

A photograph of an industrial refinery at sunset. The scene is dominated by silhouettes of various structures, including tall distillation columns, complex piping, and a large skeletal steel framework on the left. The sun is low on the horizon, creating a bright, golden glow that backlights the structures and casts long shadows. Plumes of white steam or smoke are visible rising from several points in the facility. The overall atmosphere is industrial and dramatic.

# PROCESO DE REFINO

Ernesto Romito

# Procesos de Refino

## Contenido

Historia de la Refinación .....	3
Refinación: generalidades .....	4
Esquema de Refinación .....	5
Procesos de Refinación .....	6
Destilación Atmosférica: Topping .....	6
Destilación al Vacío .....	8
Procesos de Conversión .....	11
Cracking térmico retardado .....	11
Craqueo catalítico fluido (FCC).....	13
Hidro craqueo.....	18
Procesos de Upgrading.....	21
Hidrotratamiento .....	21
Proceso de Reformado Catalítico.....	23
Isomerización de naftas livianas .....	26
MTBE (Metil Ter Butil Eter) .....	29
Alquilación.....	32
Reformado de Gas Natural con vapor. Generación de gas de síntesis e hidrógeno .....	35

## Historia de la Refinación

Desde la antigüedad el petróleo aparecía de forma natural en ciertas regiones terrestres como son los países de Oriente Medio. Hace 6.000 años en Asiria y en Babilonia se usaba para pegar ladrillos y piedras, en medicina y en el calafateo de embarcaciones; en Egipto, para engrasar pieles; las tribus precolombinas de México pintaron esculturas con él; y los chinos ya lo utilizaban como combustible.

La primera destilación de petróleo se atribuye al sabio árabe de origen persa Al-Razi en el siglo IX, inventor del alambique, con el cual obtenía Kerosene y otros destilados, para usos médicos y militares. Los árabes a través del Califato de Córdoba, actual España, difundieron estas técnicas por toda Europa.

Durante la Edad Media continuó usándose únicamente con fines curativos.

En el siglo XVIII y gracias a los trabajos de G. A. Hirn, empiezan a perfeccionarse los métodos de refinación, obteniéndose productos derivados que se utilizarán principalmente para el engrasado de máquinas.

En el siglo XIX se logran obtener aceites fluidos que empezaran pronto a usarse para el alumbrado. En 1846 el canadiense A. Gesnerse obtuvo Kerosene, lo que incrementó la importancia del petróleo aplicado al alumbrado. En 1859 Edwin Drake perforó el primer pozo de petróleo en Pensilvania.

La aparición de los motores de combustión interna abrió nuevas e importantes perspectivas en la utilización del petróleo, sobre todo en uno de los productos derivados, la nafta, que hasta entonces había sido desechada por completo al no encontrarle ninguna aplicación práctica.

El 14 de septiembre de 1960 en Bagdad, (Iraq) se constituye la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), fundada por el Ministro de Energías venezolano Juan Pablo Pérez Alfonso, junto con un grupo de ministros árabes.

El petróleo se extrae mediante la perforación de un pozo sobre el yacimiento. Extraído el petróleo del pozo se traslada, generalmente, a través de una red de oleoductos hacia su tratamiento primario, donde se deshidrata y estabiliza eliminando los compuestos más volátiles.

Posteriormente se transporta a refinerías o plantas de mejoramiento.

**La medida técnica y financiera del petróleo es el barril, que corresponde a la capacidad de 42 galones estadounidenses (un galón tiene 3,78 litros, por lo que un barril equivale a 159 litros)**

Los componentes químicos del petróleo se separan y obtienen por destilación mediante un proceso de refinación.

De él se extraen diferentes productos, entre otros: propano, butano, naftas, kerosene para uso doméstico, kerosene para aviones, gas oil, aceites lubricantes, asfaltos, carbón de coque, etc.

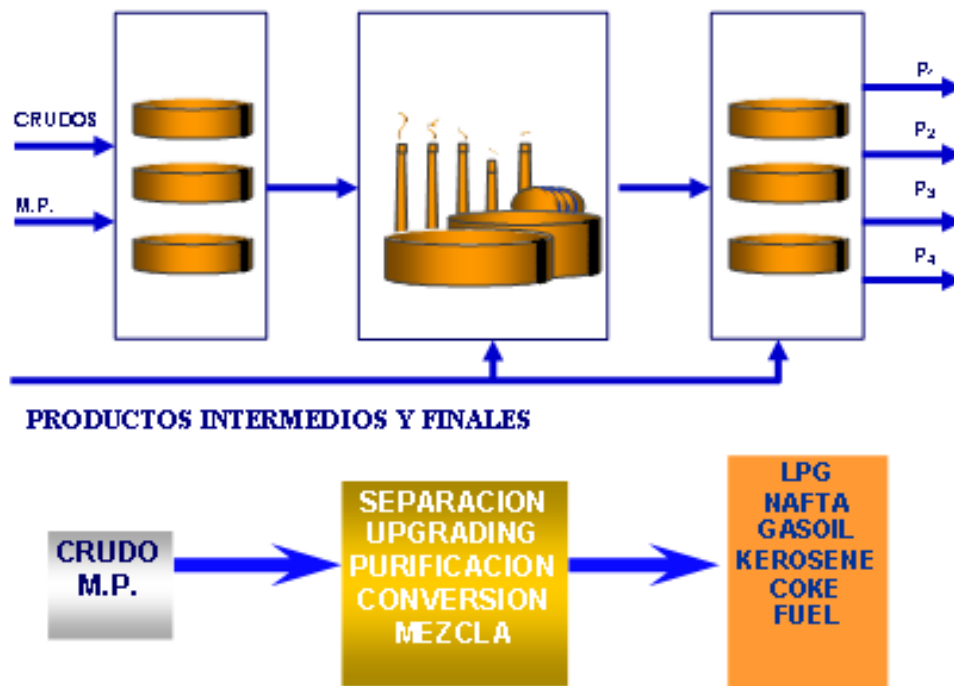
**Todos estos productos, de baja solubilidad, se obtienen en el orden indicado, de arriba abajo, en las torres de fraccionamiento y posteriormente se completan con los procesos de transformación.**

## Refinación: generalidades

Una refinería es una planta industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante una serie de procesos, se obtienen diversos combustibles fósiles capaces de ser utilizados en motores de combustión: naftas, gas oil, etc.

Además se obtienen diversos productos tales como kerosene, aceites minerales, asfaltos , coke, parafinas, materia prima para procesos petroquímicos, etc.

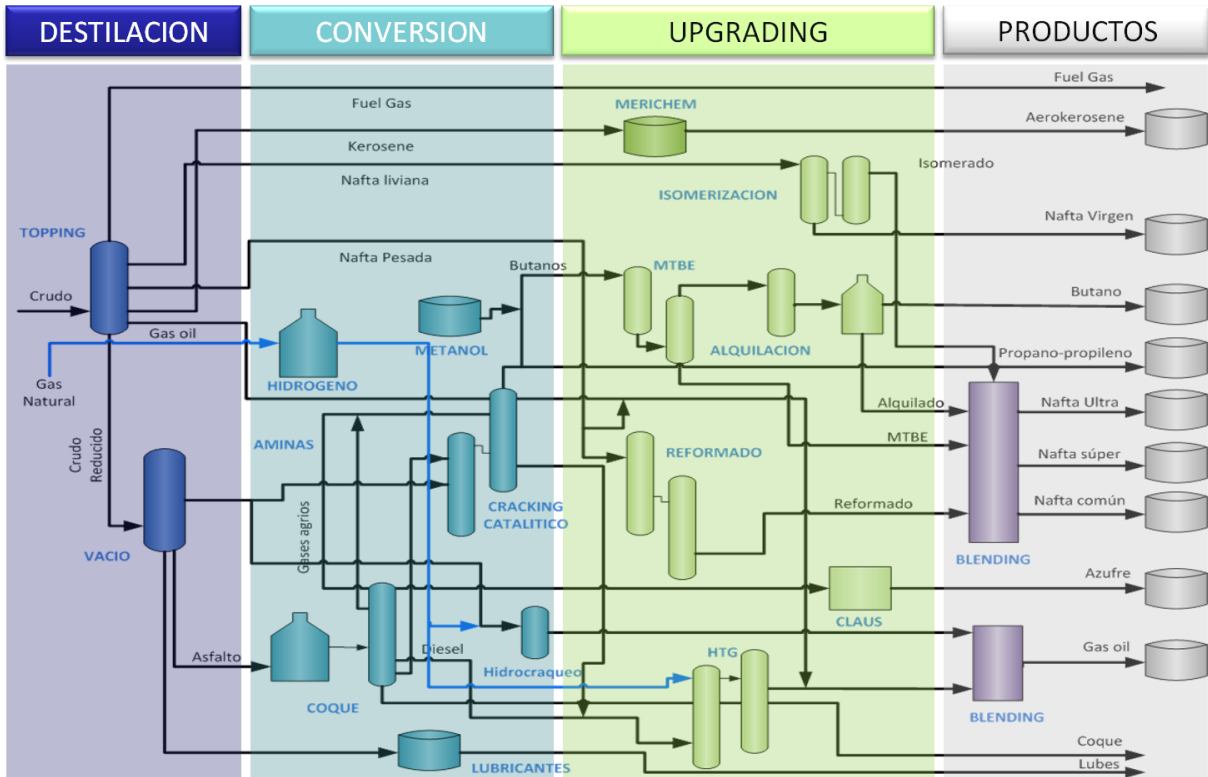
A continuación se muestra un esquema general de una refinería, en la cual ingresa la materia prima (MP) o petróleo crudo, y al aplicar una serie de procesos específicos, se obtienen los distintos tipos de productos (P1...P4).



La diferencia en cantidad y calidad de productos esta dada por la calidad de la carga y la caja negra que identifica a la refinería: los procesos.

# Esquema de Refinación

Un esquema genérico de una refinera de última generacion puede ser el que se detalla a continuacion:



## Procesos de Refinación

El proceso de destilación se basa en la transferencia de masa entre las fases líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos. Permite la separación de componentes en función de sus puntos de ebullición. Para que se produzca el fraccionamiento o separación, es necesario que exista un equilibrio entre las fases líquido y vapor, que es función de la temperatura y presión del sistema. Así los componentes de menor peso molecular se concentran en la fase vapor y los de peso mayor, en el líquido.

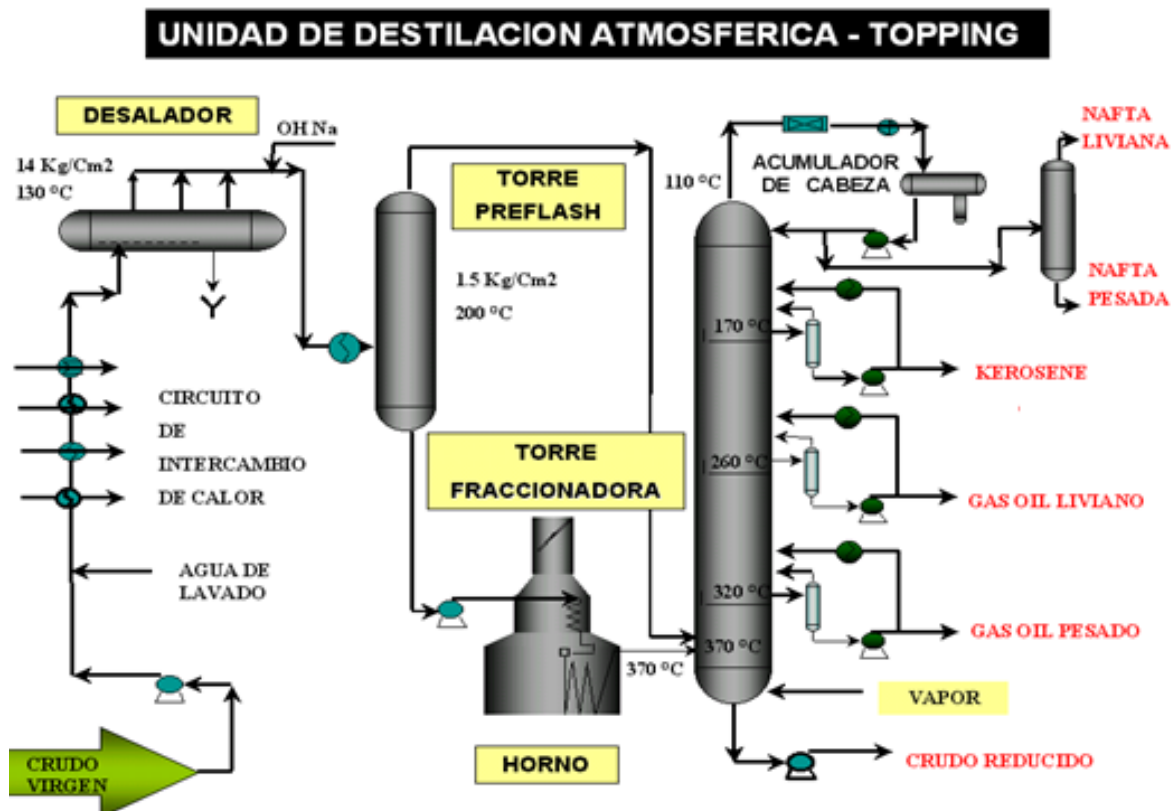
Las columnas se diseñan para que el equilibrio líquido-vapor se obtenga de forma controlada y durante el tiempo necesario para obtener los productos deseados.

