

INDICE GENERAL

TOMO I

	Indice	
	Prefacio	
1.	El Petróleo	5
1.1.	Introducción	5
1.2.	origen del petróleo	5
1.3.	Composición del petróleo	6
1.4.	Físico química del petróleo. Sistemas multicomponentes	9
1.5.	Métodos de ensayo. Densidad	12
1.5.1	Destilación de laboratorio	15
1.5.2.	Evaluación de las existencias de petróleo	25
1.5.3.	Factor de caracterización	30
2.	Refinación del petróleo	32
2.1.	Tratamiento de impurezas oleofóbicas	33
2.2.	Operaciones de refinación, "Topping" y Vacío	36
2.3.	Procesos de refinación. Cinética de las reacciones	42
2.3.1	Elementos de termodinámica aplicada	46
2.3.2	Procesos pirolíticos	55
2.3.3.	Procesos catalíticos	68
2.3.3.1	Estructura atómica y molecular	69
2.3.3.2	Mecanismo de la catálisis, catalizadores ácidos	75
2.3.3.3	El craqueo catalítico a lecho fluido	80
2.3.3.4	Reformación catalítica, catalizadores O/R	88
2.3.3.5	Isomerización catalítica	98
2.3.3.6	Hidrogenación e Hidrocraqueo	100
2.3.4.	Reconstrucción de hidrocarburos	103
3.	Aspectos económicos de la refinación.	108
3.1.	Situación legal e impositiva	111
3.2.	Estimación de costos de refinación	114
4.	Adjuntos	120
4.1.	Tablas de conversión de unidades	120
4.2.	Correlaciones propiedades físico químicas	123
4.3.	Estadística, Argentina	124
5.	Bibliografía	127
5.1.	General	127
5.2	Especializada	127

PREFACIO

El presente trabajo no pretende reemplazar los libros clásicos en la enseñanza y aplicación de la físico química del petróleo y sus productos, no obstante considerar que en los últimos años no se ha publicado suficiente bibliografía que combine adecuadamente la teoría y la práctica, sobre los más modernos aspectos en la materia,.

El autor ha intentado lograr que el lector tome un concepto general de la refinación del petróleo, que le permita particularizar un tema con conocimiento del espectro dentro del cual está inmerso.

Intentando facilitar el acceso a las partes importantes de las normas para ensayos, se han agregado Fichas Técnicas de algunas de ellas, indicando la denominación y un resumen simplificado de su contenido.

El convencimiento que considerar al petróleo un sistema multicomponente permite explicar la mayoría de los temas, correlaciones y propiedades de los cortes, ha inducido a dedicar espacio a su desarrollo.

El uso de términos en español e inglés para los mismos asuntos, así como expresiones comunes en la industria o unidades no frecuentes en algunas magnitudes, responde a la motivación de poner al lector en los casos clásicos que se le van a presentar a diario.

La experiencia que el autor ha hecho en YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES, la SECRETARIA DE ENERGIA DE LA NACION y los cursos dictados en la Cátedra de Combustibles y Lubricantes de la ESCUELA SUPERIOR TECNICA DE EJERCITO Gral. MANUEL M SABIO y en la UADE, UNIVERSIDAD ARGENTINA DE LA EMPRESA, juntamente con los cursos preparados para el INSTITUTO ARGENTINO DEL PETROLEO Y DEL GAS, se ha intentado volcar como colaboración al conocimiento y mejor aplicación de los productos del petróleo.

De los defectos, errores y omisiones que se han cometido, se espera recibir de los amables lectores las sugerencias y proposiciones que crean convenientes, tanto en la EST como en IAPG, en la seguridad que se tomarán en cuenta para realizar las necesarias revisiones.

El Autor

1. EL PETROLEO

1.1. INTRODUCCION

"Líquido oleoso, más ligero que el agua, de color oscuro y olor fuerte, que se encuentra nativo en el interior de la tierra y a veces forma grandes manantiales". (Dicc. Encic. Espasa Calpe)

Desde tiempos muy remotos la humanidad conoce y de alguna manera usa el petróleo. Se sabe que las manifestaciones superficiales del petróleo, como los betunes asfálticos, han sido utilizadas como fuente de luz y calor, tanto como para calafatear embarcaciones o momificar cadáveres. No obstante el uso intensivo es relativamente moderno, pudiendo establecerse con claridad distintas épocas, perfectamente características.

Hasta 1859 la utilización del petróleo o del gas solo ocurrió como emprendimientos aislados, sobre aquellas manifestaciones superficiales de los mismos. En 1859 se perfora en Pennsylvania el que se considera el primer pozo de petróleo, por E. L. Drake, comenzando la era conocida como del queroseno, que se extiende hasta 1900. Durante este período el principal uso fue para iluminación.

En el principio del siglo XX irrumpe en la vida del hombre el motor de combustión interna, dando comienzo a la era de la nafta, que si bien se puede considerar que perdura hasta nuestro tiempo, presenta una inflexión en el año 1973, donde la crisis del petróleo hizo reflexionar sobre la necesidad de una utilización más racional de este recurso. Desde entonces comenzó en los países desarrollados el estudio y aplicación de planes de ahorro de energía, con la mira puesta en la necesidad de incrementar la utilización del petróleo como materia prima petroquímica.

Si bien es de esperar varios años de utilización del petróleo como fuente de energía, principalmente en uso automotor, no debemos descartar la realidad que estamos en las fronteras de utilización masiva de otras energías alternativas menos contaminantes y por lo tanto, en el inicio de una nueva era.

1.2. ORIGEN DEL PETROLEO

En términos legales el petróleo ha sido considerado un mineral (aceite de piedra), si bien este encasillamiento no satisface tecnológica ni científicamente. Evidentemente se trata de una mezcla compleja, formada principalmente por hidrocarburos, con contaminantes de distinta composición química que le dan características especiales.

Cuando intentamos elaborar teorías sobre su formación, su origen, debemos armonizar las mismas con hechos observables:

- 1.- Algún mecanismo fisicoquímico llevó a su formación a partir de alguna materia prima.
- 2.- Que algún mecanismo permitió que se concentrara en un reservorio subterráneo, yacimiento.
- 3.- Que esa acumulación ha quedado por siglos a resguardo de pérdidas y destrucción.

Por la procedencia de la materia prima han competido dos grupos de teorías; las inorgánicas y las orgánicas.

Los defensores del origen inorgánico del petróleo se basaron fundamentalmente en la hipótesis de Mendéleiev (1877), quién trabajando sobre algunos carburos metálicos observó la formación de hidrocarburos al agregarles agua.

La principal objeción que mereció la hipótesis de Mendéleiev fue que, por intermedio de carburos, no pueden obtenerse una gran cantidad de hidrocarburos que sin embargo están presentes en el petróleo. No obstante las objeciones que ha merecido, la complejidad del petróleo permite que algún aspecto pueda explicarse por esta hipótesis, con lo cual se piensa que de todas maneras algún papel desempeñó.

Las modernas teorías sobre el origen del petróleo son de carácter orgánico, pero combinan no solo la procedencia de la materia prima, sino las formaciones de cuencas sedimentarias contenedoras y las propiedades migratorias del aceite resultante.

De acuerdo con la teoría del origen orgánico la materia prima la aportaron restos de organismos vegetales y animales, tanto marinos como terrestres. Algunos petróleos se formaron de estos materiales en el mismo lugar en que se encuentran hoy los yacimientos, otros han debido migrar del lugar de origen a alguna trampa.

La conservación del petróleo en acumulaciones comerciales siempre se produce en condiciones subterráneas, estos reservorios o trampas deben ser espacios porales revestidos de agua, en rocas sedimentarias. Como el petróleo y el gas son más livianos que el agua, suben a la parte superior del receptáculo, que deberá ser cóncavo e impermeable, con lo que quedarán "entrampados" entre el techo y el agua.

La forma en que se buscan y evalúan las posibles disponibilidades de petróleo se pueden simplificar como sigue.

- 1.- Estudios geológicos de superficie en busca de zonas aptas para la formación y acumulación (mapas geológicos).
- 2.- Estudios geofísicos sobre la estructura subterránea de las zonas aptas. En general estos métodos utilizan las perturbaciones que las distintas capas de rocas pueden causar a una señal física como la gravedad, el magnetismo u ondas sonoras.
- 3.- Perforar un "pozo de exploración"... Si resulta positivo:
- 4.- Perforar un "pozo de confirmación". Si resulta positivo:
- 5.- Perforar los "pozos de desarrollo".

Al pozo exploratorio positivo se lo denomina descubridor. Los pozos de desarrollo permiten ubicar el yacimiento, pasando a ser el petróleo contenido y no explotado una "Reserva Comprobada".

Las reservas de petróleo deben distinguirse de los denominados "recursos petroleros" de un país. Como recursos se suman a las reservas comprobadas los restos de material petrolífero remanente en yacimientos ya explotados (en espera de técnicas de recuperación secundaria económicas), yacimientos no cubiertos (no desarrollados), yacimientos potenciales no perforados y depósitos de materiales alquitranosos aflorantes.

Las posibilidades de refinación de cada recurso están ligadas a la economía de la operación, considerando los precios alternativos tanto del material involucrado como de la tecnología necesaria para extraerlo y procesarlo según su calidad.

1.3. COMPOSICION DEL PETROLEO

El petróleo crudo se presenta en la naturaleza como un líquido móvil de color amarillento, pudiendo llegar hasta tener el aspecto de un material semisólido de color negro.

En la composición del petróleo entran fundamentalmente hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, estando estos últimos disueltos o suspendidos en los líquidos. Además se encuentran otras sustancias, consideradas impurezas, tales como compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, trazas de metales y sales de sodio, calcio y magnesio.

Como impurezas se define todo aquel material contenido en el petróleo que no esté constituido solo por carbono e hidrógeno. En la actualidad se consideran dos clases de impurezas: oleofóbicas y oleofílicas. Las primeras, insolubles en el cuerpo del petróleo constituido por hidrocarburos, forman una fase separada y deben ser llevadas a límites tolerables antes de proceder al procesamiento del petróleo. Las principales impurezas oleofóbicas son:

IMPUREZAS OLEOFOBICAS	RANGO DE CONTENIDO
Sales	10 - 2000 gr/m ³
Agua	0,1 - 5 Vol. %
Sedimentos	1 - 1000 gr/ m ³

La influencia de las impurezas oleofóbicas en el proceso tiene que ver con la corrosión de los equipos y el ensuciamiento de los mismos, no afectando mayormente la calidad de los productos obtenidos, salvo los no destilados.

En lo que respecta a las impurezas oleofílicas, estas están disueltas en los hidrocarburos y generalmente afectan a los procesos de elaboración, tanto como a los productos obtenidos. Los constituyentes típicos de este grupo son:

IMPUREZAS OLEOFILICAS	RANGO DE CONTENIDO
Compuestos de azufre	0,1 - 5 % en peso como S
Compuestos órgano - metálicos	5 - 400 ppm como el metal
Acidos nafténicos	0,03 - 0,5 % en vol.
Compuestos de nitrógeno	0,05 - 1,5 % en vol.

A diferencia de las oleofóbicas, que son tratadas antes del procesamiento, las impurezas oleofílicas deben tratarse durante el mismo, constituyendo un problema tecnológico que puede resultar de alto costo.

Puede considerarse que un 95 % del petróleo esta constituido por hidrocarburos, o sea sustancias formadas por carbono e hidrógeno. Como es conocido los hidrocarburos han sido clasificados en series, denominadas homólogas. Las tres series de la química orgánica: saturados o parafínicos, no saturados o alifáticos y los aromáticos o bencénicos, se encuentran presentes en el petróleo (Fig.1)

Los saturados o parafínicos, denominados así por su poca reactividad, conforman la mayor parte de los hidrocarburos del petróleo. Dentro de un rango de variación dado por las distintas procedencias, puede decirse que un 50-70 % está constituido por esta serie, correspondiendo la mayor parte a los nafténicos o cicloparafinas (Fig.2).

Es de destacar que a partir del butano se presenta la posibilidad de isómeros, hidrocarburos de igual número de átomos de carbono pero distinta configuración.

A medida que aumenta el peso molecular aumenta rápidamente el número de isómeros posibles, así para el octano se tiene dieciocho hidrocarburos diferentes. Los primeros cuatro hidrocarburos parafínicos son gaseosos en condiciones ambientes de presión y temperatura, los intermedios son líquidos y los más pesados sólidos. Las isoparafinas de igual número de átomos de carbono, en general, tienen punto de ebullición más bajo que las normales.

Los naftenos o cicloparafinas son hidrocarburos saturados, en los cuales los átomos de carbono están unidos formando anillos. Entre los primeros términos se encuentran el cíclopentano y el ciclohexano con sus derivados isoméricos.

Las fracciones de petróleo de mas alto punto de ebullición contiene un elevado porcentaje de hidrocarburos nafténicos, como puede observarse en la Fig.2.

