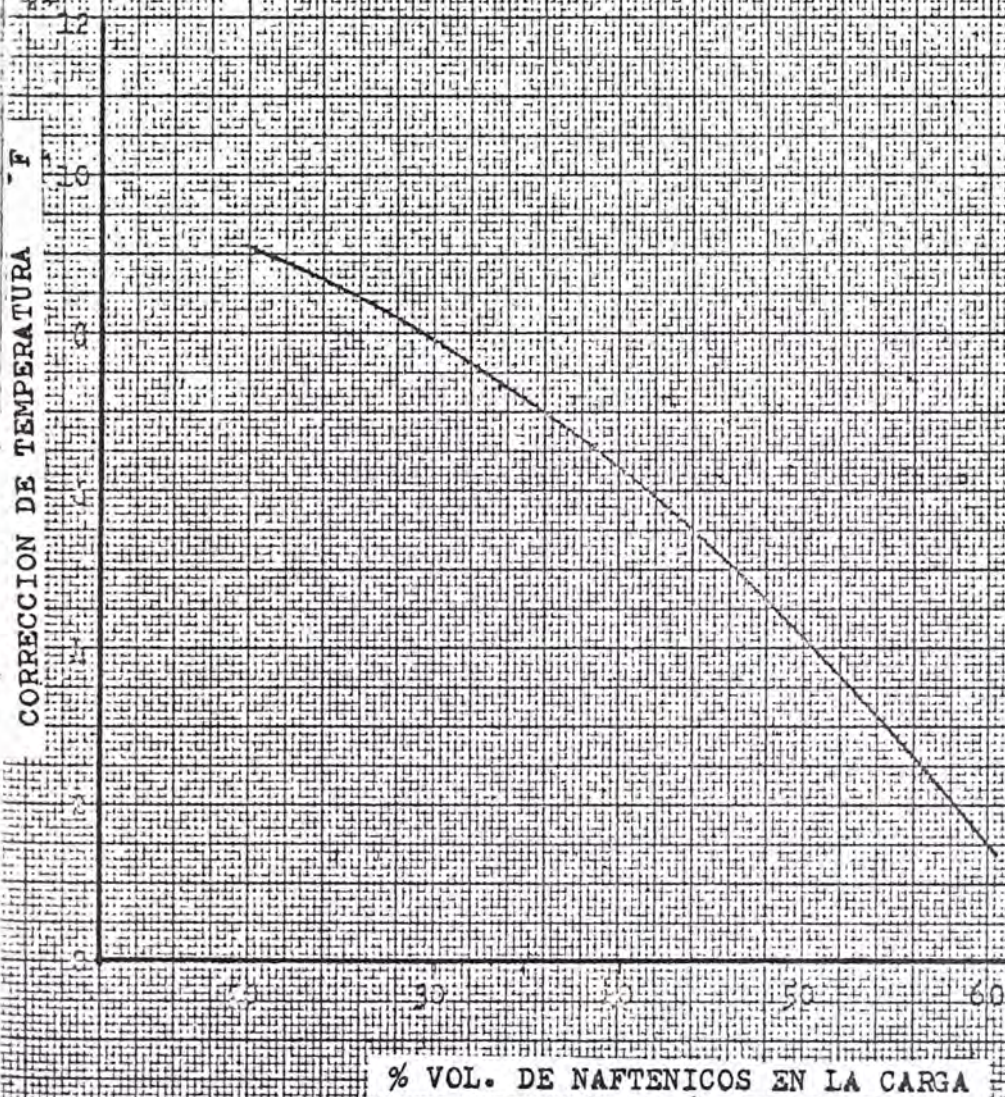




FIGURA 4

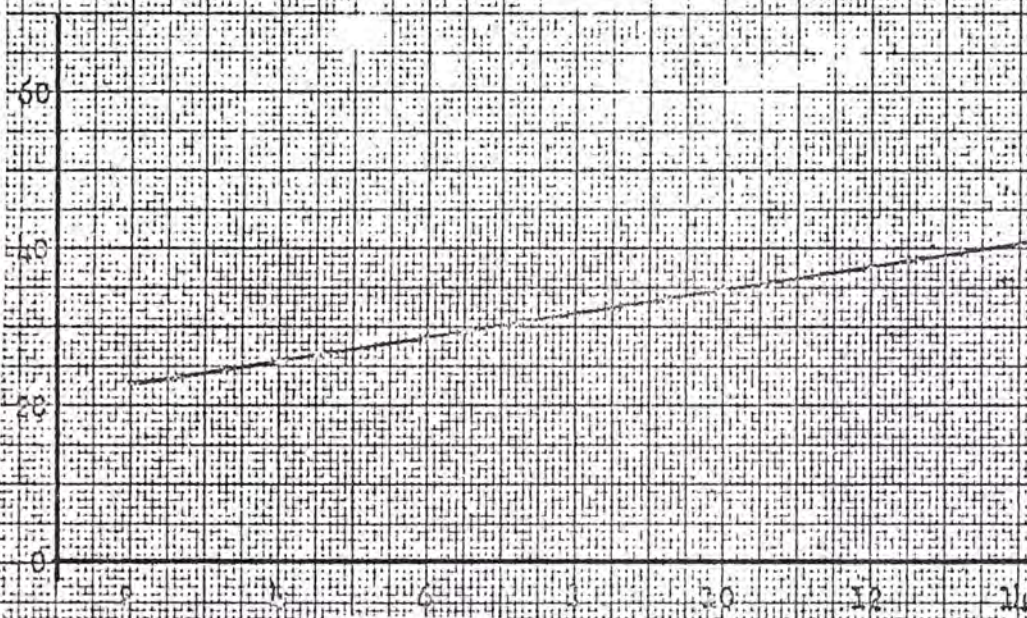
DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA





DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA

CORRECCION DE TEMPERATURA ° F



RELACION DE RECICLO (Molar)

FIGURA 5 CORRECCION DE TEMPERATURA POR LA RELACION DE RECICLO

CORRECCION DE TEMPERATURA ° F



L.H.S.V.