El proceso consiste en vaporizar el crudo y luego condensar los hidrocarburos en cortes definidos, modificando la temperatura a lo largo de la columna fraccionadora.

## Destilación Atmosférica: Topping

**La destilación atmosférica, es el primer proceso de una Refinería. Es el proceso que permite la separación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos en función de sus temperaturas de ebullición, aprovechando las diferencias de volatilidades de los mismos.**

En resumen, destilar es separar las diversas fracciones del crudo, sin que se produzca la descomposición térmica de las mismas.



Previo al proceso de separación en sí, el crudo debe ser tratado a fin de ser despojado de sus sales y de los sólidos que pudiera contener.

La vaporización o fase vapor se produce en el horno y zona de carga de la columna fraccionadora. En el horno se transfiere la energía térmica necesaria para producir el cambio de fase, y en la zona de carga se disminuye la presión del sistema, produciéndose el flash de la misma, dando por resultado la vaporización definitiva.

La fase líquida se obtiene mediante reflujos, que son ciclos de hidrocarburos que retornan a la columna después de enfriarse intercambiando calor con fluidos refrigerantes o con carga más fría. Su función es eliminar controladamente la energía cedida en el horno de precalentamiento.

La columna de destilación posee internos con forma de bandejas o platos, donde se produce el contacto entre fases generándose así el equilibrio entre los vapores ascendentes y los líquidos que descienden.

En la unidad de Topping o destilación atmosférica la presión de operación se encuentra en valores cercanos a 1 kg/cm<sup>2</sup>, es decir atmosférica.

Las principales variables operativas son:

- Temperatura de transferencia: es la máxima temperatura a la que se eleva el crudo para vaporizarlo, el rendimiento en destilados depende de esta variable.
- Presión de cabeza: es la presión a la cual se produce la operación. Si bien afecta directamente el equilibrio líquido vapor, generalmente se trabaja a la menor presión posible y por ende no se varía frecuentemente.
- Temperatura de cabeza: es la temperatura en la zona superior de la columna, se controla con el reflujo de cabeza. Este reflujo es la fuente fría que genera la corriente de líquidos que se contactan con los vapores, produciendo los equilibrios líquido vapor.
- Temperatura del corte: es la temperatura a la cual se realiza la extracción de un corte lateral. Se controla con el reflujo de cabeza y los reflujos circulantes. Estos últimos tienen un efecto semejante al del reflujo de cabeza y además precalientan el crudo, recuperando energía.
- Inyección de vapor: el vapor en las fraccionadoras disminuye la presión parcial de los hidrocarburos, estableciendo nuevos equilibrios vapor líquido. De esta manera favorece la vaporización de los componentes más volátiles.

En la columna de Topping se obtienen los siguientes productos, empezando por la parte superior o cabeza de la columna:

- Gas de refinería (Fuel Gas): Es una mezcla de todos los compuestos incondensables (principalmente metano y etano), presentes de forma natural en el crudo que se está procesando. Este combustible se utiliza en refinería, después de endulzarlo (eliminarle los compuestos sulfurados), para quemarlo en los diferentes procesos.
- Gas licuado de petróleo (GLP): Se separan sus diferentes compuestos para su venta individualizada, esencialmente propano y butano.



- Nafta liviana: Se envía como carga a la unidad de isomerización para mejorar su RON y MON (octanaje) y formar parte de las corrientes de naftas automotores, que se formulan en la sección de mezclado: "blending".
- Nafta pesada: Se envía como carga a la unidad de reformado catalítico, para mejorar su RON y MON y formar parte de las corrientes de gasolinas automotores.
- Kerosene: Producto que una vez endulzado, es la base de la producción de Aero Jet, combustible para las turbinas de los aviones.
- Gas Oil Liviano: Se envía a unidades de desulfuración, para eliminar los compuestos de azufre e incorporarlo a la mezcla de formulación de combustibles diesel automotores.
- Gas Oil Pesado: Se utiliza como alimentación en las unidades de cracking catalítico. Puede enviarse a Unidades de Isomax, en las que es convertido en Gas Oil y JP.
- Residuo Atmosférico (Fondo de Topping o crudo reducido): Es la fracción más pesada del crudo, por lo que se la denomina también crudo reducido. Se utiliza como alimentación a la unidad de destilación al vacío y como parte de la carga a las unidades de cracking catalítico.

Los rendimientos típicos en (% volumen) son:

- Livianos: 1,5- 2.
- Naftas: 15-25.
- GOL: 15-25.
- GOP: 2-5.
- CR: 40-55.

## Destilación al Vacío

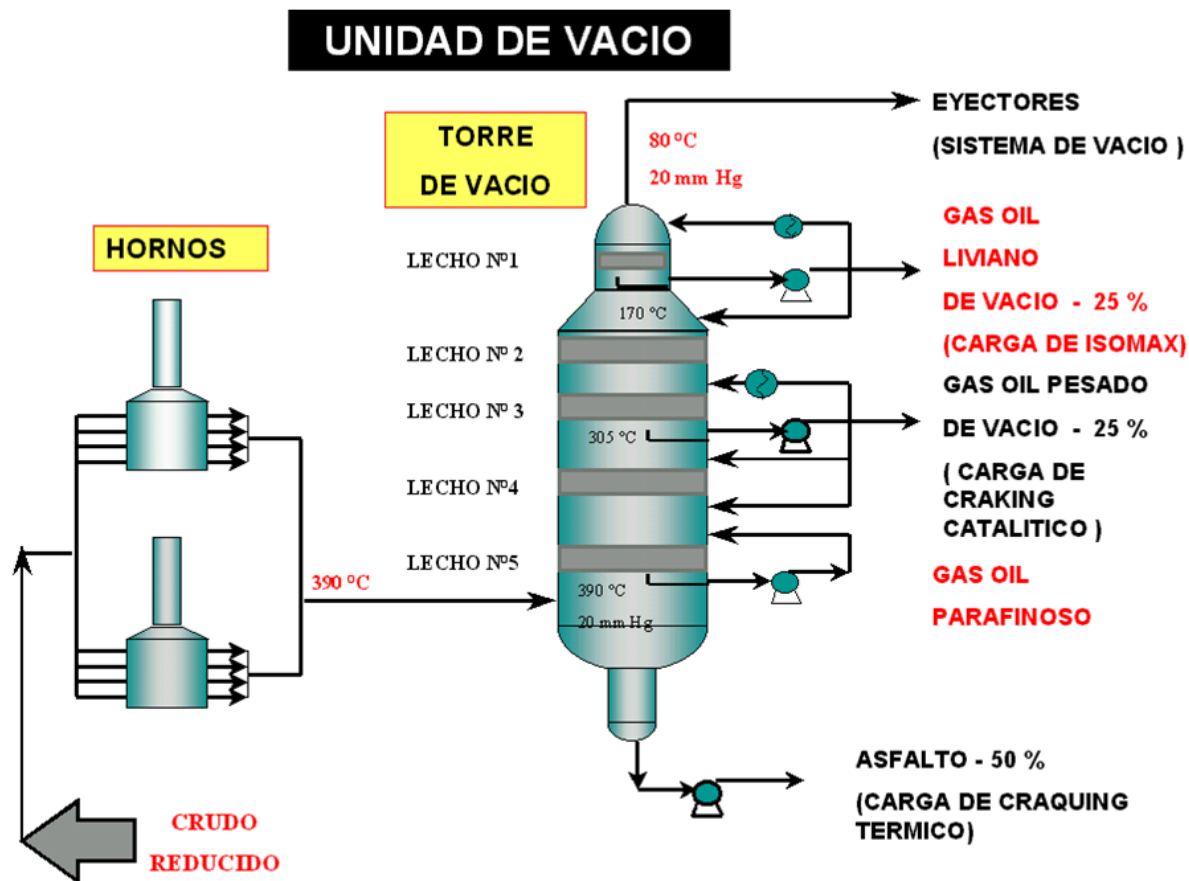
**La Unidad de Destilación a Vacío tiene por objetivo la destilación de las fracciones de hidrocarburos que no pueden ser destiladas en la etapa atmosférica debido a que las altas temperaturas que se requerirían producirían su descomposición térmica. Es la operación complementaria a la destilación atmosférica.**

Para lograrlo se baja la presión de trabajo hasta alcanzar presiones absolutas de unos pocos mm Hg en la zona de carga de la columna de destilación. El Vacío es obtenido mediante eyectores de vapor.

El residuo atmosférico o crudo reducido procedente del fondo de la columna de destilación atmosférica, se bombea a la unidad de destilación a vacío. Se calienta generalmente en un horno a una temperatura cercana a los 400°C y se introduce en la columna de destilación.

Esta columna opera con una presión absoluta de unos 20mm de Hg en la zona de ingreso del producto a destilar, denominada zona flash, por lo que se vuelve a producir una vaporización de productos por efecto de la disminución de la presión, pudiendo extraerle más productos ligeros sin descomponer térmicamente su estructura molecular.





La torre tiene características particulares, que la diferencian de las fraccionadoras atmosféricas. Los elementos internos para producir en contacto líquido – vapor, son rellenos especiales que permiten incrementar la superficie de contacto, favoreciendo la transferencia de masa.

El diámetro de la columna es variable. La zona de condensación o fraccionamiento presenta el mayor diámetro, para minimizar la caída de presión y mantener el vacío homogéneo en la totalidad de la torre. La zona de cabeza es de menor diámetro, ya que el caudal de vapores allí es muy bajo debido a que los cortes se obtienen lateralmente. El fondo de la torre presenta el menor diámetro, para minimizar el tiempo de residencia del asfalto y evitar la descomposición térmica y formación de carbón en la columna.

En la unidad de vacío se obtienen los siguientes productos:

- Gas Oil Liviano de vacío (GOL).
- Gas Oil Pesado de vacío (GOP).
- Gas Oil parafinoso.
- Asfalto.

Los dos primeros, GOL y GOP, se utilizan como alimentación a la unidad de craqueo catalítico.

El GOL parafinoso se utiliza como reciclo al horno o como carga a la Unidad de Coque.

El producto del fondo, residuo de vacío o asfalto, se utiliza principalmente para alimentar a unidades de craqueo térmico, donde se vuelven a producir productos ligeros. Dependiendo de la naturaleza del crudo, el residuo de vacío puede ser materia prima para producir asfaltos o para obtener Fuel Oil.

Las variables operativas son:

- Temperatura y Presión de zona flash: se varían generalmente para cumplir con la especificación de gravedad del residuo de vacío.
- Inyección vapor: modifica la temperatura de la zona flash y un incremento excesivo sobrecarga los eyectores.

Los rendimientos típicos (%Vol/Vol) son:

- Incondensables: 2 – 3%
- GOLV: 10 – 15%
- GOPV: 20 – 25%
- Asfalto: 50 – 65%

## Procesos de Conversión

Los procesos de conversión se basan en la ruptura de hidrocarburos de cadena larga (alto peso molecular) de bajo valor comercial en favor de producir hidrocarburos de cadenas más cortas con mayor valor comercial y productos intermedios que servirán, luego de ser tratados en las Unidades de Upgrading, para conformar productos livianos (naftas y gas oil)

### Cracking térmico retardado

**La Unidad de Coque es un proceso que tiene por objeto la ruptura (cracking) de cadenas de hidrocarburos de alto peso molecular, mediante la acción combinada de alta temperatura y tiempo de residencia.**

Las reacciones que se producen pueden dividirse en dos tipos:

- Primarias: de craqueo de cadenas de hidrocarburos.
- Secundarias: polimerización y condensación que dan lugar a la formación de coque.

Se dice que este es un proceso semi-continuo. La carga fresca que ingresa a la Unidad, normalmente asfalto de la Unidad de Vacío, es precalentada en un tren de intercambiadores. Luego ingresa a la fraccionadora principal donde se une con los componentes más pesados de la fraccionadora para ser calentado en hornos a muy alta temperatura (cerca a los 500°C).