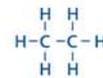
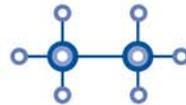
Fig. 1- Los Hidrocarburos

- Hidrógeno
● Carbono

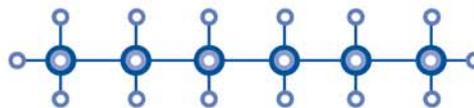
PARAFINICOS LINEALES



C_1H_4 Metano (gas)

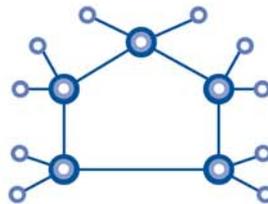


C_2H_6 Etano (gas)



C_6H_{14} Exano (liquido)

NAFTENICOS (CICLOPARAFINAS)



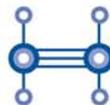
C_5H_{10} Ciclo pentano (liquido)

OLEFINICOS (NO SATURADOS, ALQUENOS)



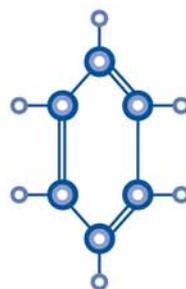
C_2H_4 Etileno, Eteno (gas)

ACETILENICO (NO SATURADOS, ALQUINOS)

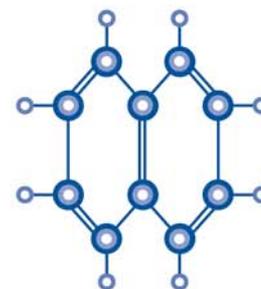


C_2H_2 Acetileno, Etino (gas)

AROMATICOS (BENCENICOS)

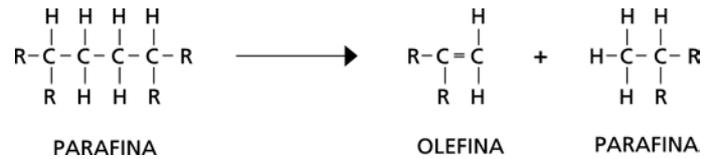


C_6H_6 Benceno

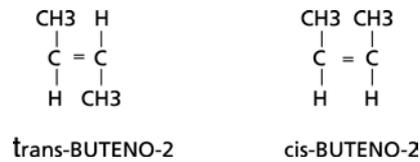


C_{10}H_8 Naftaleno

Los hidrocarburos no saturados, por su reactividad, no suelen encontrarse en los petróleos naturales en cantidades apreciables, pero adquieren gran importancia durante el procesamiento por ser formados en los procesos de refinación. La rotura molecular de una parafina por la alta temperatura (pirólisis), puede producir una molécula no saturada y una saturada, según:



Los no saturados de una doble ligadura se llaman olefinas, de dos, diolefinas. Es de destacar que la reactividad del doble enlace hace poco probable la existencia de poliolefinas superiores en el petróleo y fracciones producto de su refinación. Las posibilidades de isómeros entre las olefinas aumentan por la existencia de la isomería geométrica, según:



La triple ligadura, hidrocarburos acetilénicos, hace aún más improbable la presencia de estos en petróleos y fracciones, por su gran reactividad química.

La tercer serie de hidrocarburos del petróleo la forman los aromáticos, llamados también bencénicos por ser derivados del benceno. Constituyen una familia muy numerosa por la formación de sistemas de anillos condensados, estando presentes en las fracciones más pesadas del petróleo. (Fig.2)

En la Fig.2 se ha llamado a una de las áreas residuo asfáltico, esta zona corresponde a hidrocarburos de muy alto peso molecular, grandes moléculas, cuya estructura no puede encasillarse en una sola serie, formados mayoritariamente por aromáticos altamente condensados.

1.4. FISICOQUIMICA DEL PETROLEO. SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Las propiedades fisicoquímicas de los petróleos varían con su procedencia, incluso si se trata de distintos pozos de un mismo yacimiento. La bibliografía especializada habla de hidrocarburos de más de 80 átomos de carbono presentes en los petróleos que, pensando en la cantidad de isómeros posibles y las series que puede haber involucradas, dan mezclas sumamente complejas.

En la TABLA 1 se muestra el análisis químico elemental (por elemento) de algunos petróleos, incluida la BASE de los mismos, tema que más adelante se verá.

Cuando se habla de petróleo se menciona "mezcla compleja" de hidrocarburos, no obstante, nos parece más apropiado hablar de un "sistema multicomponente", una solución ideal donde los componentes no ejercen influencias fisicoquímicas mutuas y la presión de vapor de cada componente es proporcional a su fracción molar en el líquido. Debemos tener en cuenta que la formación natural de hidrocarburos ha seguido las leyes de la termodinámica y, por lo tanto, la composición no es caprichosa.

Fig. 2- Composición de un petróleo típico por serie de hidrocarburos, de acuerdo a los cortes clásicos de la industria

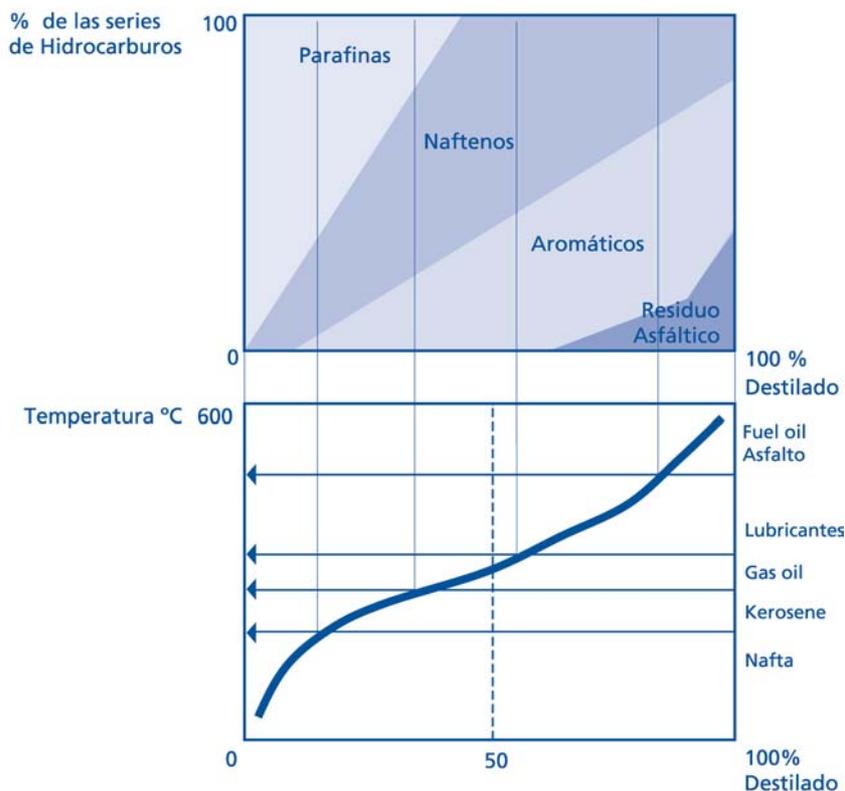


TABLA 1 ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE PETROLEOS

PETROLEO	DENSIDAD 15/15 °C	POR CIENTO DE:					BASE
		C	H	N	O	S	
PENNSYLVANIA	0,862	85,5	14,2				PARAFINICA
CALIFORNIA	0,951	86,4	11,7	1,14	0,60		NAFTENICA
TEXAS	0,910	85,7	11,0	2,61			NAFTENICA
TUIMAZA	0,856	85,5	12,7	0,14	0,15	1,44	
C. RIVADAVIA	0,912	85,7	12,5	0,50	1,0	0,20	NAFTENICA

Tratando al petróleo como un sistema multicomponente de hidrocarburos y dada la propiedad de estos últimos de formar series homólogas, se logra simplificar su tratamiento tecnológico.

En la TABLA 2 se dan algunas constantes físicas de hidrocarburos seleccionados por razones didácticas, con estos datos se ha construido la Fig.3(superior). Puede observarse en la figura que las curvas Densidad - Temperatura de cada serie cumplen con la homología esperada (cambio gradual de propiedades fisicoquímicas con el peso molecular), ubicándose parafínicos, nafténicos y aromáticos en forma escalonada.

Si bien las curvas de la Fig.3 (superior) han sido construidas para hidrocarburos puros, el objetivo es demostrar que se puede utilizar para correlacionar las mismas constantes en sistemas complejos como los multicomponentes. Este tipo de correlaciones permite estudiar las mezclas como si fueran sustancias puras, utilizando análisis de laboratorio simples. Lo importante es determinar que un petróleo o corte del mismo se comporta, tecnológicamente, como un hidrocarburo o como una determinada serie de los mismos.

Estas correlaciones en sistemas complejos son más importantes en la técnica que las determinaciones exactas que puedan hacerse de todos los hidrocarburos presentes, siendo de gran importancia que los ensayos estén normalizados para garantizar que sean reproducibles por distintos técnicos y laboratorios.

TABLA 2 CONSTANTES FISICAS DE HIDROCARBUROS

HIDROCARBURO	DENSIDAD 15/15 °C	PESO MOLECULAR	PUNTO DE EBULL.°C
PARAFINICOS			
Hexano	0,664	86,172	68,7
Octano	0,703	114,224	125,6
Decano	0,730	142,276	174,0
Dodecano	0,749	170,328	216,2
CICLOALCANOS			
Ciclobutano	0,703	56,104	12,9
Ciclohexano	0,778	84,156	80,8
Ciclooctano	0,839	112,208	146,0
AROMATICOS			
Benceno	0,879	78,108	80,1
Naftaleno	0,962	128,164	218,0

La representación de un número suficiente de hidrocarburos puros mejoraría la Fig.3, téngase en cuenta que solo se han graficado unos pocos a modo de demostración, pudiendo sacarse no obstante las siguientes relaciones primarias:

- Los puntos en el plano "densidad - punto de ebullición" de las n-parafinas, nafténicos y aromáticos sin cadena lateral, se ubican sobre tres curvas regulares.
- Las parafinas ramificadas, isoparafinas, cubren una región cercana a la curva de las n-parafinas en el área entre estas últimas y los nafténicos.
- Los alquilbencenos, naciendo en la curva de los aromáticos según el núcleo bencénico que les corresponda, tenderán a correrse hacia la curva de las parafinas a medida que el grupo alquilo crezca. Lo mismo ocurrirá con las alquilocicloparafinas.

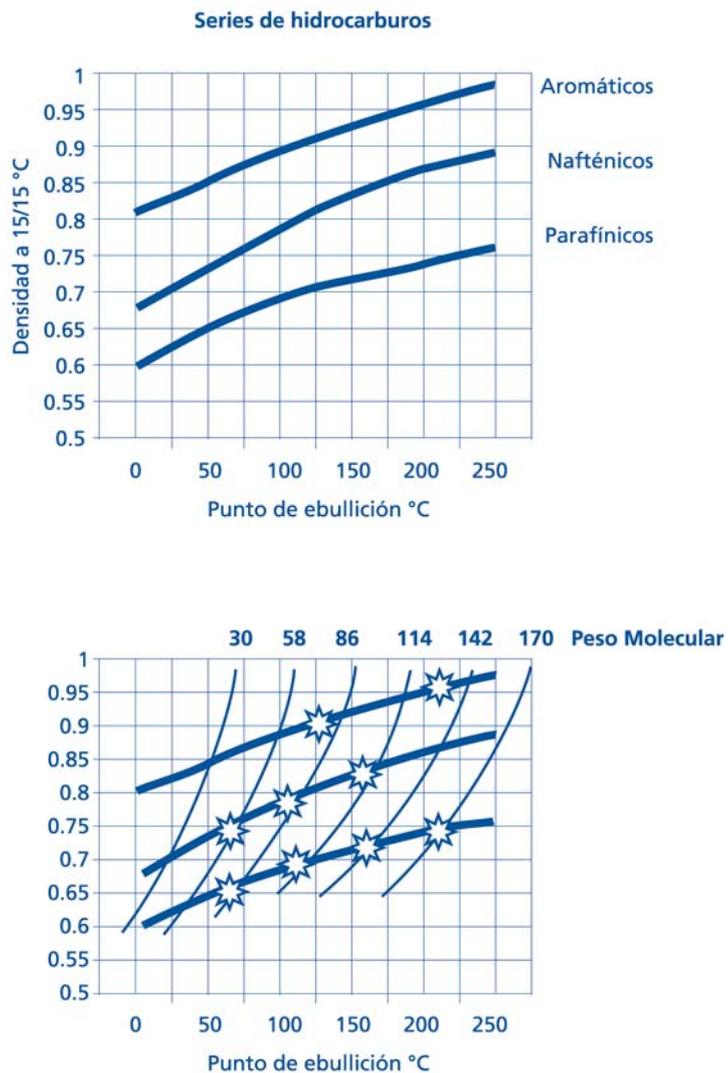
A las curvas densidad - punto de ebullición puede superponerse, por interpolación gráfica, los puntos de los pesos moleculares de los mismos hidrocarburos representados (Fig.3, inferior), se podrá observar que se forma un haz de curvas que cortan a las anterior, que presentan una cierta regularidad. Esta regularidad permite determinar técnicamente el peso molecular, conociendo la densidad y el punto de ebullición de un hidrocarburo real o hipotético desconocido.

Hemos mencionado que entre densidad, punto de ebullición y peso molecular se ha establecido una correlación, que en este caso ha sido gráfica. Se trata de haber determinado una función, del tipo $F(D, T_e; M) = 0$ que vincula a todos los hidrocarburos.

Análogamente es posible correlacionar otras propiedades intensivas (que no dependen de la cantidad de sustancia) como viscosidad, índice de refracción, etc..

Correlaciones como las estudiadas son de gran importancia en la tecnología del petróleo, como luego se verá, por el momento podemos establecer como conclusión que los hidrocarburos solo pueden estar representados por puntos entre las curvas de las parafinas y los aromáticos. Un compuesto cuyas propiedades lo ubican fuera de esa área, no sería un hidrocarburo.