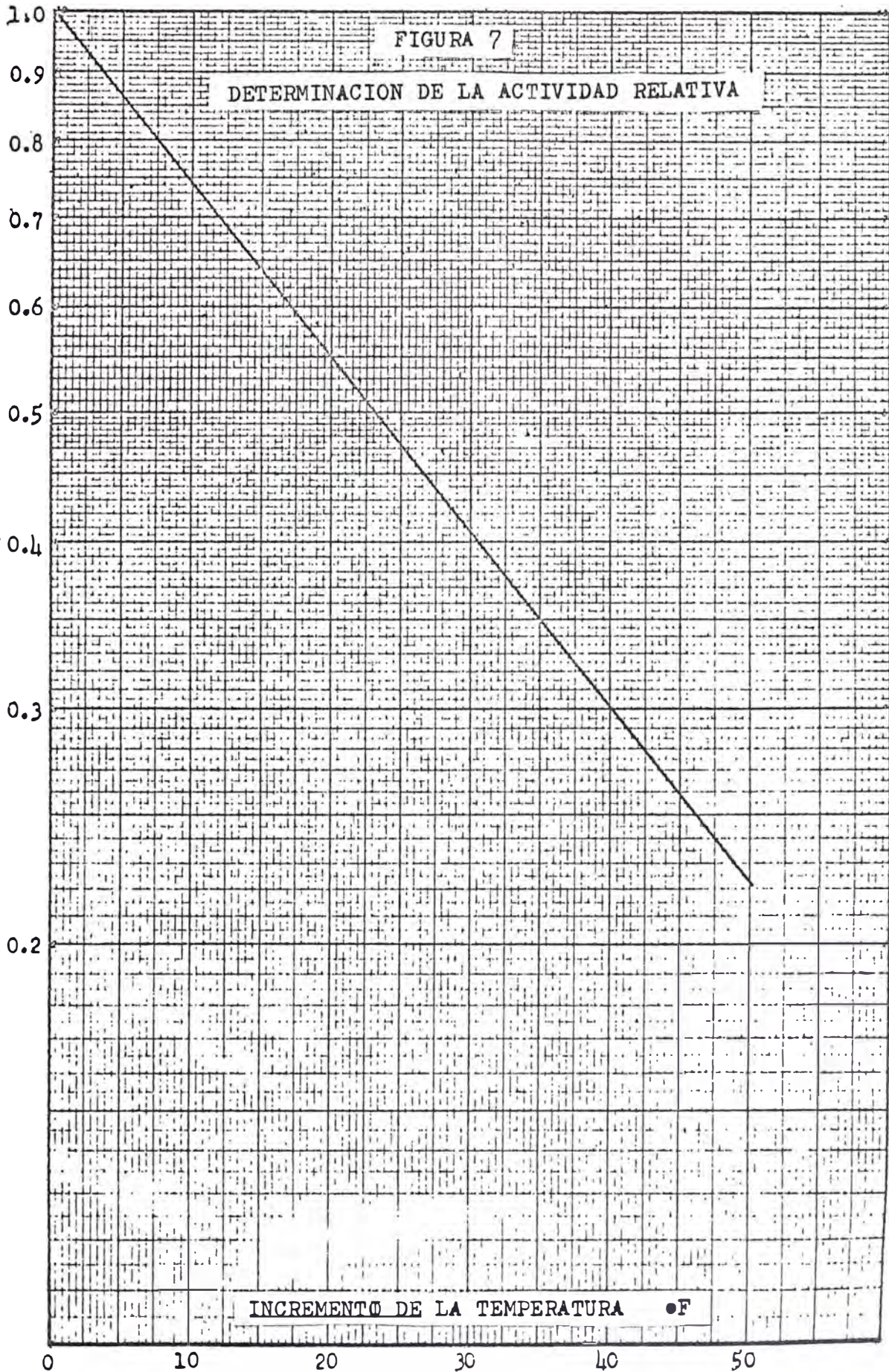
FIGURA 6 CORRECCION DE TEMPERATURA POR LA VELOCIDAD ESPACIAL



FIGURA 7