La carga ingresa a una de las cámaras donde al tener tiempo de residencia, y por la alta temperatura con que viene del horno comienzan las reacciones de cracking térmico.

El resultado de estas reacciones son vapores que ascienden por la cámara hasta la fraccionadora principal en la que parte de esos gases condensan para obtenerse gas, nafta liviana, nafta pesada, gas oil liviano y gas oil pesado.

Además, como resultado del cracking térmico, se produce una polimerización de las moléculas más pesadas que da lugar a la formación de carbón.

De ese modo, la cámara se va llenando de un carbón poroso que permite el ingreso de más carga, hasta que la cámara alcanza un nivel de carbón y espuma suficiente para llenarse parcialmente sin que se produzca arrastre de carbonilla a la fraccionadora. Cuando esto ocurre, la carga calentada en el horno se pasa a una segunda cámara que dará lugar a las mismas reacciones que en la primera.

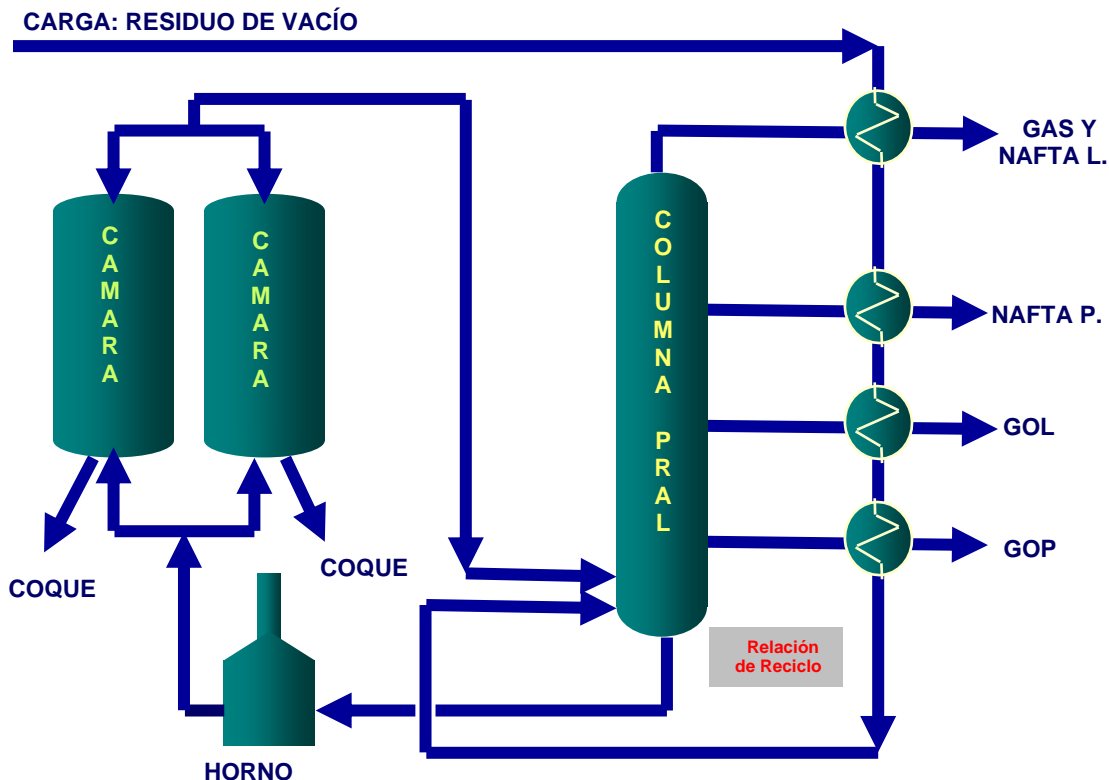
Una vez que la primera cámara dejó de recibir carga fresca, se realiza un barrido con vapor para desalojar el hidrocarburo ocluido en la porosidad del carbón. Posteriormente la cámara es enfriada con agua, y por último, el agua se drena por la parte inferior.

Una vez que la cámara está fría, se procede a remover la tapa superior e inferior de la misma.

Entonces, se procede al perforado de carbón con la ayuda de una máquina herramienta (trépano) que inyecta agua a altísima presión (200 kgf/cm<sup>2</sup>) generando una perforación en el seno del carbón.

Una vez perforada la cámara, o mejor dicho el carbón formado dentro de la cámara, se procede a cambiar la herramienta por una pieza cortadora. Nuevamente con agua a alta presión la herramienta se sube y baja de modo que los cortantes chorros de agua van rompiendo el carbón que cae por el fondo de la cámara.

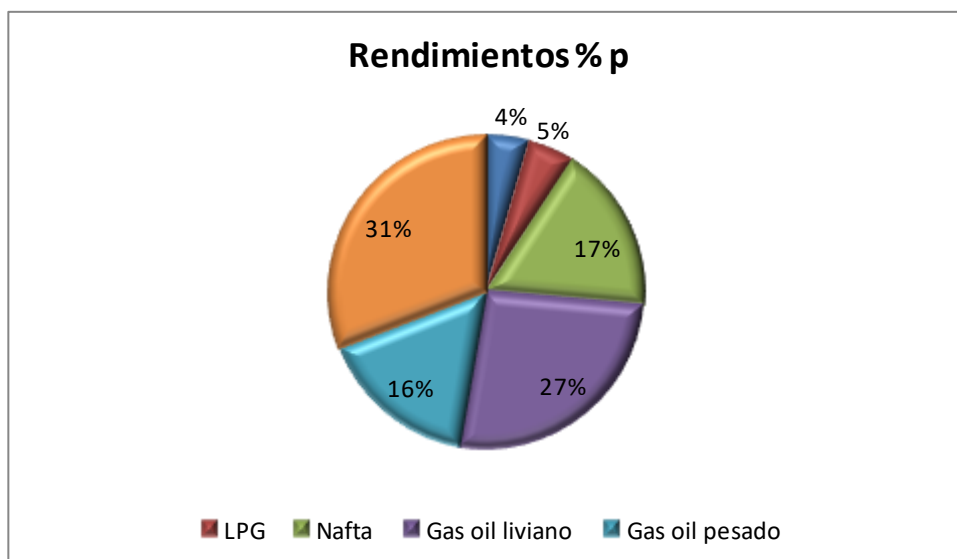
Una vez removido el carbón de la cámara, se procede a tapar nuevamente la cámara (tapa superior e inferior) para luego realizar una prueba de presión que asegure la estanqueidad de la misma. Cumplido esto, se procede a calentar la cámara (1) con los gases que están saliendo de la otra cámara que aún está en servicio (2). Cuando se alcanza la temperatura deseada, se procede al cambio de cámara para dar inicio a un nuevo ciclo.



Las principales variables operativas del proceso son:

- Tiempo de residencia.
- Temperatura de reacción.
- Presión de operación.

Los rendimientos típicos de los productos son los siguientes:



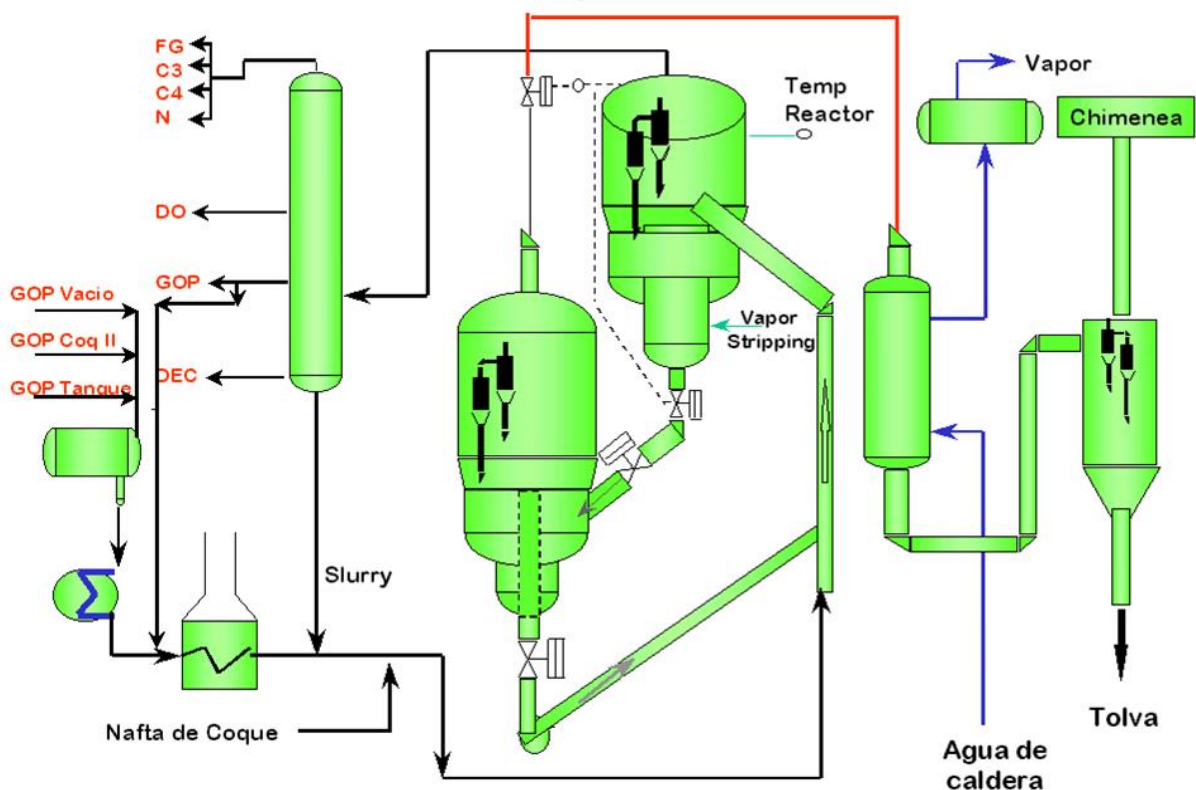
## Craqueo catalítico fluido (FCC)

El proceso de craqueo implica ruptura de hidrocarburos de cadena larga en favor de producir hidrocarburos inferiores. Cuando el proceso además emplea un catalizador, se está en presencia del proceso de cracking catalítico. El catalizador tiene la función de acelerar las reacciones que toman lugar y favorecer aquellas que den como productos, combustibles e insumos petroquímicos de alto valor agregado.

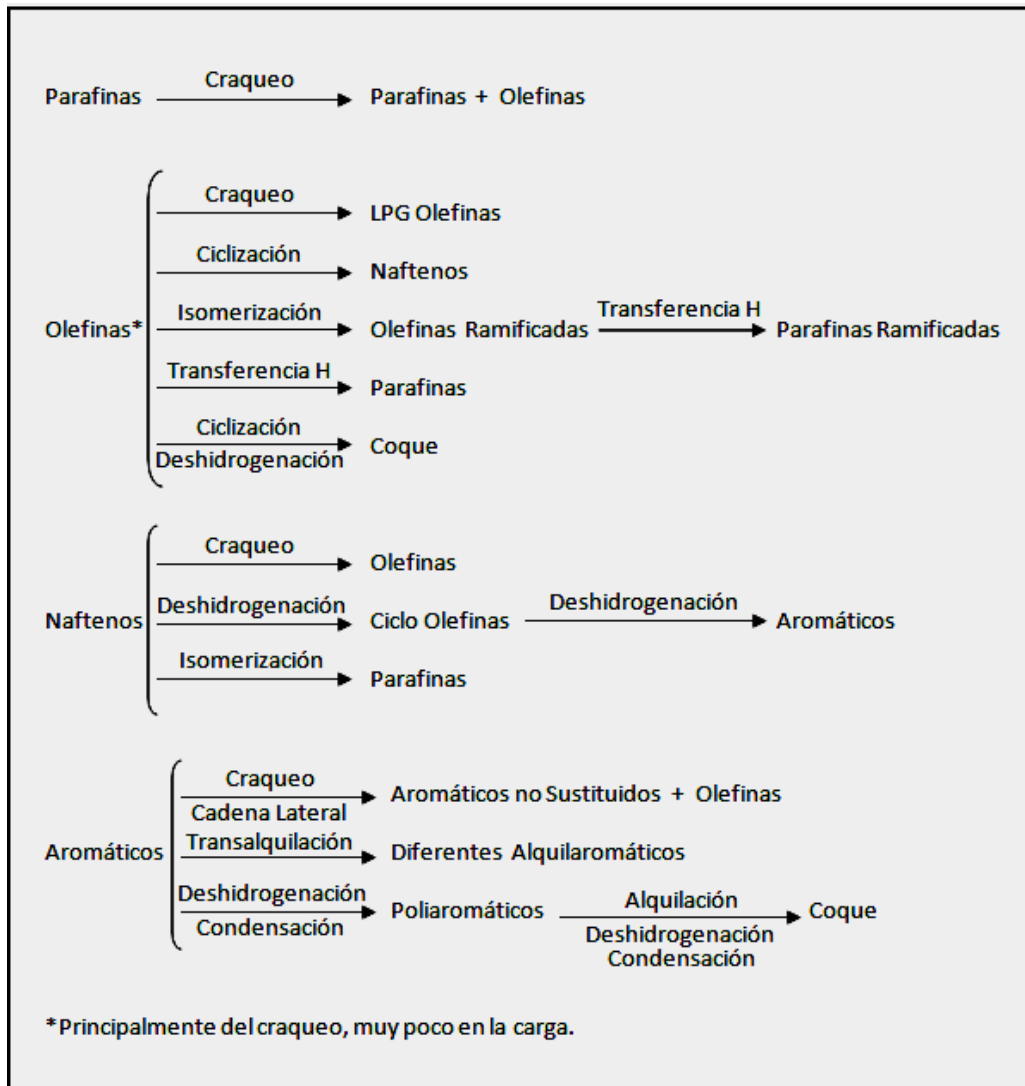
El proceso se desarrolla en forma continua, mediante la circulación del catalizador en contacto directo con la carga.