Fig. 3- Propiedades físicas de los Hidrocarburos, correlación Densidad - Punto de Ebullición - Peso Molecular



1.5. METODOS DE ENSAYO. DENSIDAD (Ficha Técnica N°1)

Conocida en términos generales la composición química del petróleo y la propiedad de formar sistemas multicomponentes de los hidrocarburos, podemos ahora estudiar los principales métodos de ensayo aplicados en esta industria.

En la industria del petróleo se habla en forma indistinta de *Densidad o Peso Especifico*, correspondiendo al peso de la unidad de volumen de un producto. La determinación técnica de la densidad se hace por medio de hidrómetros o densímetros calibrados. En realidad se trata de la relación entre el peso de la unidad de volumen del producto en cuestión y el peso de un volumen igual de agua medidos a la misma temperatura, siendo luego correcta la denominación *Peso Especifico*, resultando ser un número adimensional. Por la relación de temperaturas mencionada se suele ver escrito:

Densidad a: 15,56 °C (60 °F)/15,56 °C (60 °F)
 Resumido: D15/15; Unidad grf/cm³ o gr./cm³ o kg/l

Salvo que se especifique lo contrario, siempre que se encuentre en la industria del petróleo la Densidad o Peso Especifico, se referirá a las temperaturas mencionadas anteriormente. En los países de habla inglesa es muy utilizada la Densidad API o Grados API

(American Petroleum Institute), °API, vinculado con la densidad con la fórmula:

$$\text{Grado API} = (141,5/\text{Densidad}) - 131,5$$

En la Fig.4 se ha graficado la relación °API - Densidad, donde puede observarse que los valores resultan ser inversos. En la bibliografía se encuentran tablas de conversión de uso práctico, en el Adjunto I se presenta una tabla resumida.

Dado que la comercialización del petróleo tiene un marcado carácter internacional, la A.S.T.M. y el I.P (American Society for Testing Materials, EEUU y el Institute of Petroleum, U.K.) junto con representantes de países con sistema métrico, editaron las Petroleum Measurement Tables (PMT), que dan las relaciones entre los volúmenes, las temperaturas y las densidades. Si bien hay métodos simplificados, para cuestiones de comercio internacional generalmente se pacta el uso de las tablas PMT.

La determinación de densidad es tan simple que muchos refinadores la utilizan para controlar etapas de sus procesos, si bien solo como un control primario por su escasa significación. En las correlaciones en cambio adquiere relevancia y se verá que es muy utilizada. Su principal valor, desde el punto de vista operativo, tiene que ver con la comercialización de los productos del petróleo.

Los productos líquidos del petróleo, salvo los muy viscosos, son comercializados volumetricamente, siendo necesario corregir esos volúmenes medidos a temperatura ambiente a la temperatura de referencia, 15,56 °C (60 °F). Esa corrección se hace por medio de la TABLA 3 ó similares.

La relación entre la densidad y la temperatura se expresa:

$$D_t = D_s - a (t - t_s) \quad \text{donde:}$$

D_t = Densidad a la temperatura de medición

D_s = " " " estándar

a = Coeficiente de corrección, función de las características del corte (TABLA 3).

t = Temperatura de medición

t_s = Temperatura estándar

En lo que respecta a las variaciones de volumen con la temperatura, las tablas PMT son ampliamente usadas en el comercio de hidrocarburos. Si bien como en el caso de las variaciones de la densidad con la temperatura el coeficiente de corrección, en este caso "coeficiente de dilatación", depende del tipo de petróleo y corte, la TABLA 4 puede ser usada para aproximaciones, sin fines comerciales, con la fórmula:

$$V_2 - V_1 = V_1 (t_2 - t_1) e$$

El coeficiente de dilatación (e) se puede definir como el aumento de volumen que experimenta la unidad de volumen de un producto, cuando aumenta la temperatura en un grado centígrado.

Fig. 4- Relación Peso Específico - °API

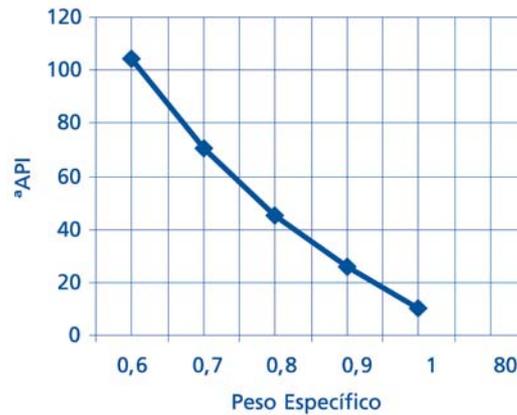


TABLA 3 DETERMINACION DE DENSIDAD, CORRECCION POR TEMPERATURA

Dt: Densidad a la Temperatura de medición	"a": Coeficiente de Corrección
0,704 - 0,711	0,00085
0,712 - 0,719	0,00084
0,720 - 0,726	0,00083
0,727 - 0,734	0,00082
0,735 - 0,741	0,00081
0,742 - 0,747	0,00080

TABLA 4 COEFICIENTES DE DILATACION MEDIO DE FRACCIONES DE PETROLEO POR °C

Intervalo de densidad	Coefficiente de dilatación e / °C
menor 0,672	0,00144
0,673 a 0,720	0,00126
0,721 a 0,755	0,00108
0,756 a 0,850	0,00090
0,851 a 0,966	0,00072
0,967 a 1,076	0,00065

EJEMPLO 1:

La carga de un camión tanque indica una densidad de 0,725 a 25 °C. ¿Qué densidad corresponderá a 15°C?.

$$D_s = D_t + a (t - t_s)$$

$$D_s = 0,725 + 0,00083 (25 - 15) = 0,7333$$

La carga de un camión tanque indica, en un medidor volumétrico, 30000 litros a 25°C de un producto de 0,725 de densidad a 15/15°C. ¿Qué volumen corresponde a 15°C?.

$$V_2 - V_1 = V_1 (t_2 - t_1) e$$

$$V_2 - V_1 = 30000 (15 - 25) 0,00108 = -324 \text{ litros}$$

$$V_2 = 30000 - 324 = 29676 \text{ litros}$$

1.5.1. DESTILACION EN LABORATORIO

Las destilaciones en laboratorio de petróleo y fracciones son de gran utilidad en la refinación y formulación de combustibles. Estudiaremos tres de las más importantes; la ASTM, conocida así por ser el método normalizado universal, la TBP (Puntos de Ebullición Verdaderos), para la cual se utilizan equipos de alto fraccionamiento y la de vaporización instantánea o "Flash".

La *Ficha Técnica N°2* muestra un esquema de equipo de destilación fraccionada de laboratorio ASTM, en el cual en el balón A se carga un volumen de producto a fraccionar (100 cm³) se calienta con B y se recibe el destilado en C midiéndolo. La temperatura de los vapores se toma en D con un termómetro, haciendo coincidir las lecturas de volumen de destilado y temperatura.

Los porcentajes de destilado y temperatura se anotan de 10 % en 10 %, tomando como inicial de la destilación la temperatura de la "primera gota" (0%) y como final la "máxima temperatura" que se alcanza y el máximo de % de destilado que le corresponde.

En la Fig.5 se muestra una curva ASTM típica que, como se observa, es una curva acumulativa de distribución de puntos de ebullición. Estas curvas tienen forma de S, con un punto de inflexión coincidente con el máximo de la gaussiana asociada.

Las correlaciones de propiedades físicas de petróleo y fracciones se hacen utilizando la "temperatura media de destilación ASTM", esta corresponde al 50 % volumétrico de destilado. Las correlaciones de la Fig. 3 fueron hechas para hidrocarburos puros, por lo tanto con un punto de ebullición definido. En el caso de una mezcla o sistema multicomponente, se utiliza una temperatura media del sistema. Es conveniente hacer algunas aclaraciones con respecto a la temperatura del 50% volumétrico, puesto que no siempre es la más apta para las correlaciones.

En la Fig.6 se han representado dos curvas de destilación hipotéticas; A y B, con sus correspondientes gaussianas asociadas. Pese a que la temperatura del 50% volumétrico es igual en ambas, puede observarse que la distribución de los puntos de ebullición y por ende de los pesos moleculares, es muy distinta en una y otra. Esta dispersión puede expresarse por el "coeficiente angular de la ASTM", que se define:

$$\text{Coeficiente angular curva, "Ca"} = (T_{90\%} - T_{10\%}) / (90-10) \quad [^{\circ}\text{C}/\%]$$

Si el coeficiente angular (Ca) fuera cero, estaríamos frente a una sustancia pura que destilaría a temperatura constante, a medida que el Ca aumenta más hidrocarburos habrá en el petróleo y por lo tanto más moles lo formarán. Como los primeros términos tienen menor punto de ebullición y peso molecular, destilarán antes, haciendo que llegue el 50% molar (molar en volumen o molal según algunos autores) antes que el 50% volumétrico (Fig. 7).

En la TABLA 5 se muestra la destilación de laboratorio de una gasolina estabilizada de un petróleo de Neuquén, con los datos de temperatura correspondientes a los por cientos volumétricos. La temperatura del 50% molar fue calculada por medio del coeficiente angular, con la Fig. 8. La Fig. 9 representa gráficamente ambas curvas, la molar, salvo el 50%, ha sido estimada.

En las gráficas del Adjunto 4.2. pueden observarse correcciones del punto de ebullición volumétrico con el coeficiente angular de la ASTM, antes de entrar a gráficas que correlacionan punto de ebullición molar promedio con peso molecular, densidad, calor de

vaporización, temperatura crítica y factor K. Queda claro en las figuras que la corrección aumenta con el coeficiente angular de la ASTM.

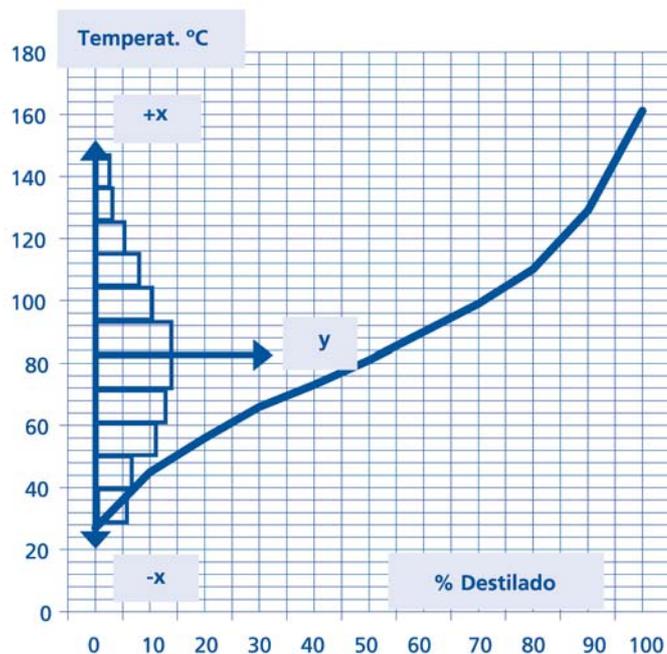
Con los valores de la TABLA 5 se construyó la Fig. 9 donde puede observarse gráficamente la diferencia entre el 50% volumétrico y el 50% molar para una gasolina estabilizada. Lo normal es que a medida que aumenta el peso molecular medio del corte o petróleo en cuestión, aumente la corrección necesaria.