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD RELATIVA

ACTIVIDAD RELATIVA DEL CATALIZADOR



INCREMENTO DE LA TEMPERATURA °F



Figura 8

Esquema de la Evolución de los parámetros de Reformación con el tiempo

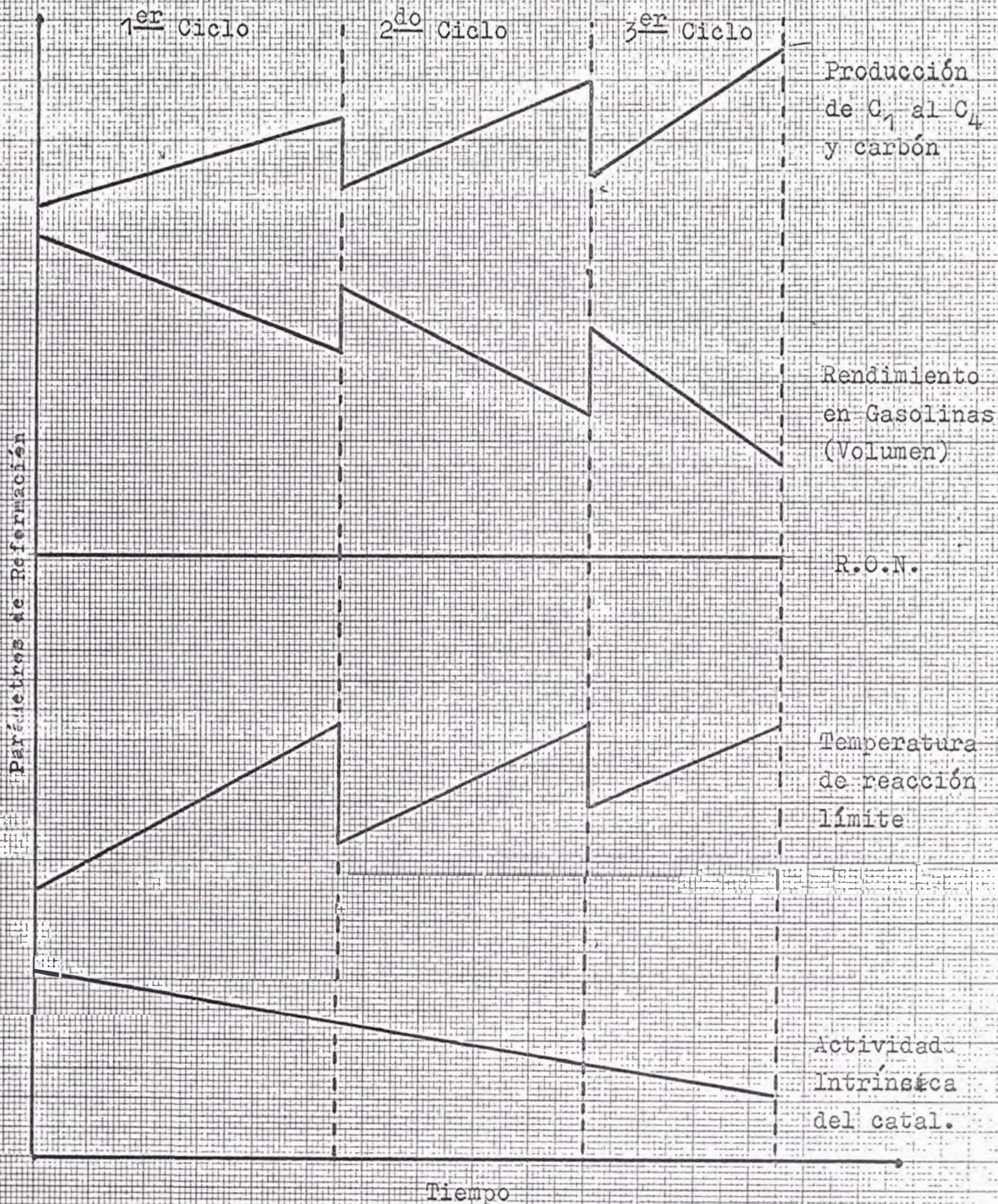
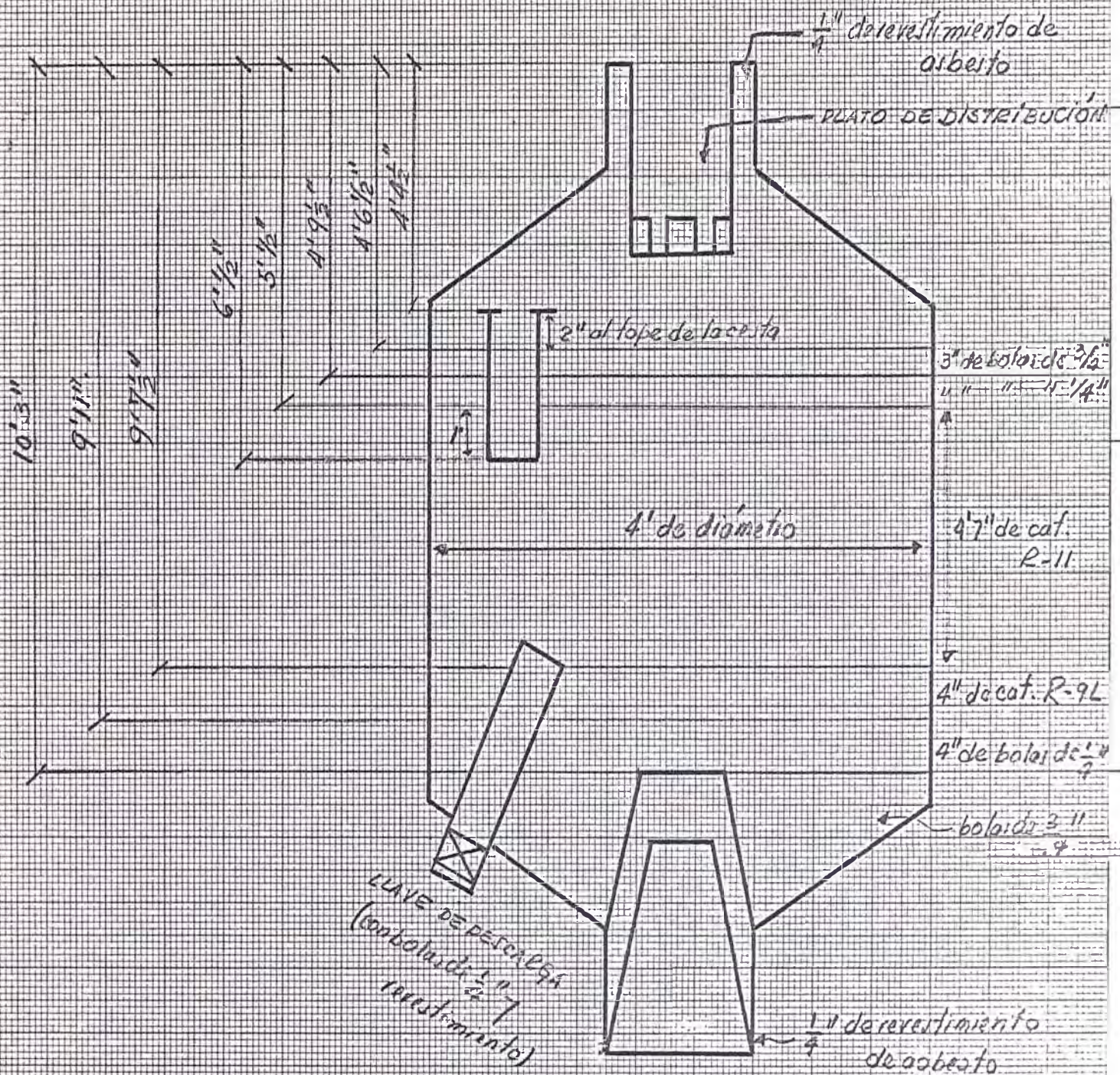