La combustión del carbón (producto de reacción) depositado sobre la superficie del catalizador es fuente de energía necesaria para el proceso y las reacciones de cracking catalítico que toman lugar.

El proceso de cracking catalítico fluido es el productor de nafta por excelencia y LPG (gas licuado de petróleo), de alto contenido de olefinas de C3 y C4. Estas últimas, materias prima para diferentes procesos petroquímicos.



Las principales reacciones que tienen lugar, se resumen a continuación:



### Balances

- De coque
- De calor
- De presión
- De masa

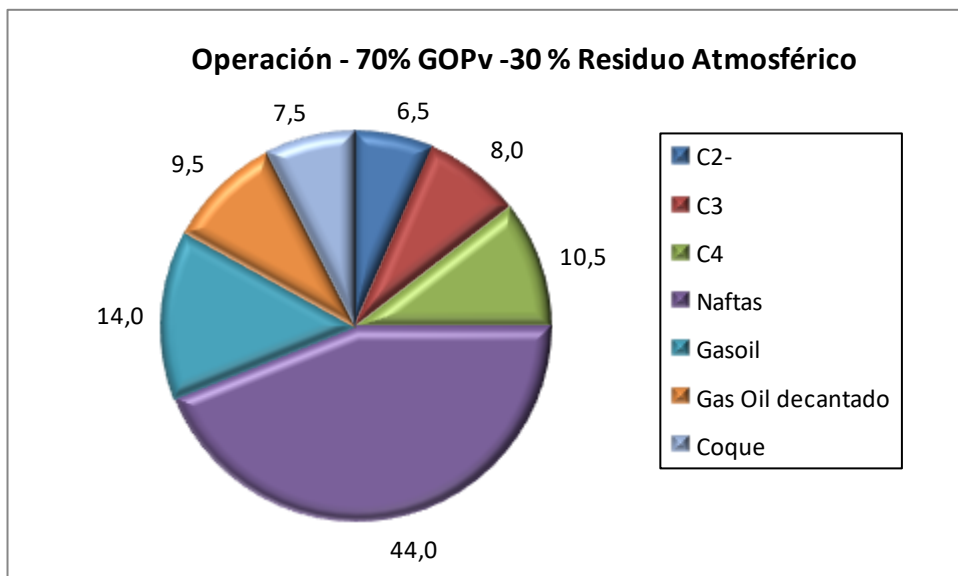
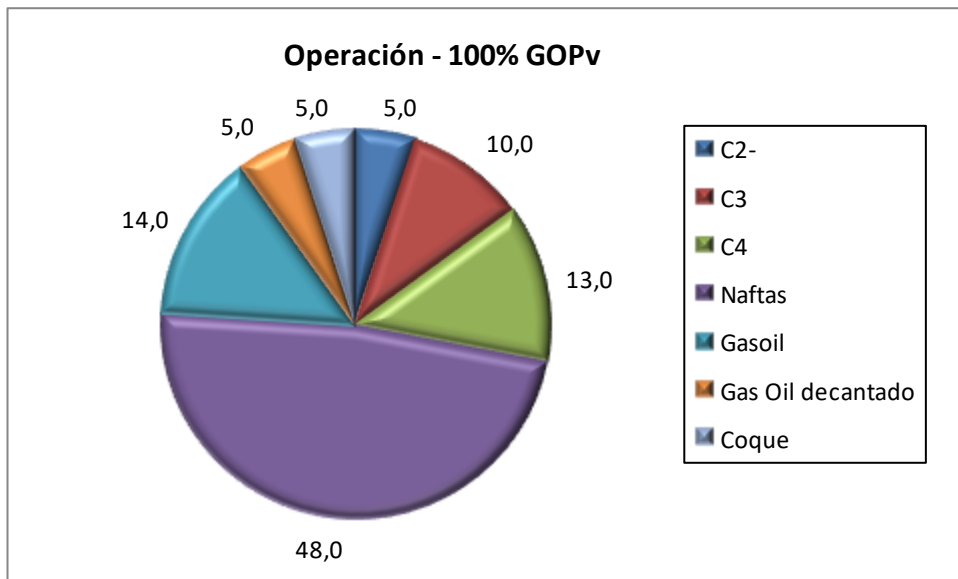
### Variables operativas independientes

- Temperatura de reacción (Rx)
- Temperatura de precalentamiento de carga
- Actividad de catalizador
- Modo de combustión
- Calidad de la carga

### Variables operativas dependientes

- Temperatura de regenerador (Rg)
- Caudal de circulación
- Conversión
- Requerimiento de aire
- Relación C / O (7 – 10)

### Rendimientos típicos (%p)





## Descripción de los balances

### Balance de coque

Relaciona todas las fuentes de generación de coque de la unidad. El coque formado en el proceso responde a la siguiente ecuación:

$$C_t = C_{cat} + C_{carga} + C_{circulación} + C_{contaminante}$$

donde:

$C_t$  = coque total producido.

$C_{cat}$  = coque depositado sobre el catalizador, producido por las reacciones de cracking.

$C_{carga}$  = coque de la carga que se deposita directamente sobre el catalizador.

$C_{circulación}$  = coque rico en hidrógeno proveniente del stripper de la sección de reacción.

$C_{contaminante}$  = coque producido por la presencia de contaminantes metálicos de la carga.

### Balance de calor

Relaciona las variables independientes y dependientes. Este balance está directamente vinculado con el balance de coque, ya que este producto es un aporte a la energía necesaria para que las reacciones tomen lugar.

La principal fuente de calor de la unidad, es la combustión del coque depositado sobre el catalizador agotado, que toma lugar en presencia de aire en la sección de regeneración. Conceptualmente el quemado de coque proveerá el calor necesario para:

- Vaporizar la carga
- Proveer la energía necesaria para las reacciones de craqueo (endotérmicas = consumo de energía)
- Elevar la temperatura del aire de combustión
- Producir la desorción de coque del catalizador agotado
- Compensar las pérdidas de calor del sistema

### Balance de presión

Gobierna la circulación del catalizador, permitiendo la operación de la unidad. En estado estacionario se mantiene un diferencial de presión entre el regenerador y el reactor permitiendo el transporte del catalizador entre ambos recipientes.

La presión en el regenerador, consecuencia de la descarga de los gases producidos en la combustión, se gobierna a través de un controlador diferencial de presión. La presión en el reactor se controla en el acumulador de cabeza de la torre fraccionadora principal.

## Descripción de variables

- *Temperatura de reacción:* temperatura a la cual las reacciones de craqueo catalítico primarias y secundarias tomen lugar.
- *Temperatura de precalentamiento de carga:* temperatura a la que se eleva la alimentación a la unidad, previo a su ingreso al sistema de reacción.
- *Actividad y selectividad del catalizador:* es la capacidad que tiene el catalizador para acelerar las reacciones primarias y secundarias de craqueo, favoreciendo la formación de productos deseados.
- *Modo de combustión:* puede ser total o parcial. Es el grado de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Según sea la modalidad, se ve modificada la cantidad de calor que se libera en el regenerador.
- *Calidad de la carga:* es la composición, naturaleza y contaminantes de la carga, fuertemente responsables de la calidad y distribución de productos.
- *Tiempo de residencia de vapores:* es el tiempo que tardan los vapores de los productos generados en la reacción en recorrer todo el largo del riser.
- *Temperatura de regeneración:* es la temperatura de la fase densa del lecho del catalizador en la sección de regeneración.
- *Conversión:* es la cantidad de carga fresca que se transforma en fuel gas, LPG, nafta y coque.
- *Requerimiento de aire:* es la cantidad de aire necesaria para llevar a cabo la combustión del carbón depositado sobre el catalizador agotado.
- *Relación catalizador/carga:* es la relación entre el caudal de circulación del catalizador (t/h) respecto del caudal de carga, expresada también en t/h.

## Catalizadores

Un catalizador de FCC es un sólido conformado fundamentalmente por una estructura zeolítica (agente activo principal) y una matriz cuya función primaria es el cracking de las moléculas más pesadas.

Se presenta en forma de polvo constituido por micro esferas de 60-70  $\mu\text{m}$  de tamaño promedio.

**Aditivos:** Son productos que complementan las propiedades del catalizador cumpliendo funciones específicas:

- *Promotores de combustión:* A base de metales nobles (Pd o Pt) permiten asegurar una combustión total del CO en CO<sub>2</sub> en la fase densa del regenerador. Se utilizan en bajas concentraciones en el inventario total de la unidad. El Pd además reduce las emisiones de NO<sub>x</sub>.
- *Captadores de SO<sub>x</sub>:* Son óxidos metálicos que permiten fijar el SO<sub>2</sub> en forma de sulfatos sobre el catalizador en el regenerador, transformándose en el riser en H<sub>2</sub>S, el cual posteriormente se recupera en la unidad Claus y no se emite a la atmósfera.

- *Trampas de metales:* Contrarrestan el efecto nocivo de metales tales como níquel y vanadio que ingresan con la carga.
- *Promotores de octano:* permiten mejorar sensiblemente el índice de octano de la nafta, e incrementar los compuestos olefínicos livianos del tipo C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> de alto valor petroquímico.

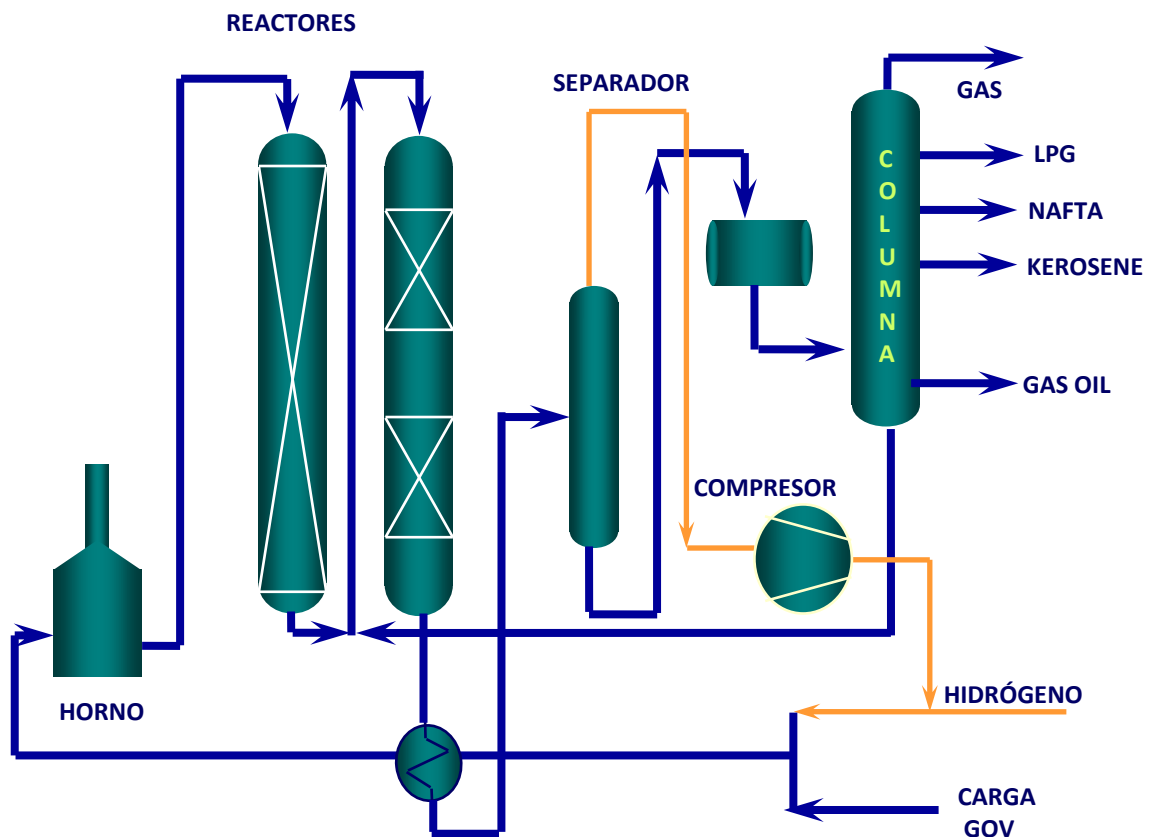
## Hidrocraqueo

**Es un proceso de ruptura molecular, utilizando como reactivo hidrógeno a altas presiones y temperaturas, sobre un catalizador dispuesto en un lecho fijo dentro de un reactor.**

Tiene como objetivo procesar, entre otras cargas, gasoil liviano de vacío produciendo gas residual, propano y butano comercial, nafta, combustibles de aviación (kerosene) y gas oil comercial.