TABLA 5 CURVA DE DESTILACION GASOLINA ESTABILIZADA (NEUQUEN)
% VOLUMETRICO % MOLAR

Densidad 0,725

	°C Volum.	Coef. Ang. °C/%	Correc. Fig. 8	°C Molar
1° Gota	27	-	-	27
10 % Dest.	45	-	-	-
20 " "	56	-	-	-
30 " "	66	-	-	-
40 " "	73	-	-	-
50 " "	82	1,05	-12	70
60 " "	90	-	-	-
70 " "	99	-	-	-
80 " "	110	-	-	-
90 " "	129	-	-	-
Max. Dest.(100%)	161	-	-	161

Fig. 5- Curva de destilación acumulativa y de distribución



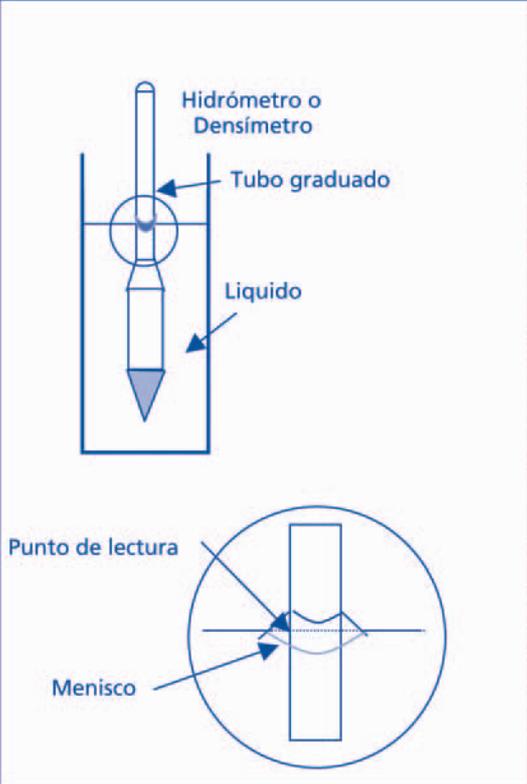
FICHA TECNICA N° 1	
Métodos de ensayo para petróleo y sus productos.	
DETERMINACION: Densidad Densidad Relativa (Gravedad Especifica, Peso Especifico) Gravedad API	
METODO: Designación ASTM: D 1298 – 85 (Reaprobación 1990) Designación API: MPMS “Chapter” 9.1 Designación IP: 160/92	
REFERENCIA: 1999 Annual Book of ASTM Standards, Volume 05.01	
 <p>Diagrama que muestra un hidrómetro o densímetro insertado en un tubo graduado que contiene un líquido. El hidrómetro flota en el líquido, y su posición indica la densidad. Se señalan el 'Hidrómetro o Densímetro', el 'Tubo graduado' y el 'Líquido'. Una ampliación circular muestra el 'Menisco' y el 'Punto de lectura' en la escala del tubo.</p>	<p>TERMINOLOGIA: <i>Densidad</i>, masa (peso en vacío) del líquido por unidad de volumen a 15°C. Reporte, Kg/litro a 15°C <i>Peso Especifico</i>: Relación entre la masa de un volumen de líquido a 15°C, a la masa de igual volumen de agua a 15°C. Reporte: Peso específico a 15/15 °C (60/60 °F). Sin dimensión. <i>Gravedad API</i>: Función de Peso Especifico según: Grado API=(141,5/PE 15/15°C)-131,5 Reporte: Un número, sin especificar temperatura por estar en la fórmula.</p> <p>SUMARIO DE LA PRACTICA: Llevar la muestra a la temperatura prescrita y transferirla a una probeta de vidrio que esté a la misma temperatura. Introducir el Hidrómetro y leer. Nota: Lecturas en la escala del hidrómetro a otra temperatura que la de calibración (15°C), no deben ser consideradas más que una lectura, dado que el bulbo del Densímetro varía con la temperatura.</p>
Corrección por temperatura: Se utilizarán las PMT, Petroleum Measurement Tables, ASTM Guide D 1250, Volume 05.01/1999.	
PRECISION: <i>Repetibilidad</i> , diferencia para un mismo operador en un mismo aparato, no excede de un caso en veinte, el valor.....0.0005 de Densidad y Peso Especifico. <i>Reproducibilidad</i> : Diferencia para distintos operadores en distintos laboratorios, no excede de un caso en veinte, el valor.....0,0012 de Densidad y Peso Especifico.	
PRECAUCIONES: Ensayos sobre líquidos de petróleo, inflamables y con vapores peligrosos. Mantener alejado de calor, chispas y fuego abierto. Cerrar los contenedores. Usar ventilación adecuada. Evitar respirar los vapores y el contacto con la piel en forma prolongada.	

Fig. 6- Distribución de hidrocarburos y el Coeficiente Angular de la ASTM (Ca)

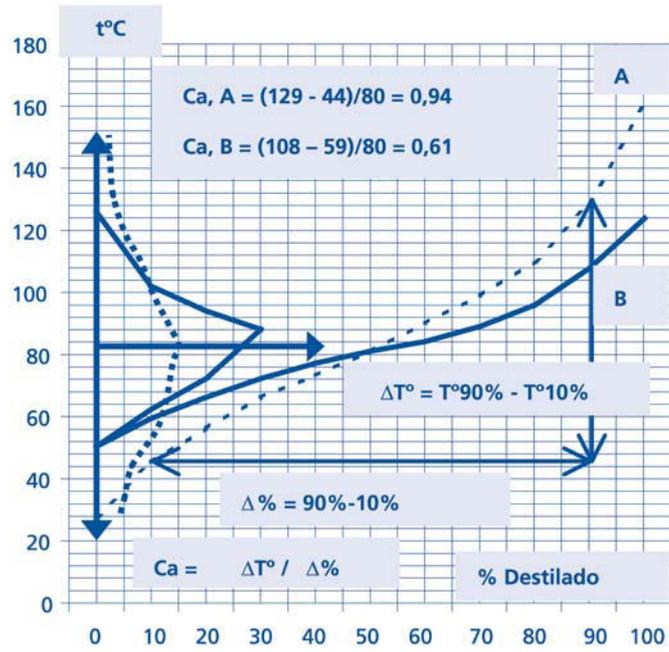
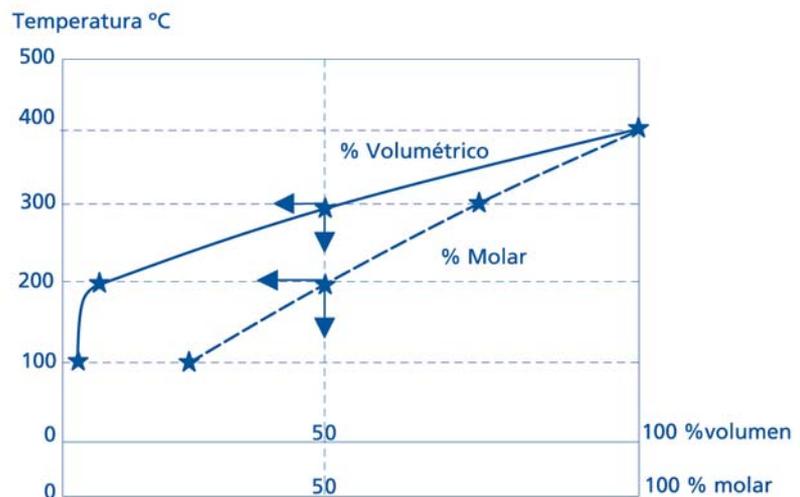


Fig. 7- Representación de una mezcla hipotética de hidrocarburos en porcentajes molares y volumétricos.

MEZCLA HIPOTÉTICA DE HIDROCARBUROS

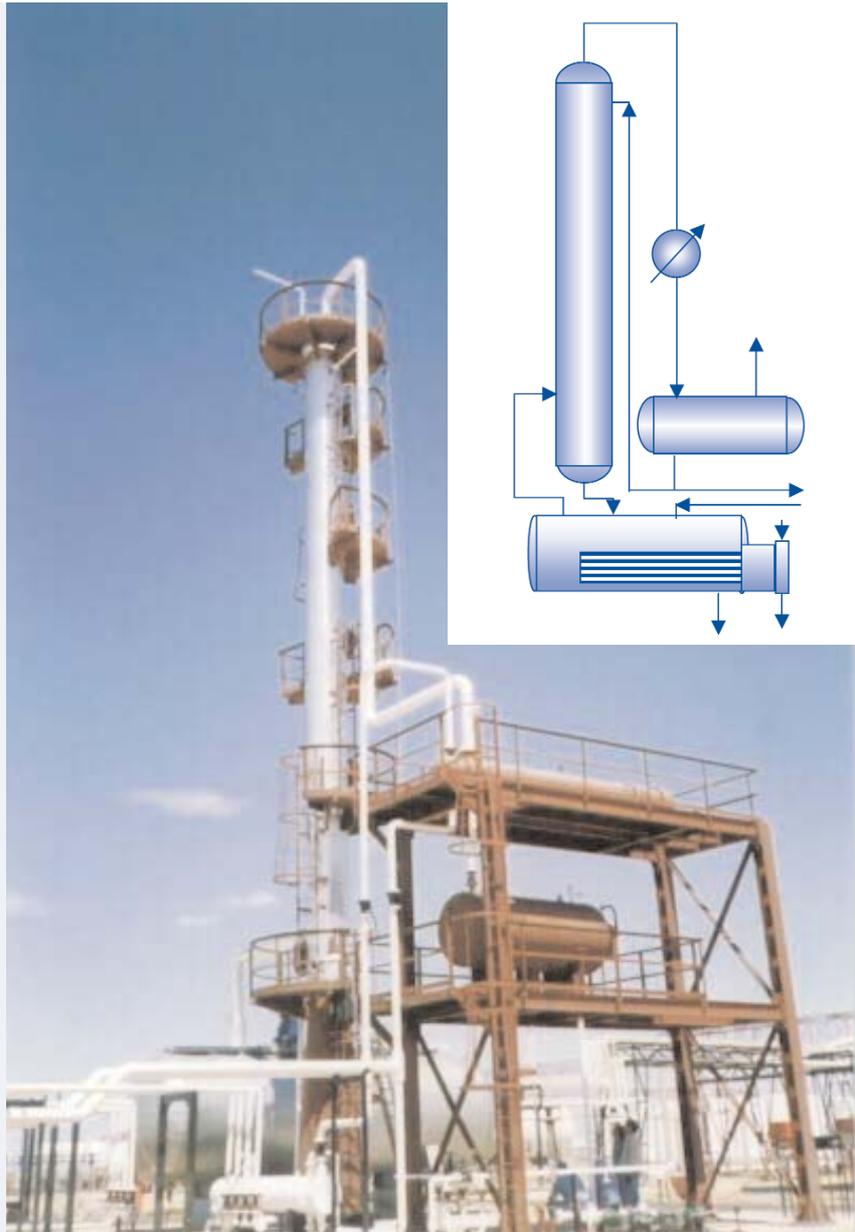
HIDROC.	P.Ebullic. °C	Volumen Molar	Nº Moles Presentes	% de Moles	% en Volumen	T° 50% Moles	T° 50% Volumen
A	100	1	1	25	0,8		
B	200	2	1	50	2,5	200	
C	300	3	1	75	50		300
D	400	6	1	100	100		



FICHA TECNICA Nº 2					
Métodos de ensayo para petróleo y sus productos.					
DETERMINACION: Destilación a presión atmosférica					
METODO: Designación ASTM: D 86 – 97 IP 123					
ALCANCE: Cubre la destilación atmosférica de laboratorio en “bach”. Aplicable a destilados que no tengan materias residuales. Cubre equipos manuales y automáticos, en caso de disputas decidirán los sistemas manuales.					
REFERENCIA: 1999 Annual Book of ASTM Standards, Volume 05.01					
<p>Posición del termómetro</p>			<p>TERMINOLOGIA: <i>Descomposición</i>, ruptura molecular por pirólisis. <i>Punto Final (PF)</i>: máxima temperatura corregida obtenida durante el ensayo. <i>Punto de ebullición inicial (PEI), o primera gota</i>: temperatura corregida observada al caer la primera gota de condensado. <i>% de destilado</i>: % en volumen recibido en la probeta, asociado a la temperatura simultánea. <i>Temperatura corregida</i>: por la presión barométrica según el método.</p> <p>SUMARIO DEL METODO: 100 ml de muestra son destilados según el método, a presión ambiente. Se harán lecturas simultáneas de volúmenes recuperados y temperaturas, de acuerdo al uso de los datos. Las temperaturas serán corregidas por la presión barométrica. Las variables operativas se definen por GRUPO.</p>		
GRUPO DE MUESTRAS:	0	1	2	3	4
Características, PV psi 100°F	Gasolina	>9,5	<9,5	<9,5	<9,5
PF °C	Natural	<250	<250	>250	>250
Equipo, Balón ml	100	125	125	125	125
Temp. Inicial y de aparatos °C	0 – 5	13 – 18	13 – 18	13 – 18	13 – 18
Condiciones ensay., T°C baño	0 – 1	0 – 5	0 – 5	0 – 5	0 – 60
Tiempo hasta 1º gota min	2 – 5	5 – 10	5 – 10	5 – 10	5 – 15
CORRECCION DE TEMPERATURA: para llevarla a 760 mmHg. Aplicar la ecuación de Sydney – Young, °C a sumar = 0,0009 (760 – P _{leída})(273 + T°C _{leída}) (se usan tablas).					
PRECISION: Grupo 1: <i>Repetibilidad</i> , 1ºG = 3,3°C, PF = 3,9°C. <i>Reproducibilidad</i> : 1ºG = 5,6°C, PF = 7,2 °C. Grupos 2,3 y 4: <i>Repet.</i> 1º G = 3,5 °C, PF = 3,5 °C. <i>Repro.</i> 1º G= 8,5 °C, PF = 10,5 °C. Grupo 0: <i>Repet.</i> PF°C = 3,5. <i>Repro.</i> No determinado. Los números mencionados no deben ser superados más de una vez en veinte.					
Nota: La temperatura obtenida por este método es menor que los puntos de ebullición de las sustancias, dado que el termómetro no esta sumergido en el liquido.					
PRECAUCIONES: Idem Ficha Técnica Nº 1.					

La observación de las reproducibilidades y repetibilidades para las primeras gotas y puntos finales de las destilaciones de cada grupo del ASTM (Ficha Técnica N° 2), explican porque los autores toman en las correlaciones las temperaturas del 10 y 90% de destilado. Tanto la parte inicial como la final de las curvas son las más imprecisas, siendo descartadas, como en la mayoría de los problemas de estadísticas, a los efectos de ajustar los resultados. En la utilización tecnológica de correlaciones se deberá observar, antes del uso de gráficos o tablas, a que temperaturas se refiere el autor para el cálculo del coeficiente angular, dado que puede variar de unos a otros (ejemplo 10 a 70% Fig. 13).