Figura 9

Diagrama de carga de catalizador

(Tomado del reactor N°1 de la refinería  
"La Pampilla" Plat-forming U.O.P.)





# TABLA N°1

## Vida Catalítica

FUENTE	RON	ASTM	% NAFT	VIDA <small>551 / 1/2 CAT.</small>
INTERNATIONAL REFINERIES INC.	95 (LIMPIO)	185 / 370	40	400
DERBY REFINING COMPANY (ULTRA-FORMER)	98 (300 TEL)	160 / 380	40	400
PHYLLIPS PETROLEUM Co. (HOUDRY-FORMER)	102 (300 TEL)	150 / 400	30	250
ATLANTIC RICHFIELD Co.	102 (300 TEL)	- / 400	30	200
SIGNAL OIL AND GAS Co.	97 (LIMPIO)	160 / 380	40	200
GETTY OIL COMPANY	98 (300 TEL)	- / 380	35	300



TABLA      Nº II

Pérdida de Platino

FUENTE	% Perdida	Tiempo (años)
KERR M <sup>c</sup> . GREE CORPORATION	1.2	10
INTERNATIONAL REFINERIES INC.	3	7
GETTY OIL COMPANY	2.1 } -0.4 } 1	15 } 7 } 10
SIGNAL OIL AND GAS Co	1	10
PHILLIPS PETROLEUM Co	1/201	12
HUMBLE OIL AND REFINING Co	2.02 1/5 FOR REACTOR	1



# T A B L A      N° III

## Nivel Optimo de Platino

FUENTE	RECOMENDACION						
<p style="text-align: center;"><i>MOBIL</i></p> <p style="text-align: center;"><i>oil</i></p> <p style="text-align: center;"><i>CORP.</i></p>	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;"><u>SEVERIDAD</u></th> <th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;"><u>% PLATINO</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;"><i>102 P.O.N. (LIMPIO)</i></td> <td style="text-align: center;"><i>0.6</i></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><i>102 P.O.N. (300 TEL)</i></td> <td style="text-align: center;"><i>0.35</i></td> </tr> </tbody> </table>	<u>SEVERIDAD</u>	<u>% PLATINO</u>	<i>102 P.O.N. (LIMPIO)</i>	<i>0.6</i>	<i>102 P.O.N. (300 TEL)</i>	<i>0.35</i>
<u>SEVERIDAD</u>	<u>% PLATINO</u>						
<i>102 P.O.N. (LIMPIO)</i>	<i>0.6</i>						
<i>102 P.O.N. (300 TEL)</i>	<i>0.35</i>						
<p style="text-align: center;"><i>PHILLIPS</i></p> <p style="text-align: center;"><i>PETROLEUM</i></p> <p style="text-align: center;"><i>Co.</i></p> <p style="text-align: center;"><i>(Plat-forming)</i></p>	<p style="text-align: center;"><i>- LOW</i></p> <p style="text-align: center;"><i>- MEDIUM</i></p> <p style="text-align: center;"><i>✓ - HIGH → por: - HEPOR N° DE REGEN.</i></p> <p style="text-align: center;"><i>- ALTA PUREZA DE H<sub>2</sub></i></p> <p style="text-align: center;"><i>EN EL GAS DE RECICLO</i></p>						