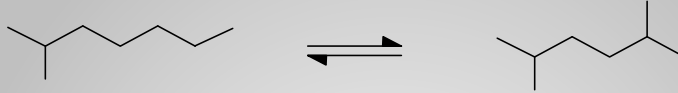
Es un proceso fundamental en la refinería dado que la alta calidad del gasoil que produce, mejora sustancialmente el pool de productos.

En los reactores se logra una fuerte reducción de compuestos de azufre, nitrógeno, oxigenados, olefinas y aromáticos policíclicos presentes en la carga. Se produce además la ruptura de cadenas de alto peso molecular a hidrocarburos de bajo rango de destilación.

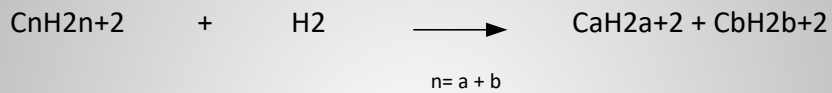


## REACCIONES EN LA UNIDAD DE HIDROCRACKING

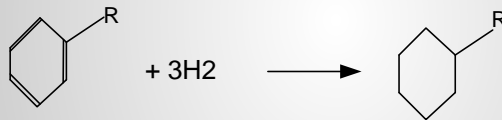
### Isomerización de Parafinas



### Hidrocracking



### Hidrogenación de m-Aromáticos



### Hidrodealquilación



### Hidrodeciclización



## Variables operativas

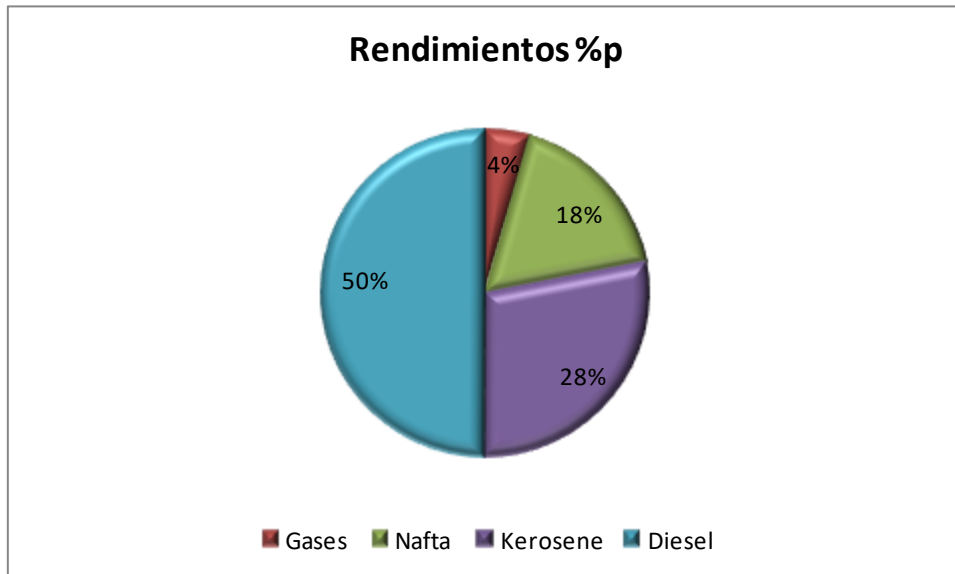
- Velocidad espacial
- Presión parcial de H<sub>2</sub>
- Relación H<sub>2</sub>/HC

## Condiciones operativas

- Presión de reactor: 150 kg/cm<sup>2</sup>g
- Temperatura de reacción: 380 - 430°C
- Relación H<sub>2</sub>/HC: 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- Consumo de H<sub>2</sub>: 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>
- Pureza H<sub>2</sub> make up: 94%vol.

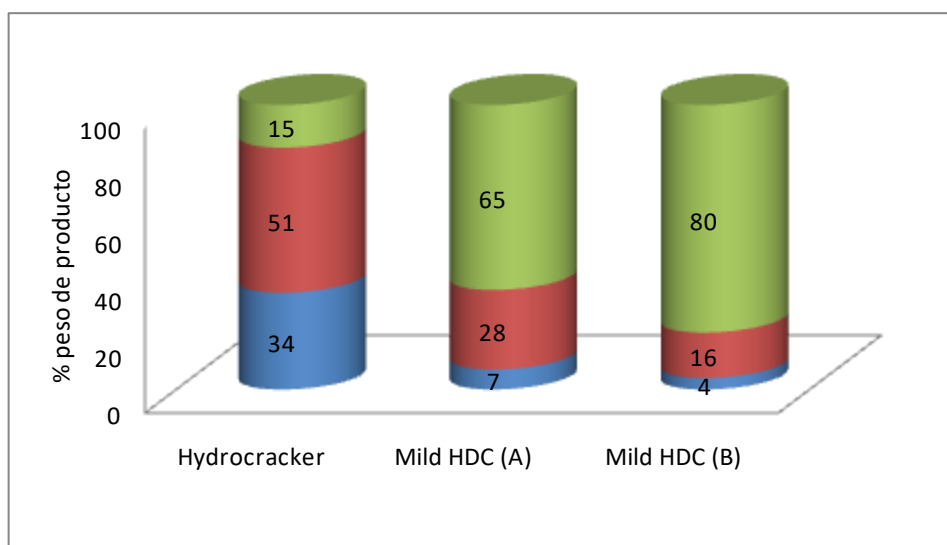
### Rendimientos típicos (%peso)

Los rendimientos típicos de estas unidades se representan en la siguiente figura:



La distribución de productos depende fuertemente de la severidad de la operación del hidrocracking tal como se muestra en la tabla y figura siguientes:

Distribución de productos versus severidad del proceso			
	Hydrocracker	Mild HDC	Mild HDC
		Condición A	Condición B
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	160	100	80
Consumo de H <sub>2</sub> (kg/100 kg carga)	3,2	1,24	0,89
Nafta + LPG (% peso)	34	7	4
Destilados medios (% peso)	51	28	16
Residuo (% peso)	15	65	80



## Procesos de Upgrading

La necesidad de mejorar la calidad de las naftas, respecto a su comportamiento antidetonante: Número de Octano Research (RON) y Número de Octano Motor (MON), en un marco ambientalista, ha generado el empleo de nuevas unidades de procesos orientadas a las transformaciones químicas de las corrientes obtenidas en una refinería convencional.

Surgen así procesos como: Hidrotratamiento, Reforming Catalítico, Isomerización, Alquilación, Derivados oxigenados (MTBE).

Algo similar ocurre ante la demanda creciente, especialmente de combustibles Destilados medios: Gas Oil y Kerosene, lo que marca la necesidad de contar con procesos de Conversión: Craqueo catalítico (FCC), Hidrocraqueo, Coquización retardada y Reformado de Gas natural con vapor.

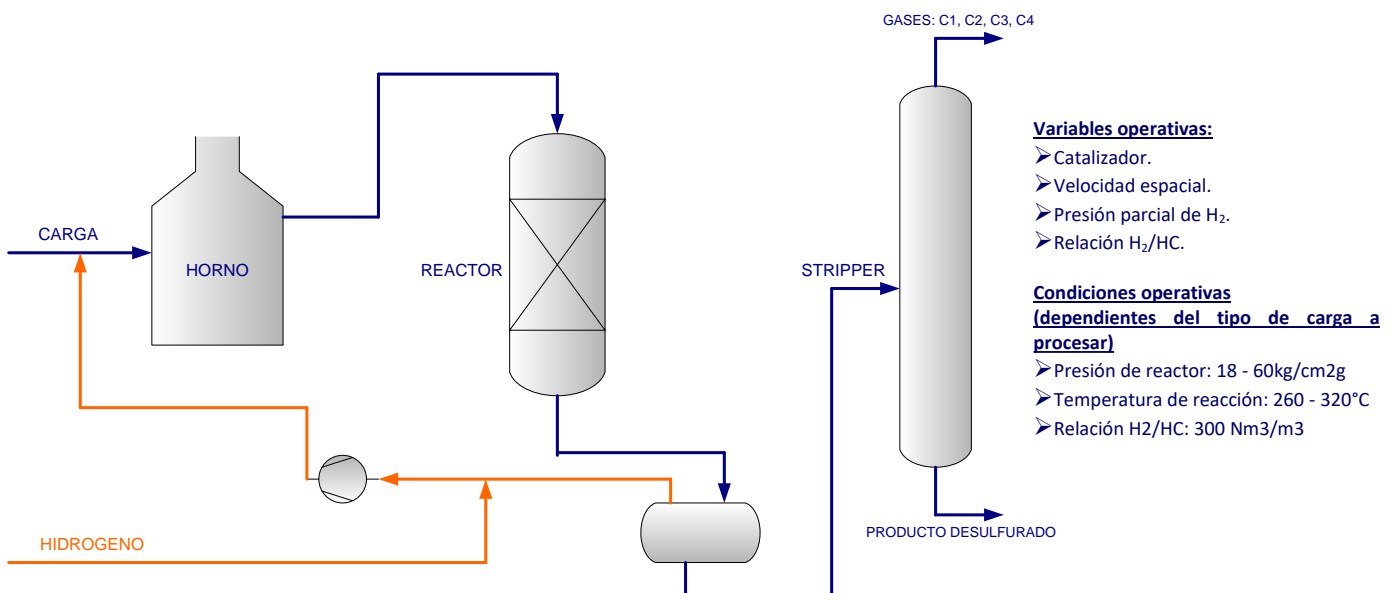
### Hidrotratamiento

Las unidades de hidrotratamiento tienen por objetivos procesar cargas donde se hace reaccionar hidrógeno con compuestos de azufre, nitrógeno y oxigenados transformándolos en sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), amoníaco ( $NH_3$ ) y agua ( $H_2O$ ).

Adicionalmente el hidrógeno reacciona con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos). En general son procesos que permiten acondicionar corrientes que servirán de carga para otras unidades.

Dentro de las posibles cargas se encuentran naftas, kerosenes, gasoil, gasoil de vacío y productos de cracking catalítico o térmico, lubricantes y parafinas.

El esquema del proceso y las reacciones son:

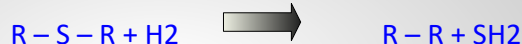


## TIPOS DE REACCIONES

### SATURACIÓN DE OLEFINAS



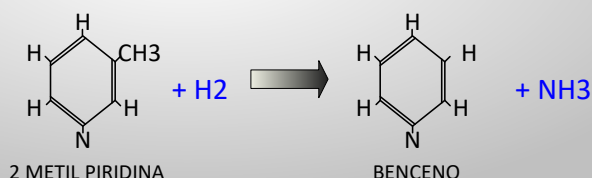
### SULFUROS



### MERCAPTANOS



### NITROGENADOS



## Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que lleva la reacción química deseada a un punto cercano al equilibrio en el menor tiempo posible.

Los catalizadores inducen la transformación rápida de los reactivos sin sufrir cambios o alteraciones de cantidad.

- Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos se conoce como catálisis homogénea. En caso contrario se conoce como catálisis heterogénea, muy común en refino donde la mayor parte de catalizadores son sólidos.
- Los catalizadores de hidrotratamiento están compuestos por un soporte (normalmente  $\gamma$  alúmina de gran área específica) y una fase activa bajo la forma de sulfuro de molibdeno, tungsteno o wolframio, promovido por cobalto o níquel.
- Las fórmulas comúnmente empleadas son las asociaciones CoMo y NiMo, la primera para hidrodesulfuración y la segunda para hidrogenación y denitrificación.
- Los contenidos de metal son del orden de 9-15 % de Mo y 2.5-5 % de Co o Ni.
- Un catalizador de hidrotratamiento se fabrica con los metales en estado óxido y después se activa por sulfuración (in situ o ex situ).
- Para procesos de saturación de aromáticos y diolefinas se utilizan catalizadores de metales nobles (Pd y/o Pt) sobre alúmina.