**Equipo de destilación
para obtener solventes
industriales a partir de
gasolina natural
estabilizada**

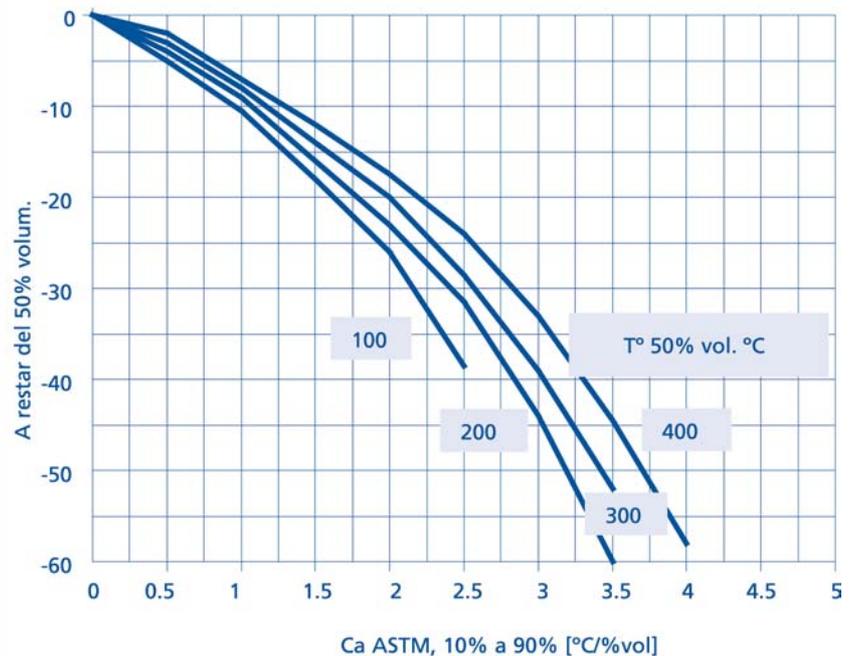


La segunda curva de destilación que propusimos estudiar corresponde a puntos de ebullición verdaderos (TBP, True Boiling Point), que se diferencia de la ASTM en el fraccionamiento que produce. Un aparato de laboratorio de TBP tendrá el tubo de salida de vapores E, (Ficha Técnica N° 2), más largo y empaquetado (relleno), para aumentar por mayor superficie el contacto líquido - vapor, pudiendo contar con alguna forma de reflujo de condensados, de forma de lograr un equilibrio lo más próximo posible al ideal. En un equipo TBP de unos 3000 cm³ se puede lograr una separación de cortes y estudiar cada uno de ellos en particular (Fig. 10).

En la Fig.12 se han representado las curvas ASTM y TBP de un mismo corte. Puede observarse que el primer tramo, bajos % de destilado, muestra a la ASTM por encima de la TBP, mientras que en el segundo, altos % de destilado, la TBP se coloca por arriba de la ASTM. Esto ocurre porque la TBP produce un superfraccionamiento, separando mejor los hidrocarburos de bajo peso molecular, menor temperatura de ebullición, en el primer tramo. En el segundo tramo aparece por arriba la TBP por la eficiencia en separar, fraccionar, los hidrocarburos de mayor peso molecular, mayor punto de ebullición.

El tercer tipo de destilación de laboratorio corresponde a la vaporización continua de equilibrio, destilación instantánea o "flash", que se esquematiza en la Fig.11.

Fig. 8- Corrección T°C 50%vol. para T°C 50%molal



La curva "flash" expresa el % vaporizado de un petróleo o derivado en función de la temperatura de equilibrio. Como se indica en la Fig.11, el producto se calienta en un serpentín y luego se vaporiza a caudal constante en la cámara de vaporización. En la mencionada cámara la vaporización se produce en forma instantánea, a temperatura constante y en equilibrio de fases.

Repetiendo la operación para varias temperaturas se puede construir una curva, como la mostrada en forma comparativa con la TBP y la ASTM en la Fig.12. La "flash" adopta la forma de una recta, al ser suficientes dos puntos para trazarla con fines técnicos. El coeficiente angular resulta menor que la ASTM y la TBP debido al efecto de pérdida de energía de las pequeñas moléculas a bajas temperaturas y de arrastre por exceso de energía de las mismas a altas temperaturas. Téngase presente que al estar todas las moléculas en el mismo

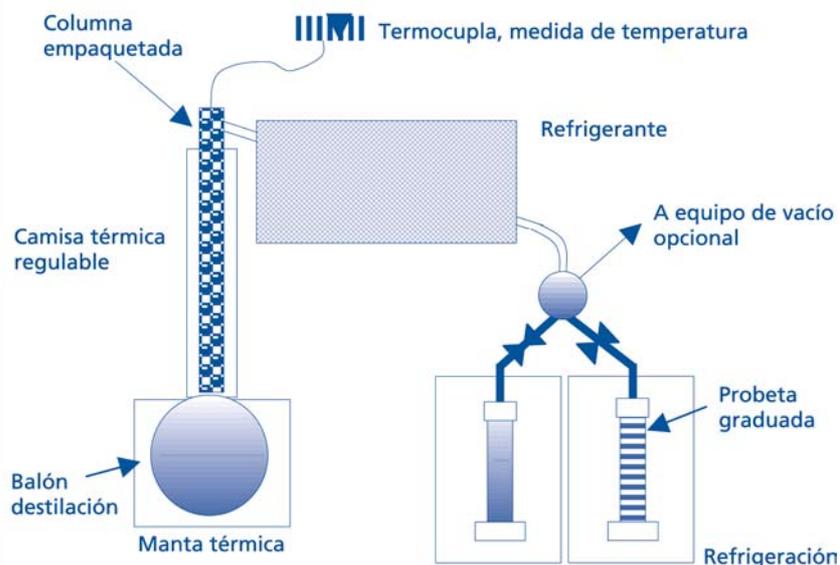
recipiente, a bajas temperaturas las grandes harán perder energía a las pequeñas, que quedarán líquidas y a altas temperaturas las pequeñas estarán sobreexcitadas, muy por arriba de su punto de ebullición, arrastrando a las de mayor tamaño hacia el vapor, por transferencia de energía.

Las curvas flash son de gran importancia en el diseño de equipos industriales de procesamiento, siendo generalmente estimadas de las ASTM o TBP más que ejecutadas prácticamente, por ser muy difíciles y trabajosas. En la Fig.13 se muestra una correlación para calcular una Flash a partir de una TBP o ASTM. En la bibliografía especializada se pueden encontrar métodos de cálculo para hallar la curvatura de la Flash (5.1.4).

Fig. 9- Curvas de destilación volumétrica y molar Gasolina estabilizada Tabla 5



Fig. 10- Equipo de destilación TBP de laboratorio



Todas las curvas de destilación estudiadas, cuando la temperatura sobrepasa unos 350 °C a presión atmosférica, deben ser ejecutadas a presión reducida. Por arriba de esa temperatura los hidrocarburos pueden sufrir pirólisis, ruptura molecular por temperatura, de tal forma de dar resultados falsos. En la Fig.14 se muestra una curva que hasta los 350 °C ha sido hecha a presión atmosférica y luego, dejando enfriar a temperatura ambiente, recomenzada la operación a 10 mm de Hg. La curva continua se ha logrado corrigiendo los puntos de ebullición a 10 mm de Hg a la presión normal, por la Fig.15. Los equipos mostrados esquemáticamente en las Figs. 10 y 16, resultan aptos para destilaciones a presión reducida en laboratorio.

Fig. 11- Diagrama esquemático de un equipo de Destilación Instantánea o "Flash"

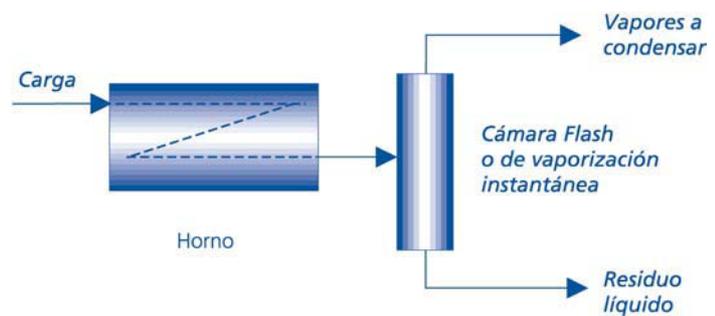


Fig. 12- Comparación curvas ASTM, TBP y FLASH

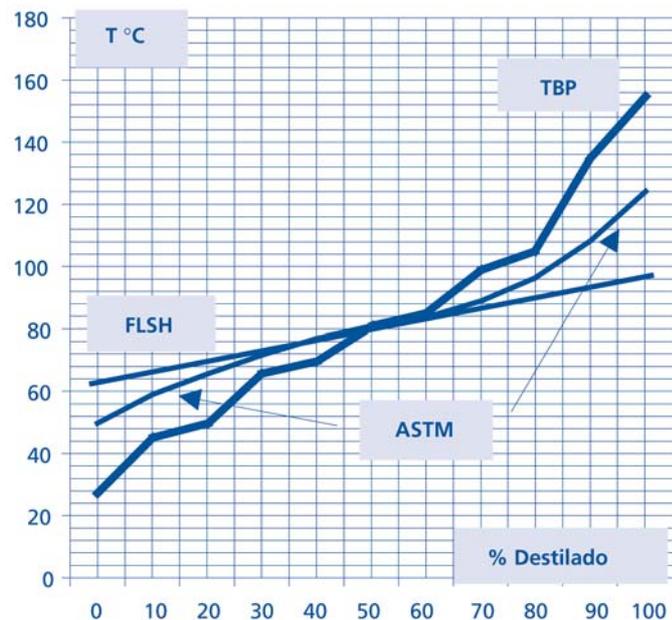


Fig. 13- Correlación curvas ASTM y TBP con la FLASH

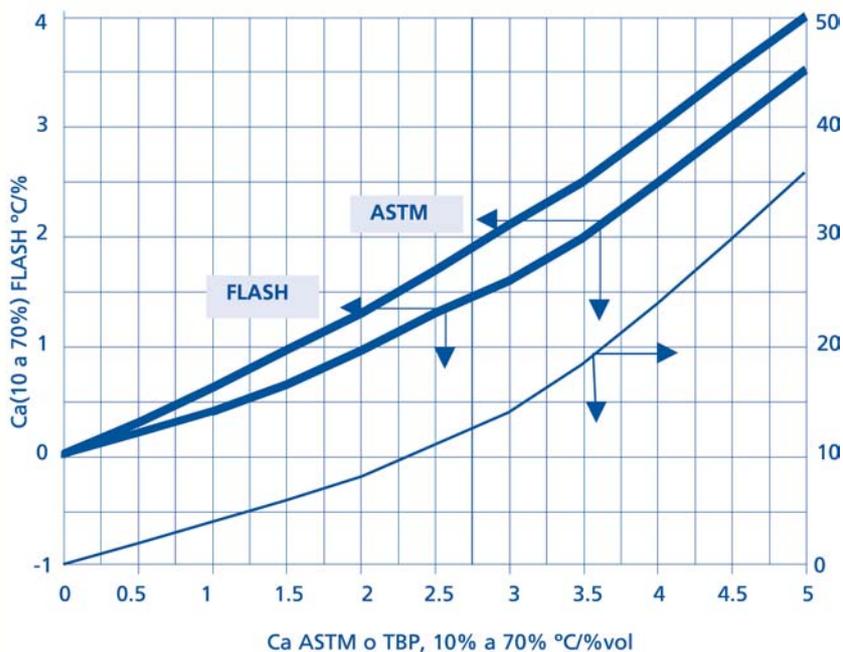
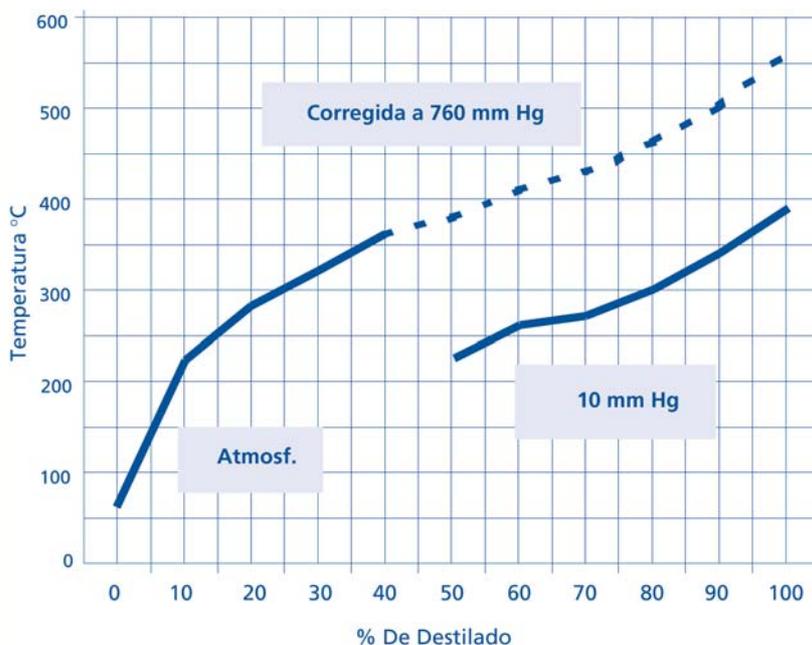


Fig. 14- Corrección por presión en curva ASTM



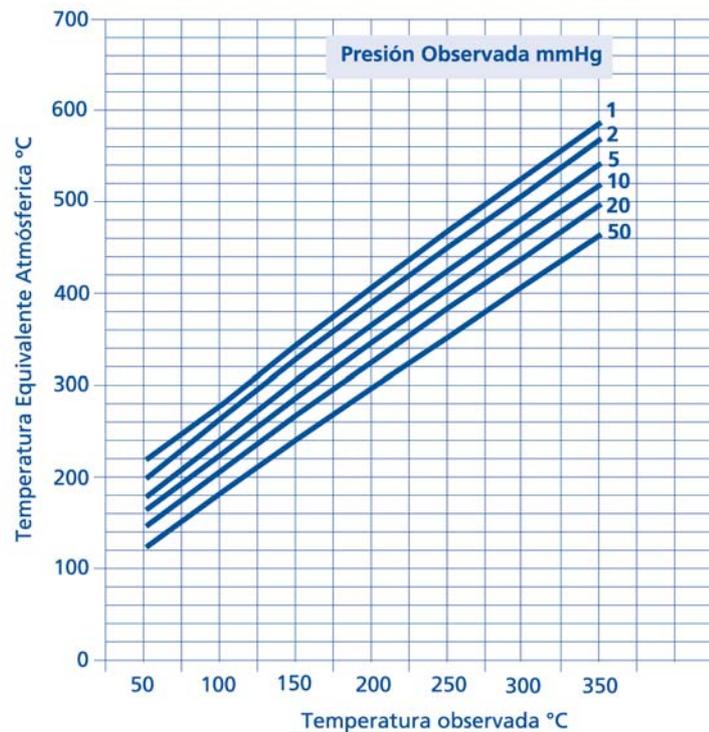
La ASTM ha desarrollado un método normalizado, el D 5236 - 95, para la destilación de hidrocarburos pesados, con puntos de ebullición mayores a 150 °C. Para petróleos o cortes con temperaturas equivalentes a presión atmosférica superiores a 400 °C, se recomienda el Método ASTM D 2892.