## Proceso de Reformado Catalítico

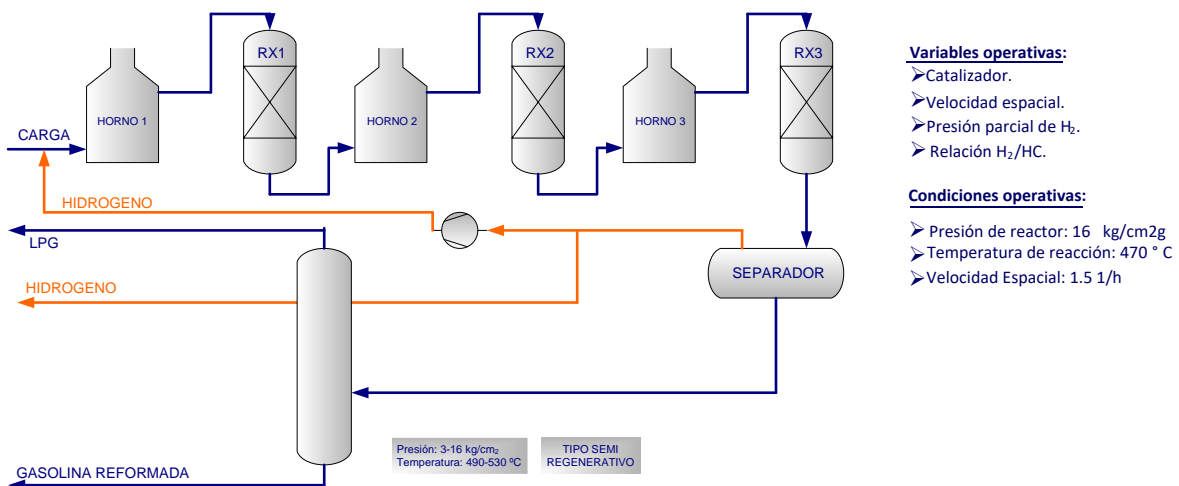
Es un procesos que consiste en procesar nafta de bajo índice de octano para convertirla en nafta reformada de alto octano (RON 98-100), obteniendo además Fuel Gas, LPG e Hidrógeno, utilizando catalizadores de metales nobles (Pt y Re) soportados sobre alúmina.

Estos procesos pueden ser de tipo semi-regenerativos o de regeneración continua de catalizador

La alimentación de nafta es procesada previamente en una unidad de hidrotratamiento para eliminar compuestos de azufre y nitrógeno que actúan como venenos del catalizador desactivándolo.

La carga es mezclada con hidrógeno de reciclo producido en el mismo proceso, se eleva la temperatura en un horno por encima de 470°C para luego ingresar al sistemas de reacción que puede estar compuesto de 3 ó 4 reactores. En el primer reactor de lecho fijo se producen principalmente reacciones que consumen calor (Deshidrogenacion) originando un marcado descenso de temperatura (más de 60 °C). Por ello antes del ingreso a los siguientes reactores la alimentación debe ser nuevamente precalentada.

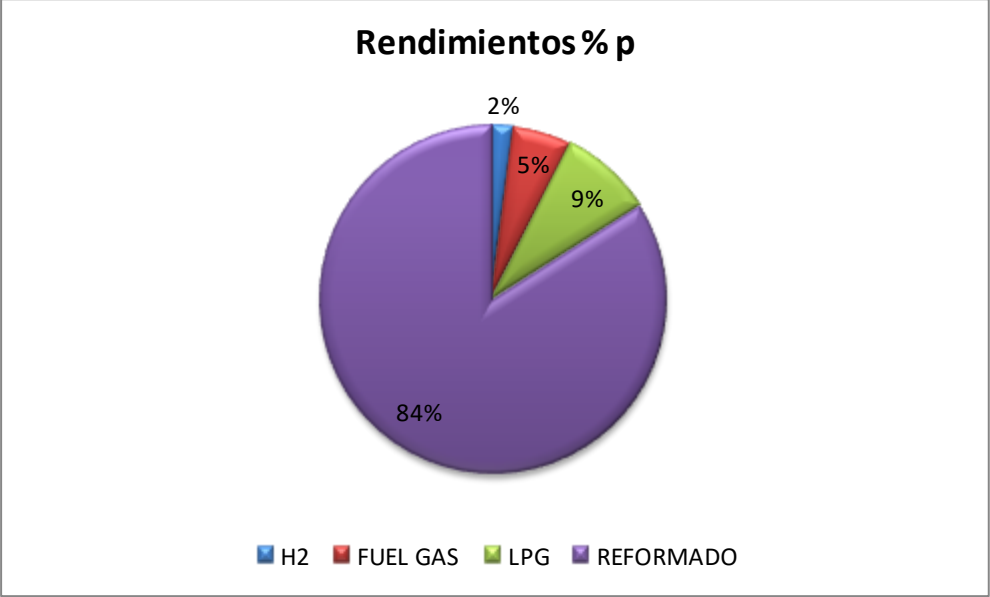
Es importante conocer el PIONA (método cromatográfico que determina la composición de la nafta) y la destilación de la carga.



En la tabla siguiente se adjunta las características de los cortes usados en reformado y del producto.

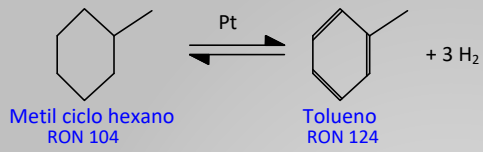
Características de los cortes usados en reformado y del producto		
Compuestos	Alimentación	Nafta Reformada
Parafinas (%p/p)	45-70	20-45
Naftenos (%p/p)	20-40	1-8
Aromáticos (%p/p)	4-14	60-75
Olefinas(%p/p)	0-2	0

Los rendimientos típicos en % peso pueden observarse en el siguiente gráfico:

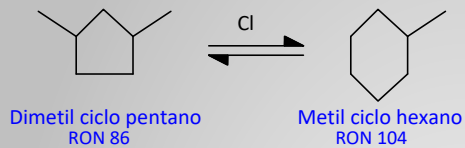


Las reacciones típicas en una unidad de reformado de nafta son:

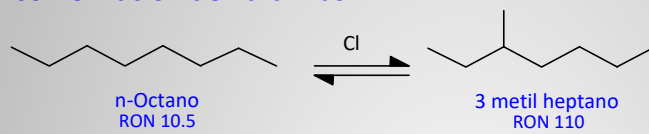
### De-Hidrogenación de Nafténicos



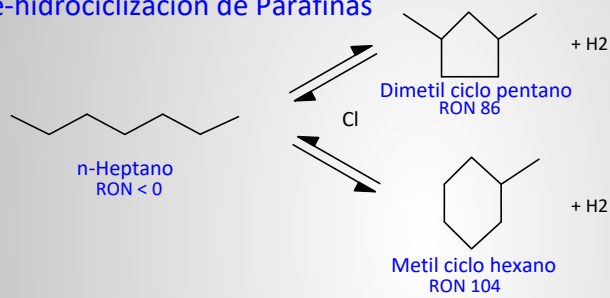
### Isomerización de Nafténicos



### Isomerización de Parafinas



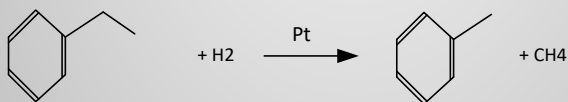
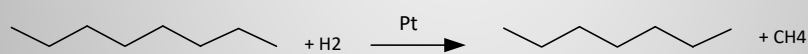
### De-hidrociclización de Parafinas



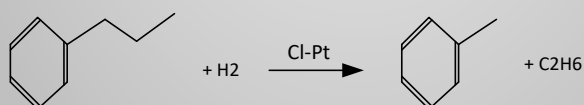
### Hidrocracking



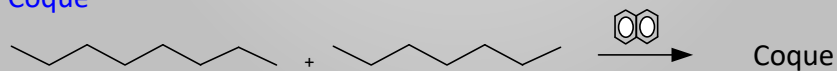
### Demetanización



### De-Alquilación de Aromáticos



### Coque



## Catalizadores

Todos los catalizadores actuales son derivados del platino sobre alúmina clorada introducido en 1949 por UOP.

La cantidad de platino (Pt) varía entre 0.2 y 0.6 % en peso. El Pt debe estar lo más disperso posible sobre la base de alúmina. Los rendimientos obtenidos en nafta reformada y la estabilidad (\*) de los catalizadores son directamente proporcionales al valor de esta dispersión.

A finales de los años 60 se introdujeron los catalizadores bimetálicos. Están constituidos por Pt asociado a otro metal (Iridio, Renio, Estaño o Germanio).

La presencia del segundo metal permite una mayor estabilidad del catalizador permitiendo operar en condiciones más severas resultando en octanajes más elevados con mejores rendimientos y mayor producción de hidrógeno. Este último necesario en los procesos de hidrotratamiento.

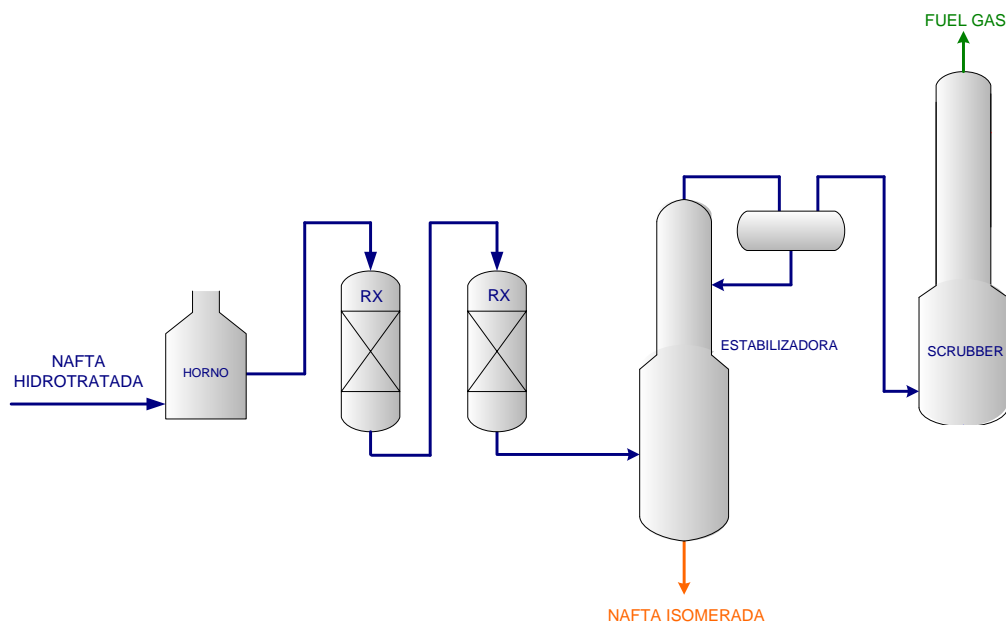
(\*) Estabilidad: tiempo que dura el catalizador en la planta, se expresa en kg de carga procesada / kg de catalizador o en meses.

## Isomerización de naftas livianas

**Es un proceso mediante el cual se transforma la estructura química de los hidrocarburos parafínicos (5 y 6 átomos de carbono de cadena lineal, RON 69), por sus isómeros correspondientes de cadena ramificada. Como resultado se obtiene una nafta denominada isomerado.**

El producto isomerado es una mezcla de pentanos y hexanos con un valor octánico RON 82 y MON 80, obtenido a partir de una nafta de RON 69.

La carga a esta unidad la componen las naftas livianas provenientes de las unidades de topping y Gascon (previamente hidrotratada).





En el proceso de Isomerización, se suelen dar las siguientes reacciones secundarias:

## REACCIONES SECUNDARIAS

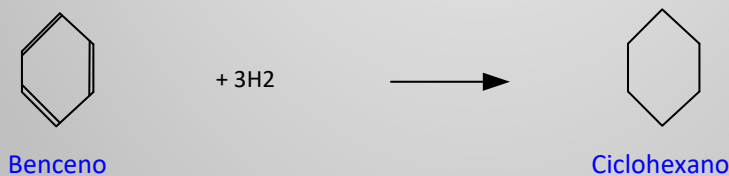
### Rompimiento de Anillos Nafténicos



### Isomerización de Naftenos



### Saturación de Benceno



### Hidrocraqueo



## Catalizadores

El catalizador de Isomerización es del tipo de “doble función”, es decir hidrogenación-isomerización. Estos catalizadores operan a temperaturas por debajo de los  $200^{\circ}C$ , bajo una atmósfera de hidrógeno, en lecho fijo y con presencia de cloruros como promotores de reacción. Constan de un metal noble (platino) disperso sobre un soporte (alúmina) cuyo componente provee la función ácida necesaria. Generalmente requieren una alimentación libre de compuestos oxigenados y de bajo contenido en azufre.

## MTBE (Metil Ter Butil Eter)

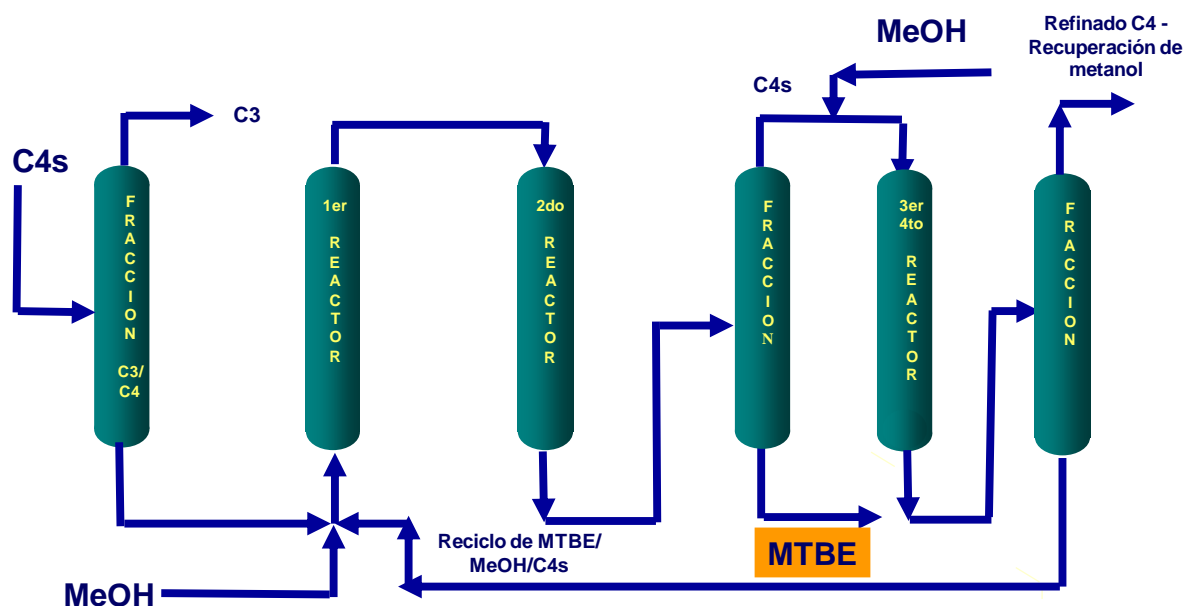
**Es un proceso cuyo objetivo es producir un mejorador de octanos de óptima calidad a partir de la combinación de isobutileno y alcohol metílico (metanol).**

La unidad utiliza como carga, corrientes de butanos de las unidades de cracking catalítico.

El proceso es altamente selectivo hacia el isobutileno contenido en dichas corrientes.

La unidad también usa como carga alcohol metílico (metanol) el cual se combina con el isobutileno.

El diseño contempla una especificación de isobutileno en la carga de 16% a 26%. En dicha carga se limita el contenido de agua y compuestos básicos (NAOH, DEA, acetonitrilo), los cuales son venenos para el catalizador.



Las principales ventajas de la utilización de MTBE en el pool de naftas son, entre otras:

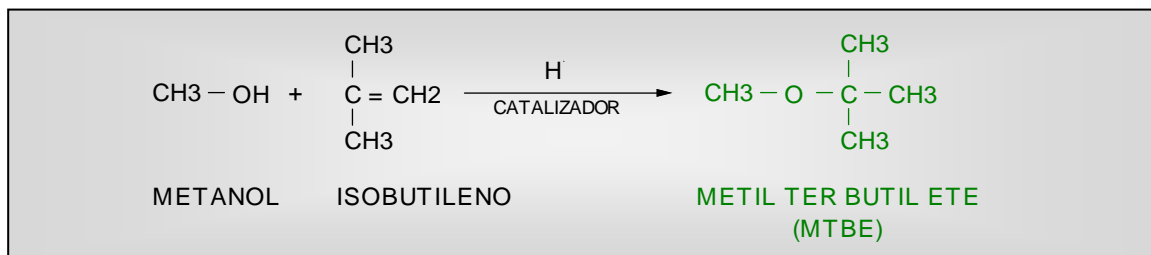
- Reemplaza el plomo tetra-etilo como antidetonante.
- Aporta oxígeno al combustible, asegurando una combustión completa.
- No tiene contaminantes y permite reducir el contenido de compuestos aromáticos.



Algunas características de mezclas de productos oxigenados, pueden observarse en la siguiente tabla:

CARACTERÍSTICAS DE MEZCLAS DE PRODUCTOS OXIGENADOS					
COMPONENTE	PTO. EBULLICION (°C)	PRESIÓN DE VAPOR (psi)	N° OCTANO PROMEDIO (R+M)/2	CONT. OXIGENO (% PESO)	LIM. DE MEZCLA DE O <sub>2</sub> (% PESO)
Metanol	64	60	120	50	-
Etanol	78	18	115	35	3.7
Mezcla MeOH	63 / 92	31	108	35	3.7
Mezcla TBA	181	12	100	21	3.7
<b>MTBE</b>	<b>55</b>	<b>8</b>	<b>110</b>	<b>18</b>	<b>2.7</b>
ETBE	72	4	111	16	2.0
TAME	86	1	106	16	2.0

La principal reacción que tiene lugar es la siguiente:

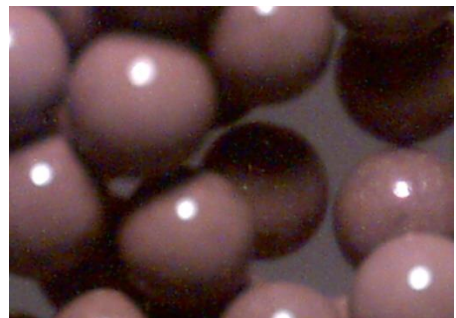
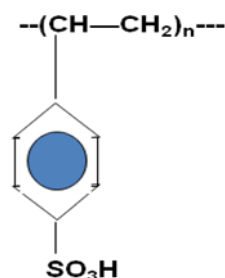


Además de esta reacción, pueden ocurrir distintas reacciones secundarias indeseables ya sea por falta de reactivos limitantes o por excesivas concentraciones de agua o metanol, que inciden sobre la calidad del MTBE o afectan la vida útil del catalizador.

### Catalizadores

Los catalizadores utilizados son resinas sintéticas de intercambio catiónico fuertemente ácidas y de arquitectura esferoidal. Están compuestas por largas cadenas de poliestireno, unidas por medio de encadenamiento con divinilbenceno en forma tridimensional.

Las resinas utilizadas son de intercambio catiónico con ácido sulfónico en forma de protón.



## Variables operativas

Las principales variables operativas del proceso MTBE, se listan a continuación:

- *Temperatura de reacción:* La temperatura de reacción varía en el rango de 40°C (entrada reactor) hasta 76°C (salida reactor), con un delta de reacción de 30°C a 40°C.
- *Velocidad espacial en peso (WHSV):* Esta definida como el cociente entre el la carga al reactor (kg/hora) sobre el volumen de catalizador por su densidad en fase acuosa. Un valor típico es  $1.5 \text{ s}^{-1}$ .
- *Relación molar metanol / isobutileno:* La reacción de metanol con isobutileno es 100 % selectiva hacia MTBE a relaciones molares cercanas a 1:1. La selectividad cae abruptamente a relaciones molares menores por lo que siempre se opera con un leve exceso de metanol sobre isobutileno.
- *Relación reciclo / carga:* Esta relación regula la concentración de isobutileno (15.5%) en la entrada del primer reactor.

Algunas propiedades del producto obtenido se observan en la tabla siguiente:

Propiedades del producto		
Propiedad	Limite	Valor
Pureza	Min	97.0%
C4 Total	Max	0.1%
Metanol	Max	0.5%
Di isobutileno	Max	0.3%
Alcohol Terbutilico	Max	0.5%
Agua	Ensayo	0.05%
Densidad	Min	0.74
Corrosión al Cu		Neg.
PVR	Max	8.5 psi

## Alquilación

**Es un proceso catalítico en el cual se combina una iso-parafina (iso-butano) y una olefina (butileno) para producir un compuesto de mayor peso molecular (mezcla de iso-octanos) llamado alquilado, que se encuentra dentro del rango de destilación de las naftas.**

La Unidad de Alquilación está compuesta por dos secciones:

- 1) HYDRISOM (Hidroisomerización de butenos): Tiene como objetivo la eliminación de compuestos contaminantes para el catalizador de alquilación (ácido fluorhídrico anhidro, HF) y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno para obtener una olefina alquilable.
- 2) HF-ALKYLACIÓN (Reacción de alquilación): Tiene como objetivo la alquilación catalítica de las iso-parafinas y olefinas.

### Descripción del proceso:

La sección de Hydrisom prepara la carga a procesar en la sección de HF-Alquilación. Elimina selectivamente los contaminantes para el catalizador HF de la corriente de butanos, e isomeriza el 1-Buteno a 2-Buteno de manera de obtener un alquilado de un valor octánico con 3 puntos superior de RON.

En la sección de HF-Alquilación se produce la combinación de iso-butano y butenos (1 – buteno y 2-buteno) en presencia del catalizador (HF) para formar 2,2,4-trimetil octano o iso-octano y sus isómeros. Éstos constituyen una nafta 100% isoparafínica de alto valor en RON y MON y baja tensión de vapor.

La corriente de butano que contiene butileno proveniente de la sección de Hydrisom se pone en contacto con el isobutano proveniente de la Unidad de Gascon, el isobutano de la corriente de reciclo y el ácido fluorhídrico circulante de la línea de bajada del settler (stand-pipe).

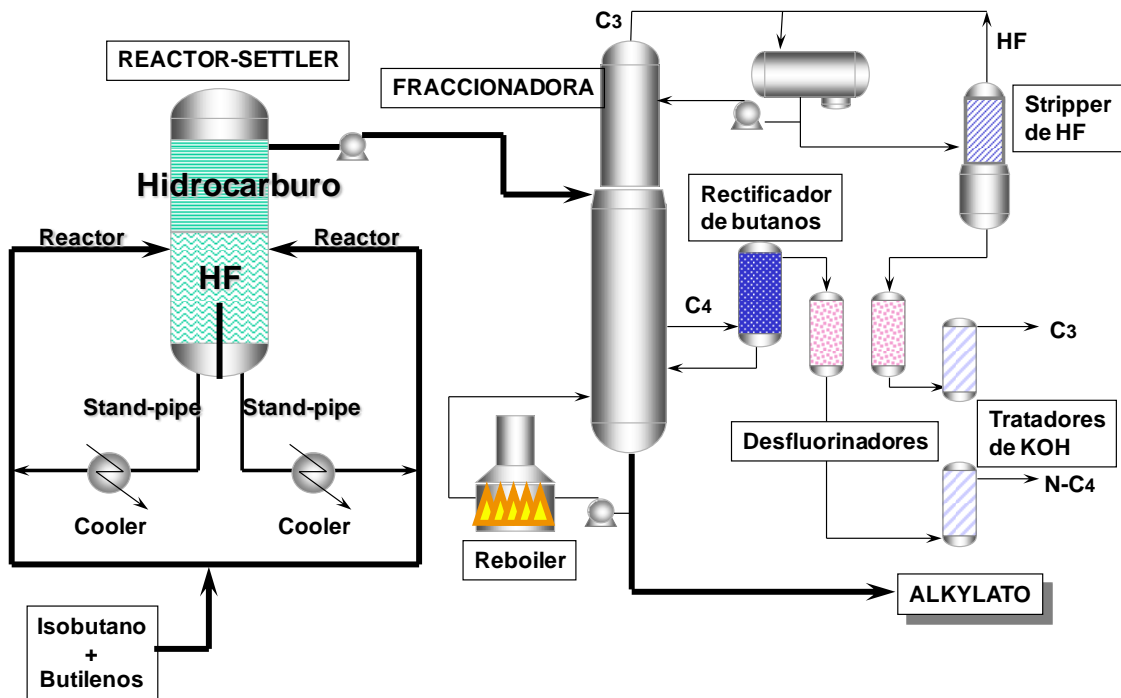
La reacción se produce inmediatamente en los dos reactores o risers y los productos ingresan a un recipiente separador (settler)

En el settler se produce la separación del hidrocarburo y el ácido que, debido a la diferencia de gravedad específica (0,95 vs. 0,88 de la mezcla), es inducido a circular por los stand-pipes hacia la zona de reacción.