La corrección de temperaturas observadas a presión reducida, para obtener las *temperaturas equivalentes a presión atmosférica* (TEA), se puede realizar por técnicas disponibles en los métodos ASTM mencionados anteriormente. La Fig. 15 ha sido construida utilizando las tablas 1 a 6 del Método ASTM D 1160, referido a la destilación a presión reducida de productos de petróleo.

Laboratorio.
Destilación ASTM



Fig. 15- Conversión a TEA



1.5.2. EVALUACION DE LAS EXISTENCIAS DE PETROLEO

Se conoce como evaluación de las existencias de petróleos a las técnicas utilizadas para determinar la calidad y posibilidades de procesamiento de los petróleos disponibles, ya sea propios, por adquirir o de pozos nuevos. Todas las técnicas de evaluación deben permitir considerar las ecuaciones económicas entre el costo del petróleo y las calidades y cantidades de productos que el mercado a satisfacer puede requerir.

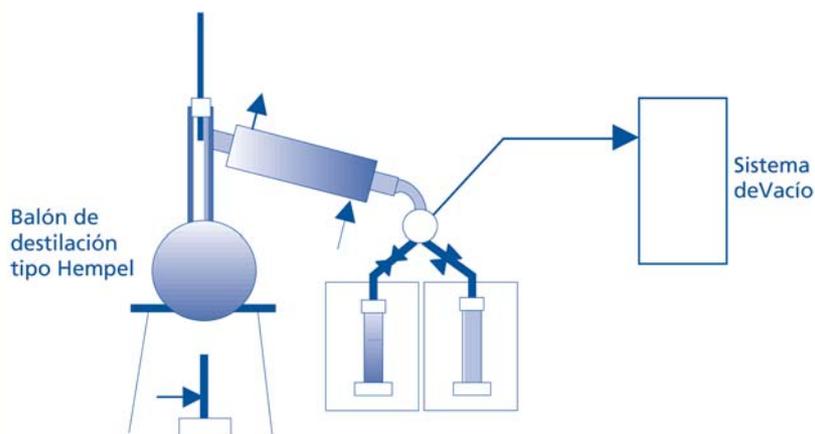
La cantidad potencial de los subproductos de destilación directa se determina por técnicas de fraccionamiento de laboratorio, similares a la ASTM, la cual deberá estar normalizada para dar resultados reproducibles. El objetivo final será la obtención de una curva de destilación y cortes de distintos puntos de ebullición, como se observa en la Tabla 8.

Una técnica de evaluación muy difundida es la del "Bureau of Mines" de los EEUU, por medio de la cual se determina la BASE de un petróleo (H.M. Smith, U.S. Bureau of Mines Tech. Paper 610, 1940). El conocimiento de la base permite estimar un número de propiedades, reconociendo que son solo aproximaciones con una banda ancha de variaciones.

El método del "Bureau" produce una destilación de laboratorio fraccionada, normalizada, a presión atmosférica y, sobre el mismo material remanente, otra a presión reducida. Se utiliza un equipo similar a la Fig. 16, de tal forma de obtener cortes en ambos casos de 25 en 25 °C. La destilación atmosférica termina a 275 °C y la de vacío a 300 °C. La fracción de 250-275 °C a presión atmosférica es llamada FRACCION TIPO N° 1 y la de 275-300 °C a 40 mm de Hg, FRACCION TIPO N° 2.

En la TABLA 6 se encuentra la clasificación del "Bureau", que como se observa asigna base tanto a la parte destilada a presión atmosférica, combustibles, como a la destilada a vacío, lubricantes.

Fig. 16- Equipo de destilación de laboratorio similar al Metodo de Rutina Del "BUREAU OF MINES" DE EE UU.



La clasificación del petróleo dentro de las categorías, parafínico, intermedio o nafténico, resulta de comparar las densidades de las fracciones tipo N° 1 y 2 con los valores de la TABLA 6. El "Bureau" toma como representativa del tipo químico de las fracciones destiladas a presión atmosférica a la fracción tipo N° 1 y a la fracción tipo N° 2, de las destiladas a 40 mm Hg.

El tipo de hidrocarburos presente, respondiendo al sistema multicomponente ya estudiado, imparte a los distintos cortes propiedades predecibles (dentro de ciertos rangos), compatibles con los puntos de ebullición y las densidades.

En la TABLA 7 puede observarse el resultado de conocer la base de un petróleo, tanto en los combustibles como en los lubricantes.

TABLA 6 BASES DE LOS PETROLEOS CRUDOS

BASE DEL PETROLEO		PESO ESPEC.15/15 °C	
DEST.ATMOSF.	DEST.A VACIO	FRAC.TIPO 1	FRAC.TIPO 2
PARAFINICA	P	< 0,825	< 0,876
P	I	< 0,825	0,876 a 0,934
P	N	< 0,825	0,934+
INTERMEDIA	P	0,825 a 0,860	< 0,876
I	I	0,825 a 0,860	0,876 a 0,934
I	N	0,825 a 0,860	0,934+
NAFTENICA	I	0,860+	0,876 a 0,934
N	P	0,860+	< 0,876
N	N	0,860+	0,934+

METODO DE RUTINA DE DESTILACION

Primera etapa, destilación a Presión Atm:745 mm Hg *

Primera gota: 30 °C

Frac. Nº	tº de corte	%	% acumul.	Gr.Esp. 15/15	°API	C.I.	Indice de refrac. n _D 20°C	Disperción	Visc. SSU	Ensayo De Enturbiamiento°C
1	39	1,3	1,3	0,648	86,9					
2	75	1,5	2,8	0,674	78,4	9,4				
3	100	3,3	6,1	0,712	67,2	18	1,39123	127,3		
4	125	4,3	10,4	0,739	60,0	21	1,40995	127,9		
5	150	4,0	14,4	0,758	55,2	23	1,42105	130,1		
6	175	4,1	18,5	0,779	50,1	26	1,43181	134,3		
7	200	3,7	22,2	0,798	45,8	29	1,44175	136,9		
8	225	4,1	26,3	0,814	42,3	31	1,45087	141,2		
9	250	4,8	31,1	0,831	38,8	33	1,46025	145,7		
10	275	6,0	37,1	0,848	35,4	37	1,46939	155,6		
2º Etapa: Destilación recomendada a 40 mm Hg										
11	200	1,1	38,2	0,862	32,7	39	1,47778	153,8	43	10
12	225	4,7	42,9	0,873	30,6	41	1,48216	156,6	46	25
13	250	4,6	47,5	0,882	28,9	42	1,48952	161,8	58	40
14	275	5,3	52,8	0,898	26,1	46			88	55
15	300	5,3	58,1	0,911	23,8	49			175	70
Residu.		40,9	99,0	0,982	12,6					

Carbón Residual Conradson: sobre el Residuo, 11,4 %, sobre el petróleo, 5,2 %

SUMARIO APROXIMADO

	%	Peso Especif.	°API	Viscosidad
Gasolina liviana	6,1	0,689	73,9	
Gasolina y nafta total	22,2	0,746	58,2	
Kerosene	4,1	0,794	46,1	
Gas oil	16,0	0,824	39,7	
Lubricantes no viscosos	9,6	0,870-0,891	30,9-27,3	50-100
Lubricantes medios	6,2	0,891-0,911	27,3-23,9	100-175
Lubricantes viscosos	NCc			
Residuo	40,9	0,982	12,6	
Pérdidas por destilación	1,0			

*Puede resultar necesario, según el tipo de informe (Ejem. internacional), corregir a 760 mm Hg.

Modernamente, con las tecnologías de refinación al alcance de los refinadores, resulta posible obtener productos nobles de prácticamente cualquier tipo de petróleo. No obstante lo mencionado, disponer de petróleos aptos para las instalaciones actuales (disponibles) o que necesiten menos operaciones y procesos en su refinación, redundará en una economía que se deberá contrastar contra el costo del crudo.

En la TABLA 8 se ha compuesto, con datos de la bibliografía, un análisis típico del "Bureau". Del mismo se pueden sacar, entre otras, las siguientes conclusiones:

Base de los combustibles....	Intermedia
Base de los lubricantes.....	Nafténica
Base del petróleo.....	Intermedia - Nafténica

Del ensayo de Enturbiamiento (Tomo II, página 81): Contiene parafina.

Con las columnas de Peso Específico, Temperatura y Viscosidad, Vs, % de destilado de la Tabla 8, se construyeron las curvas de la Fig. 17. Estas curvas nos permite estimar el rendimiento (% destilado), el peso específico y la viscosidad de cualquier corte que necesitemos para el desarrollo de nuestro trabajo de evaluación.

El sumario aproximado de la TABLA 8, merece algunos comentarios:

1. Se ha considerado:

Gasolina liviana	hasta 100 °C
Gasolina + nafta	hasta 200 °C
Kerosene	de 200 °C a 230 °C
Gas oil	de 230°C(atm.) a 218°C(40 mmHg)
2. El porcentaje de gas oil atmosférico calculado por el "Bureau" resulta bajo al usar una temperatura de corte de 275 °C, por esta razón se ha encontrado más realista calcular el porcentaje de gas oil hasta 218°C (350 °C equivalentes a 760 mm Hg).
3. Los Pesos específicos de los combustibles son medios entre los correspondientes a las temperaturas de corte.
4. Los porcentajes de lubricantes se tomaron de acuerdo a la viscosidad:

Lubricantes no viscosos	50 - 100 SSU/40 °C
Lubricantes medios	100 - 200 "
Lubricantes viscosos	+ 200 "
5. El petróleo no contiene lubricantes pesados, llegando los medios a 170 de viscosidad SSU/40 °C.
6. Los Pesos específicos de los lubricantes concuerdan con los rangos de porcentajes de destilado correspondientes a las viscosidades.

En las etapas de destilación de la TABLA 8 se mencionan valores sobre los que se puede comentar:

1. C.I.: Índice de correlación ("Correlation Index"), con este índice el "Bureau" evalúa, para cada fracción, la relación entre hidrocarburos de cadena lineal (valor cero) y benceno (valor 100).
2. Índice de refracción $n_D/20$ °C: (ASTM, D 1218 -92/98) representa la relación entre la velocidad de la luz de una determinada longitud de onda en el aire y su velocidad en la sustancia en ensayo. Cuando se menciona n_D , se refiere a la línea D de la luz de la lampara de arco de sodio. En su significado es una propiedad física que está relacionada con el sistema multicomponente de hidrocarburos.
3. Dispersión específica: (Refractive dispersion ASTM, D 1218): diferencia entre los índices de refracción a dos longitudes de onda para una misma sustancia a igual temperatura de ensayo. Los números de la TABLA 8 resultan de multiplicar por 10000 el resultado directo.

La Dispersión tiene un significado similar al Índice de refracción, permitiendo ambos, en conjunto con otras técnicas, determinar la distribución de hidrocarburos en el sistema, el contenido de anillos de carbonos y otras propiedades (ASTM D 3238 - 95, Cálculo de la distribución de carbonos y grupos estructurales en petróleos, por el Método n - d - M, IR, densidad y peso molecular). Estas técnicas son muy apreciadas en la determinación de la composición de los aceites lubricantes.

Fig. 17- Curvas de peso específico, temperatura de corte y viscosidad, del fraccionamiento del "Bureau of Mines" (TABLA 7).



A los petróleos con más de 60% de hidrocarburos aromáticos, se los suele llamar de Base aromática, no respondiendo a una designación del "Bureau". En la misma forma se denominan de Base asfáltica, si el residuo de la destilación al vacío cumple con las condiciones para la obtención de asfaltos para carretera.