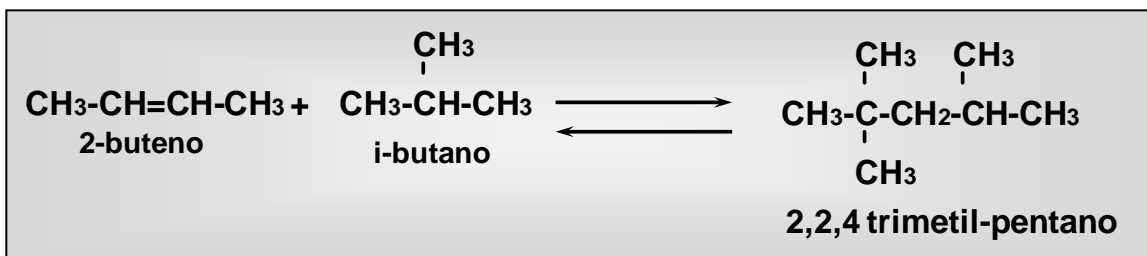
El hidrocarburo separado en la parte superior del settler, compuesto por propano, isobutano, alquilado y HF disuelto; es enviado a una torre fraccionadora de 90 platos para la rectificación de sus componentes.

El propano y el butano son enviados a producción, luego de pasar por dos defluorinadores con alúmina activada y un tratador de hidróxido de potasio para eliminar cualquier traza de ácido que pueda contener la corriente.

El isobutano es recirculado nuevamente a la sección de reacción y el producto final, alquilado, es enviado a tanque de almacenamiento.



La reacción química principal del proceso de alquilación es la siguiente:



### Catalizador

El catalizador es ácido fluorhídrico anhidro (HF), cuyas características son:

- Catalizador líquido.
- Mayor densidad que la mezcla HC-catalizador.
- Bajo punto ebullición.
- Fácilmente regenerable.

### Variables operativas

- *Relación molar isobutano – olefina:* Es necesario un exceso de isobutano de manera de asegurar que las reacciones se lleven a cabo completamente. Un menor contenido de isobutano favorece las reacciones laterales dando como resultado un producto de menor calidad debido a la formación de compuestos pesados.

- *Pureza de ácido:* La baja pureza de ácido desfavorece la separación en el Settler. El defecto de ácido favorece las reacciones laterales, dando como resultado un producto de menor calidad debido a la formación de fluoruros orgánicos solubles en los productos, también limita la remoción de calor. Es deseable un valor mayor a 85%.
- *Temperatura de reacción:* La formación del 2,2,4-trimetil pentano es favorecida por una baja temperatura de reacción. El aumento en la temperatura de reacción favorece la formación de isómeros de menor número octánico que dan como resultado un alquilado de menor calidad. Un valor deseable de temperatura es menor a 40 °C.
- *Presión de operación del reactor:* El valor de presión típico para esta unidad es de 7 kg/cm<sup>2</sup>.

Algunas ventajas en la utilización del Alquilado en el pool de nafta son:

- Alto valor de RON y MON
- Libre de compuestos aromáticos
- Libre de olefinas
- Libre de compuestos de azufre
- Bajo valor de tensión de vapor

Las principales características del producto son:

- Producto: Alquilado
- RON: 96
- MON: 93.8
- Sensibilidad: 2.2 máx.
- Presión de Vapor: 5 a 6 lb/pulg<sup>2</sup>
- Punto de ebullición final: máx. 204 °C

## Reformado de Gas Natural con vapor. Generación de gas de síntesis e hidrógeno

*Es un proceso catalítico que utiliza como materia prima gas natural, principalmente metano, y vapor con el fin de producir gas de síntesis (mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono)*

El reformado de hidrocarburos, especialmente gas natural, es el proceso más importante y económico para producir hidrógeno ( $H_2$ ) y/o mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Se estima que el 76 % del hidrógeno producido mundialmente proviene del reformado de gas natural con vapor.

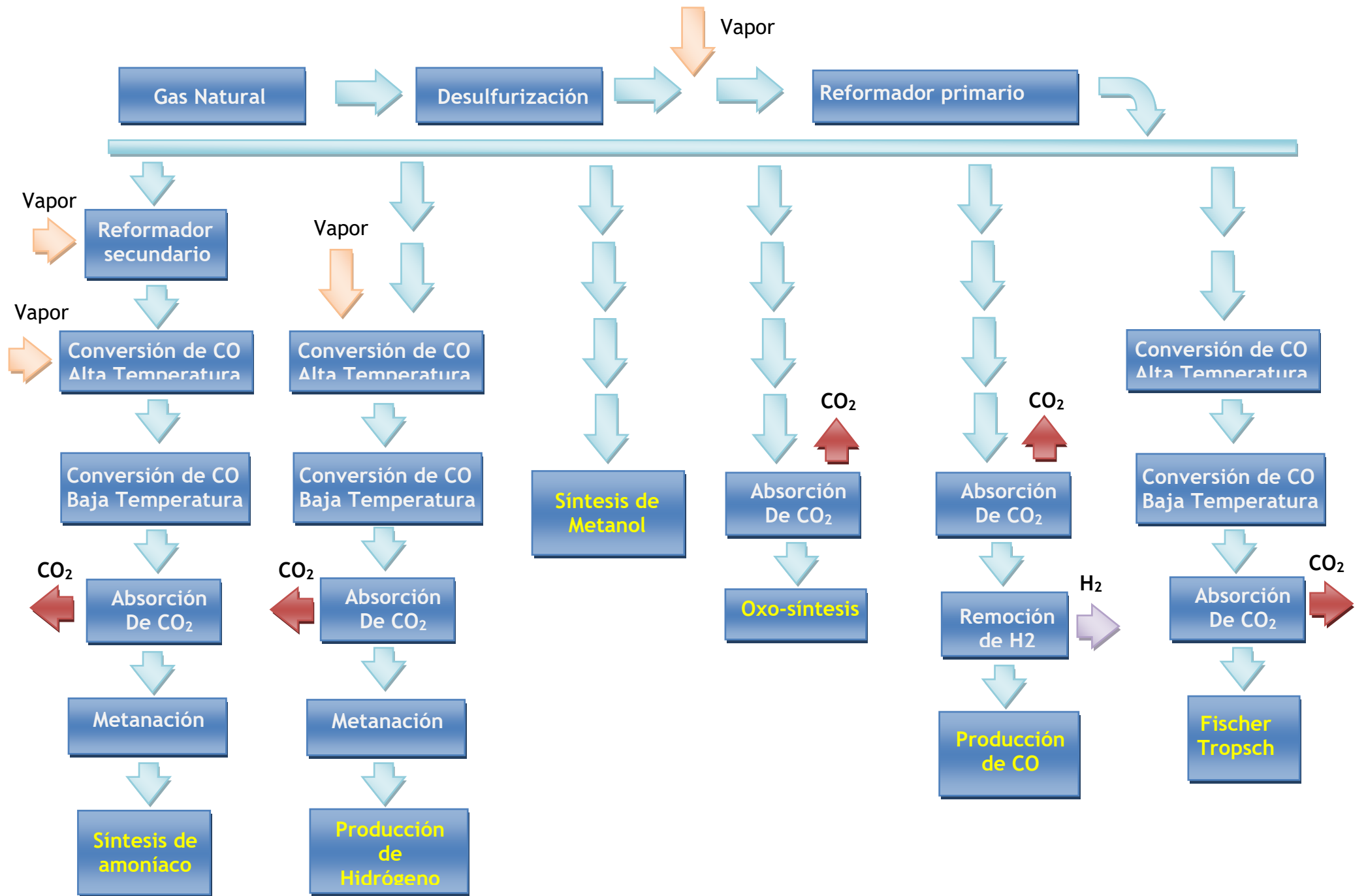
En la industria petroquímica, el reformado de gas natural con vapor se utiliza para la producción de metanol, para la oxo-síntesis y en el proceso Fischer Tropsch.

El metanol se puede usar como fuente de energía, como sustituto de la gasolina o como alimentación para producir gasolina sintética.

En la oxo-síntesis, el oxo-gas (mezclas de CO e  $H_2$ ) se utiliza en la hidroformilación de olefinas para sintetizar aldehídos y alcoholes.

El proceso de Fischer Tropsch produce hidrocarburos a partir del gas de síntesis que se obtiene por reformado con vapor u oxidación parcial de carbón.

En la figura siguiente se muestra un diagrama de bloques para las distintas aplicaciones del reformado de metano con vapor, indicando las unidades esenciales de cada proceso.



## Gas de síntesis

**La tecnología más aplicada para producir gas de síntesis es el reformado catalítico de gas natural con vapor de agua.**

Una planta típica consiste de dos secciones principales:

**Sección de preparación de la alimentación.** El objetivo es eliminar compuestos de azufre contenidos en el gas natural, los cuales son venenos para el catalizador de reformado.

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos de azufre se requiere un reactor de hidrotratamiento si los mismos son de origen orgánico. En este reactor se transforman a sulfuro de hidrógeno. La temperatura de reacción es de aproximadamente 400°C y el catalizador utilizado está formado por óxido de cobalto o níquel y óxido de molibdeno sobre un soporte de alúmina.

Si el gas natural contiene solo sulfuro de hidrógeno se utilizan reactores de absorción cuyo absorbente sólido es generalmente OZn. Este absorbente retiene el sulfuro de hidrógeno contenido en el gas natural así como el generado en el reactor de hidrotratamiento.

**Reformado catalítico:** Una vez purificado el gas natural, se mezcla con vapor e ingresa al reformador catalítico. En esta etapa, el gas natural se convierte en una mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Esto ocurre a través de las siguientes reacciones químicas principales:

Reformado de metano con vapor:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$

Desplazamiento de gas de agua:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

La reacción global del sistema es endotérmica lo cual significa que requiere calor externo para que se lleve a cabo. Las condiciones de operación típicas son:

Condiciones de operación típicas de los reformadores	
Temperatura de entrada, °C	400-600
Presión de entrada, atm	20-40
Relación vapor/carbono	2.5-4
Temperatura de salida, °C	750-850
Metano a la salida, %mol	3-10

El reactor de reformado es básicamente un horno que contiene en su interior tubos dispuestos de manera vertical y en paralelo (con el catalizador en su interior) cuyo número oscila dependiendo del tipo de reformador entre 200 y 1000 tubos.

El catalizador utilizado contiene níquel activo soportado en  $\alpha$ -alúmina y se presenta en diferentes formas como anillos raschig, pellets cilíndricos con 4 agujeros internos, tableta con 7 agujeros internos o partículas con forma de rueda de carreta.

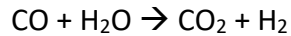


## Hidrógeno

*El hidrógeno contenido en el gas de síntesis se obtiene en estado puro tratando la corriente de salida del reformador.*

Las etapas necesarias son las siguientes:

**Convertidores de CO:** La finalidad de esta etapa es convertir el CO del gas de síntesis en CO<sub>2</sub>. La reacción química es la siguiente:



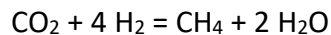
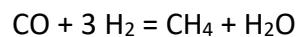
La reacción se lleva a cabo en dos reactores en serie, uno a alta temperatura (350-500°C) y el otro a baja temperatura (200-250°C).

El de alta temperatura utiliza un catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el de baja temperatura uno de óxido de cobre/óxido de cinc/alúmina (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

El efluente de los convertidores pasa a una segunda etapa.

**Eliminación de CO<sub>2</sub>:** En esta etapa todo el CO<sub>2</sub> presente en el gas se reduce a un nivel de 0.1% o menor. Su eliminación se lleva a cabo por absorción química con CO<sub>3</sub>K<sub>2</sub>, MEA (Metiletanolamina) o MDEA (metildietanolamina).

**Metanación:** Esta es la etapa final de preparación de hidrógeno puro y consiste en eliminar los óxidos de carbono remanentes transformándolos a metano. Las reacciones de metanación son:



Estas reacciones se llevan a cabo a una temperatura de entrada de 300- 350 °C y son fuertemente exotérmicas (desprenden calor).

**Etapas final:** el gas que sale del metanador es enfriado para recuperar calor y condensar el agua de la mezcla. Por último se lo comprime y de esta manera estará disponible para su utilización en unidades de proceso.