1.5.3. FACTOR DE CARACTERIZACION

Un índice muy utilizado en correlaciones y por lo tanto en la evaluación de petróleo y fracciones, es el FACTOR DE CARACTERIZACION (Watson, Nelson y Murphy), que fue definido:

$$K = \frac{1,216 TM^{1/3}}{d_{15}} \quad \text{Donde}$$

TM. temp. med. molal °K.
 d₁₅. densidad a 15 °C
 K Factor de caracterización.

En la TABLA 7 aparece el factor K, para compararlo con la Base del "Bureau". Una comparación crítica con la Fig.3 nos puede dar una buena explicación teórica a estas correlaciones en principio empíricas.

Tanto la Base como el factor K, son índices de tipo químico, que permiten estimar la composición química del petróleo y fracciones.

El fundamento del factor K, resulta de un estudio más profundo de las curvas de destilación. Supongamos conocer teóricamente la densidad, temperatura de ebullición y concentración de todos los hidrocarburos de un petróleo o fracción. La representación en un plano densidad(d) - temperatura(T) de tal mezcla ideal sería la superficie A de la Fig.18, T1 sería la temperatura de ebullición de una fracción de densidad media dm1, siendo válido el mismo razonamiento para una densidad y una temperatura media de ebullición. Sí en cada punto d; T, agregamos una ordenada C (concentración), que conocemos dado el carácter ideal de nuestro planteo, tendríamos una representación en el espacio d; T; C de nuestro petróleo o corte.

Los planos $d = cte$, en su intersección con la figura en el espacio $d; T; C$, representan las curvas de distribución de los puntos de ebullición con respecto a cada densidad, la intersección de los planos $T = cte$, las curvas de distribución de las densidades con respecto a cada temperatura de ebullición.

En una destilación ideal a cada temperatura leída en el termómetro, le correspondería el pasaje de todos los hidrocarburos de ese punto de ebullición y de una densidad media d_m , Fig.18. A cada punto T_i ; d_{mi} le corresponde un punto C_i , perpendicular al plano, todos los puntos C_i , correspondientes a T_i ; d_{mi} , conforman una curva alabeada en el espacio, que será la curva de destilación tridimensional de nuestro petróleo o corte. La proyección sobre el plano $d; T$, el mismo de la Fig. 3, es llamada "curva de caracterización" de un corte o petróleo. Mientras que la proyección sobre el plano $C; T$, es la conocida curva de distribución de la Fig.9 (volumétrica), derivada de la curva acumulativa.

En la Fig.19 se han superpuesto a una gráfica del tipo de la Fig.3, las curvas de caracterización $d_{m1}; T$ y $d_{m2}; T$. Puede observarse que podríamos ir estimando a lo largo de la curva propiedades como peso molecular medio, índice de refracción u otras, según que propiedad intensiva este representada, tanto con la densidad como con el Factor K.

La ubicación relativa en el plano $d; T$ de la curva de caracterización de un petróleo o corte, puede ser expresada por un índice numérico, para lo cual Watson y Nelson propusieron de acuerdo a sus experiencias

$$d = k T^{1/3}$$

Donde la temperatura se expresa en grados Kelvin. La constante de proporcionalidad fue tomada como el índice de tipo químico buscado y llamada FACTOR DE CARACTERIZACION o, simplemente, factor K.

Los valores de K varían desde 10 para los cortes con preponderancia de hidrocarburos aromáticos, hasta 14 para los constituidos fundamentalmente por parafínicos.

2. REFINACION DEL PETROLEO

Entendemos por "refinación" del petróleo a todos los procesos y operaciones que son necesarias para lograr, en forma económica y con una tecnología que permita una calidad aceptable, los productos para la vida moderna que de él se pueden obtener.

Llamaremos operaciones a los procedimientos que no produzcan cambios moleculares como resultado de su aplicación, y procesos, a aquellos que ocurran con alteraciones de carácter químico en las moléculas de los hidrocarburos involucrados.

Fig. 18- Curva tridimensional de destilación (d; C; T), Curva de Caracterización.

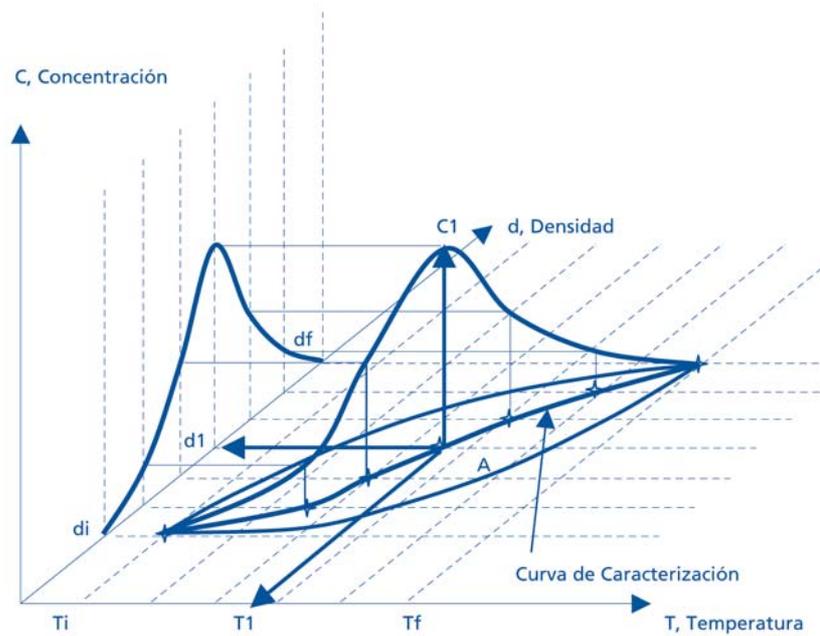


Fig. 19- Curvas de Caracterización

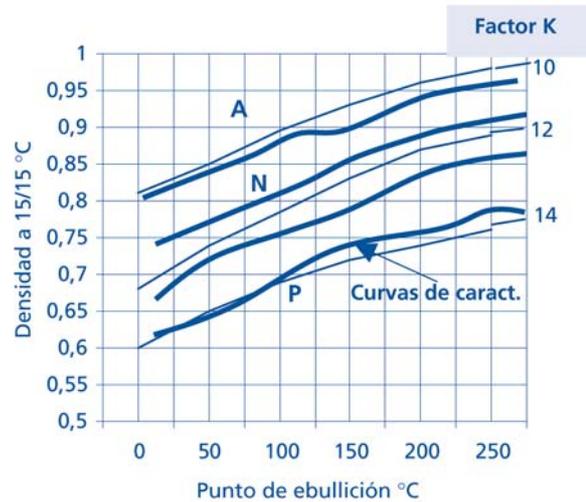


TABLA 9 OPERACIONES Y PROCESOS DE REFINACION

MATERIAL	APLICACIÓN	TIPO OPERACION Y/O PROCESO	DENOMINACION
Sobre el petróleo	Tratamiento impurezas oleofóbicas	Decantación natural Lavado y decantación forzada	hidratación Desalación
Generalmente Sobre Productos	Tratamiento impurezas oleofílicas	Tratamientos químicos	
Relativos al sistema multicompon. hidrocarburos	Operaciones	Destilación a P = atms	"Topping"
		Destilación a P = reducida	Vacío
	Procesos	Ruptura Molecular	Craqueo térmico y catalítico
		Reformación	"Reforming" catalítico Isomerización
	Reconstrucción	Hidrogenación Polimerización Alquilación	

2.1. TRATAMIENTO DE IMPUREZAS OLEOFÓBICAS

Las sales, el agua y los sedimentos del petróleo, que son las principales impurezas oleofóbicas, en gran parte se deben eliminar en el yacimiento, como resultado de la presión de los refinadores, el cliente. En rigor se trata de un tratamiento previo, que tiene por objeto preparar al petróleo para su ingreso a las instalaciones de refinación propiamente dichas.

El agua, además de los gastos que ocasiona por pagar flete para su transporte, gastar calor para calentarla y energía para moverla, debe ser puesta en límites razonables para evitar que entre una cantidad excesiva en los equipos de calentamiento. Debe considerarse que mientras los hidrocarburos al vaporizar aumentan su volumen en el orden de 200 a 300 veces, el agua lo hace del orden de las 1500, sobrepasando estas volúmenes las condiciones de diseño de cualquier torre de destilación produciendo espuma en su interior, arrastre de pesados y otros problemas mayores como consecuencia del aumento de presión.

Los sedimentos producirán ensuciamiento y por ende pérdida de intercambio de calor y restricciones en los flujos de líquidos por los conductos respectivos.

Las sales, por la potencial acidez durante su hidrólisis, producen severa corrosión en los equipos de destilación y condensación, en especial donde se suma la presencia de agua condensada y ácido sulfhídrico proveniente del azufre del crudo. Los ácidos clorhídrico y sulfhídrico se disuelven en el agua, formando una solución muy agresiva en especial a las temperaturas de cabeza de torre.

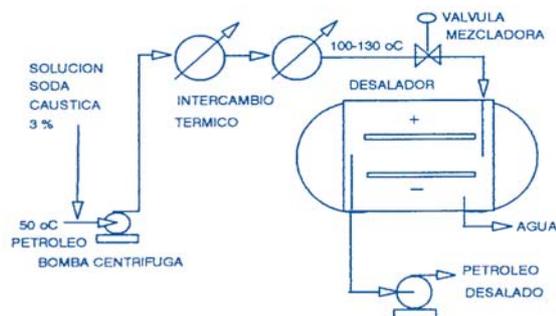
Parte de la purificación se produce en los tanques de acumulación de los yacimientos y de almacenaje de las refinerías, por decantación natural del agua y los sedimentos, con la colaboración de temperatura y tiempo. El agua contiene la mayor parte de las sales y por tanto disminuyendo esta, baja considerablemente la concentración salina del petróleo.

Las refinerías exigen a los productores de petróleo que el contenido de agua y de sedimentos del mismo no supere un 2 % a la entrada a fábrica, sobre todo en crudos con tendencia a

formar emulsiones estables. Desde ese límite, se facilita el trabajo de los desaladores (deshidratadores), que son equipos que previa una incorporación de agua para lavado (solución de soda cáustica al 3%) producen una decantación forzada del agua. La incorporación de agua cáustica con la fuerte agitación producida por las bombas centrífugas y la circulación por la restricción de válvulas emulsificadoras, tiene el efecto de disolver y en parte arrastrar durante la decantación las impurezas oleofóbicas y neutralizar la acidez potencial de los cloruros de calcio y magnesio.

La decantación es forzada por un fuerte campo eléctrico, electrostático, que produce la polarización de las minúsculas gotas de agua y el crecimiento de las mismas por incorporación de las vecinas, hasta que alcanzan un volumen que facilita su separación del cuerpo del petróleo crudo. Este procedimiento de lavado puede ser muy eficiente, dependiendo del diseño, lográndose concentraciones de agua y sedimentos del orden de partes por millón y concentraciones de sales menores a 10 ppm. En la Fig.20 se da un esquema de purificación por decantación forzada con un desalador electrostático de petróleo.

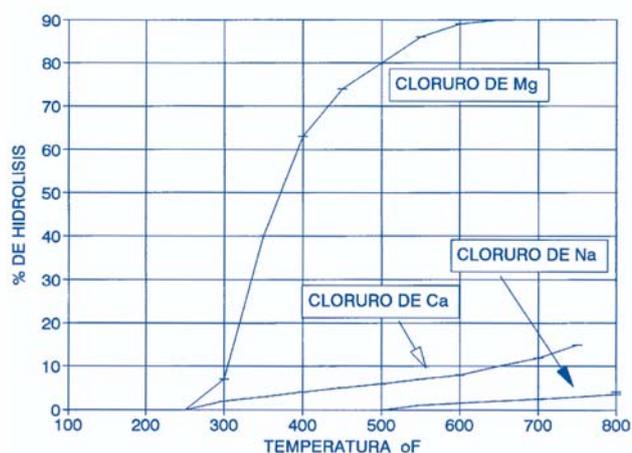
Fig. 20- Diagrama de un equipo desalador electrostático



Si bien las sales de un petróleo se determinan en total como cloruro de sodio, el que más interesa por su potencial ácido es el cloruro de magnesio, en la Fig.21 se muestra la descomposición de los cloruros más importantes durante la destilación.

Por hidrólisis el cloruro de magnesio libera ácido clorhídrico que al condensar forma soluciones muy corrosivas para los equipos de destilación. El agregado de la solución de soda cáustica a la entrada del desalador, hace que el magnesio tome la forma de hidróxido y el cloro de cloruro de sodio. Como este último es muy poco hidrolizable, la formación de ácido clorhídrico por el remanente de sales se torna mínimo. El cloruro de calcio, también presente en los petróleos, si bien representa menos riesgo que el de magnesio, según se deduce de la Fig.21, igualmente será neutralizado por el hidróxido de sodio.

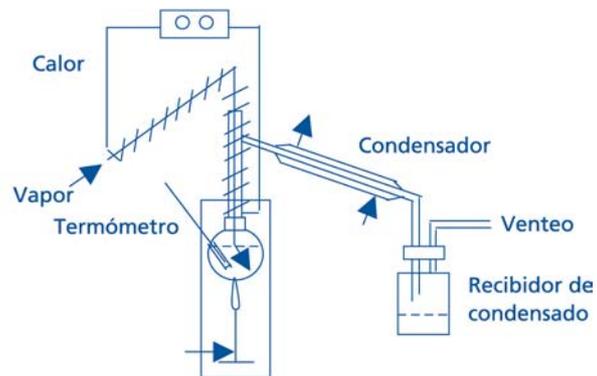
Fig. 21- Descomposición térmica de cloruros durante la destilación



La formación de ácido clorhídrico se habrá minimizado con los tratamientos antes mencionados, pero no anulado totalmente. El remanente de cloruro de sodio y los cloruros de calcio y magnesio no neutralizados, cuya concentración depende de la eficiencia de la mezcla de agua cáustica y petróleo, tendrán un porcentaje de hidrólisis y algo de ácido clorhídrico evolucionará hacia los equipos de condensación. La última neutralización se hará con amoníaco (u otros productos comerciales más complejos) a la cabeza de la torre, de tal forma de tener agua condensada con pH 8 en los condensadores de cabeza de torre, como se muestra en la Fig. 28.

Las sales presentes en los petróleos se determinan por extracción en agua y titulación de cloruros por técnicas analíticas apropiadas, generalmente potenciométricas. Cuando se requiere determinar las sales hidrolizables, o más precisamente la potencialidad de generar acidez del petróleo, se puede utilizar el método de Davis, Jones y Neilson (5.1.9), que se muestra en la Fig. 22.

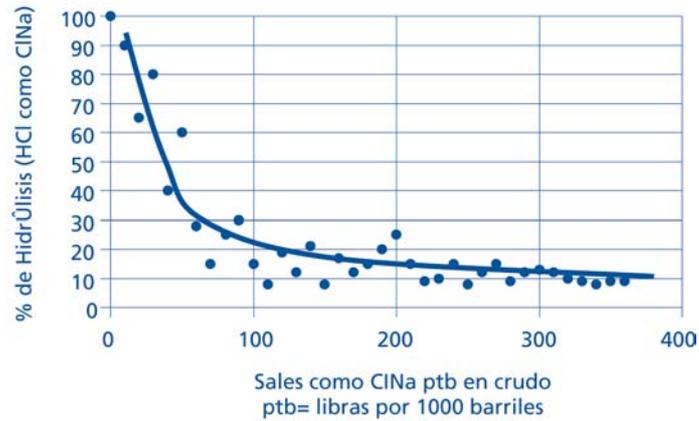
Fig. 22- Aparato para determinar la hidrólisis de sales en petróleos crudos.



La eficiencia de la neutralización de la acidez potencial de los petróleos con soluciones de soda cáustica depende de varios factores. Por un lado la concentración de la solución debe ser diluida, para permitir la máxima difusión en el cuerpo del crudo, resultando de la experiencia que una concentración del tres por ciento da buenos resultados. La temperatura debe ser la más alta posible, compatible con la presión del sistema para evitar evaporación, generalmente unos 100 - 110 °C antes de entrar al desalador. La solución cáustica debe ser agregada lo más alejado posible del desalador, para lograr una mezcla lo más íntima posible al pasar por bombas centrifugas, intercambiadores térmicos y válvulas emulsificadoras.

Si la cantidad de soda cáustica a agregar al crudo se calculara de la relación estequiométrica con las sales totales como cloruro de sodio, significaría un exceso, considerando que, según determinaciones del autor, la relación de cloruros más probable es 30% de Mg, 10% de Ca y 70% de Na. La aplicación del método de la Fig. 22, en un trabajo no publicado por el autor sobre los petróleos nacionales, permitió confeccionar la Fig. 23, cuya aplicación fue probada por años en varias unidades de "topping". La concordancia de las cantidades obtenidas por la Fig. 23 y la realidad, dependen de la eficiencia de la mezcla *soda - petróleo* en planta.

Fig. 23- Hidrólisis de las sales del petróleo



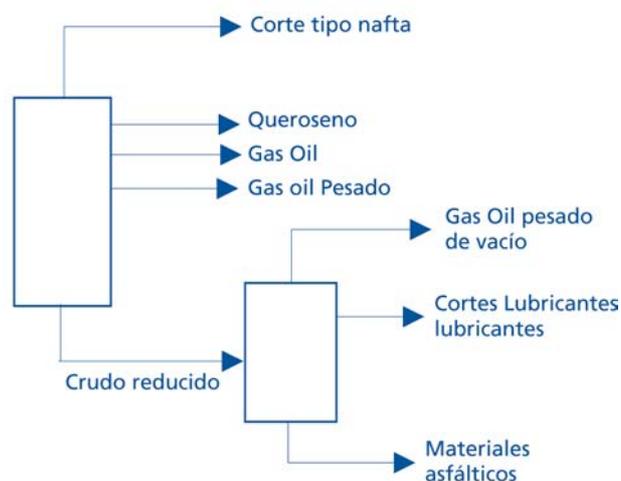
Como puede observarse en la Fig. 23, el porcentaje de hidrólisis aumenta considerablemente al reducirse el contenido de sales del petróleo. Por esta razón, según ya se mencionó, se debe neutralizar la acidez generada aun luego de una correcta neutralización de la potencial.

2.2. OPERACIONES DE REFINACION, TOPPING Y VACIO

Al hablar de operaciones de refinación de "Topping" y Vacío nos referimos a destilaciones, una a presión atmosférica y otra a presión reducida. La separación conservativa de las fracciones del petróleo se hace modernamente en equipos continuos, similares a los que hemos estudiado como flash de laboratorio. La necesidad de dos etapas esta relacionada con la estabilidad del material, que a unos 350-375 °C sufre descomposición térmica. En la Fig.14 se mostró una destilación de laboratorio en dos etapas, atmosférica y vacío, luego corregida por la diferencia de presión.

En las refinerías modernas es muy difícil encontrar unidades de Topping que no estén relacionadas con la correspondiente de vacío, para hacer económica la operación global. Las operaciones industriales de destilación siguen todas el mismo esquema, tal como se ha simplificado en la Fig.24, donde se han colocado los cortes del petróleo que generalmente se obtienen.

Fig. 24- Esquema "Topping" y Vacío



En la tecnología se dispone de distintos esquemas de torres de destilación, ya sean a presión normal o reducida y de los internos de las mismas. La diferencia fundamental entre una torre de Topping y una de vacío estriba en que la de vacío debe ofrecer menor pérdida de carga (pérdida de presión), para facilitar la obtención de una presión menor a la normal en forma más económica. Por esta razón son más anchas y sus internos más simples. En la Fig.25 se muestra un corte de una torre de Topping, con el interno denominado *platos de burbujeo*.

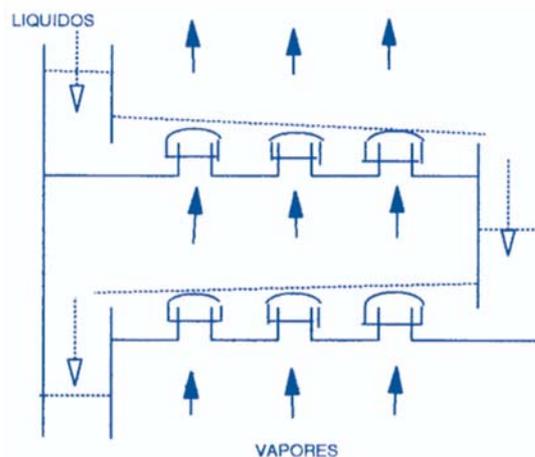
Los productos obtenidos en la destilación Topping tendrán entre otros los siguientes destinos

CORTE TIPO NAFTA:	A MEZCLADO PARA NAFTA COMERCIAL A REFOMADO PARA MEJORAR CALIDAD
QUEROSENO:	A COMBUSTIBLES PARA AVION A REACCION A COLOREO PARA "KEROLEN"
GAS OIL:	DIRECTO A LA VENTA COMO GAS OIL
CRUDO REDUCIDO	A COMBUSTIBLE FUEL OIL (AJUSTE VISCOSIDAD) A CARGA UNIDAD DE VACIO P/LUBRICANTES A CARGA UNIDAD DE VACIO P/ASFALTO VIAL

En la Fig. 26 se muestra la relación entre las distintas destilaciones de laboratorio y el fraccionamiento de la torre. En la entrada del material caliente a la torre ocurre un "flash", mientras que a través de la altura de la misma el análisis de laboratorio representativo es la TBP.

La ASTM solo es de control, dada su simplicidad, considerando que normalmente un control de destilación requiere un análisis cada 2 a 4 horas.

Fig. 25- Corte parcial torre de platos de burbujeo



En la Fig. 27 aparece el sistema combinado de "Topping" y Vacío. La Fig. 28 amplía la cabeza de la torre de "Topping", con las temperaturas, pH e inyección de amoníaco para controlar la corrosión ya mencionada. En la Fig. 25 puede observarse el interior de la torre con platos de burbujeo, con la circulación de los vapores ascendentes y los líquidos descendentes, para aumentar el contacto líquido vapor que debe tender al equilibrio. El denominado "demister" de la Fig. 27 es una malla metálica agregada para evitar que, por borboteo, gotas de aceites pesados y coloreados contaminen los cortes superiores de la torre.

Las torres de vacío para lubricantes, con petróleos aptos, permiten obtener como cortes laterales los "cortes para lubricantes", con ellos por tratamientos especiales y mezclas se obtendrán los lubricantes de uso en el mercado.

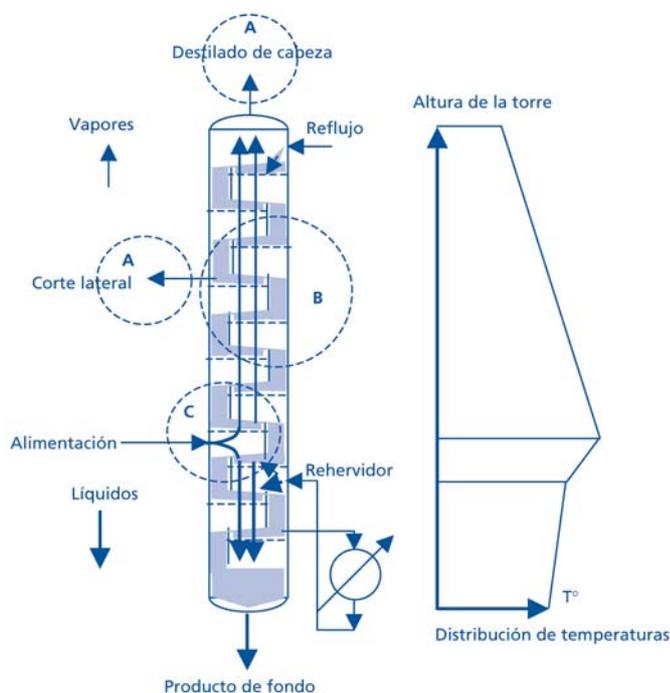
Los petróleos que no son aptos para lubricantes o todos si no se dispone de vacío lubricantes, son procesados en los denominados vacío para combustibles. Estos sacan generalmente dos cortes laterales, que tienen como destino más aceptado ser alimentación de unidades de craqueo catalítico. El fondo de torre se denomina *crudo reducido de vacío* que, si el petróleo es apto, puede ser ajustado a asfalto vial.

El *crudo reducido de vacío* puede tener otros tres destinos, según la integración de la refinería que se trate: unidad de coque, reductor de viscosidad o combustible *fuel oil*.

Al fondo de la torre de "Topping" generalmente se lo denomina *crudo reducido de topping*, resultando la carga natural de las unidades de vacío. De haber excedente el destino normal resulta el *fuel oil*, o combustible pesado para máquinas de combustión externa, calderas.

Los combustibles pesados, los de menor calidad dentro de la refinería, resultan el vertedero de los materiales cuyo destino a combustibles más nobles, como el *gas oil*, no lo permite la especificación (conjunto de normas que autoriza a incluir dentro de una categoría un producto).

Fig. 26- Columna de destilación industrial y su relación con el laboratorio



Destilaciones de laboratorio relacionadas

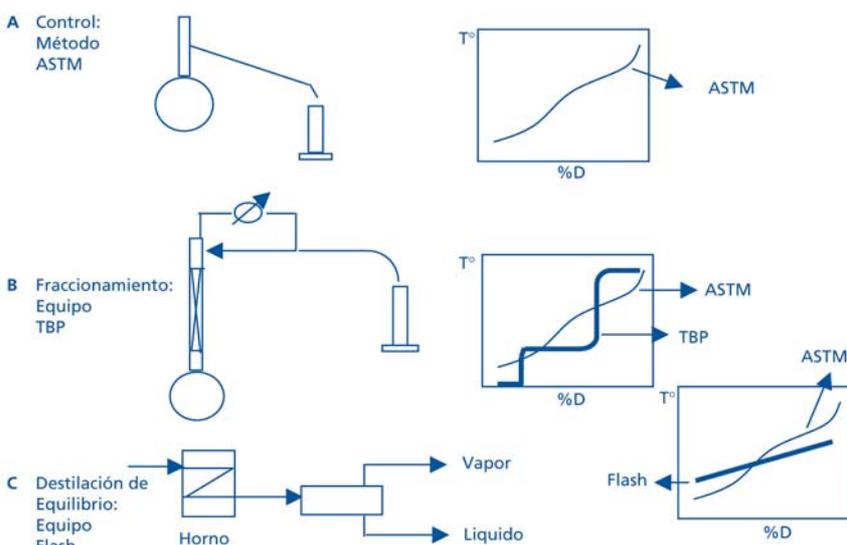
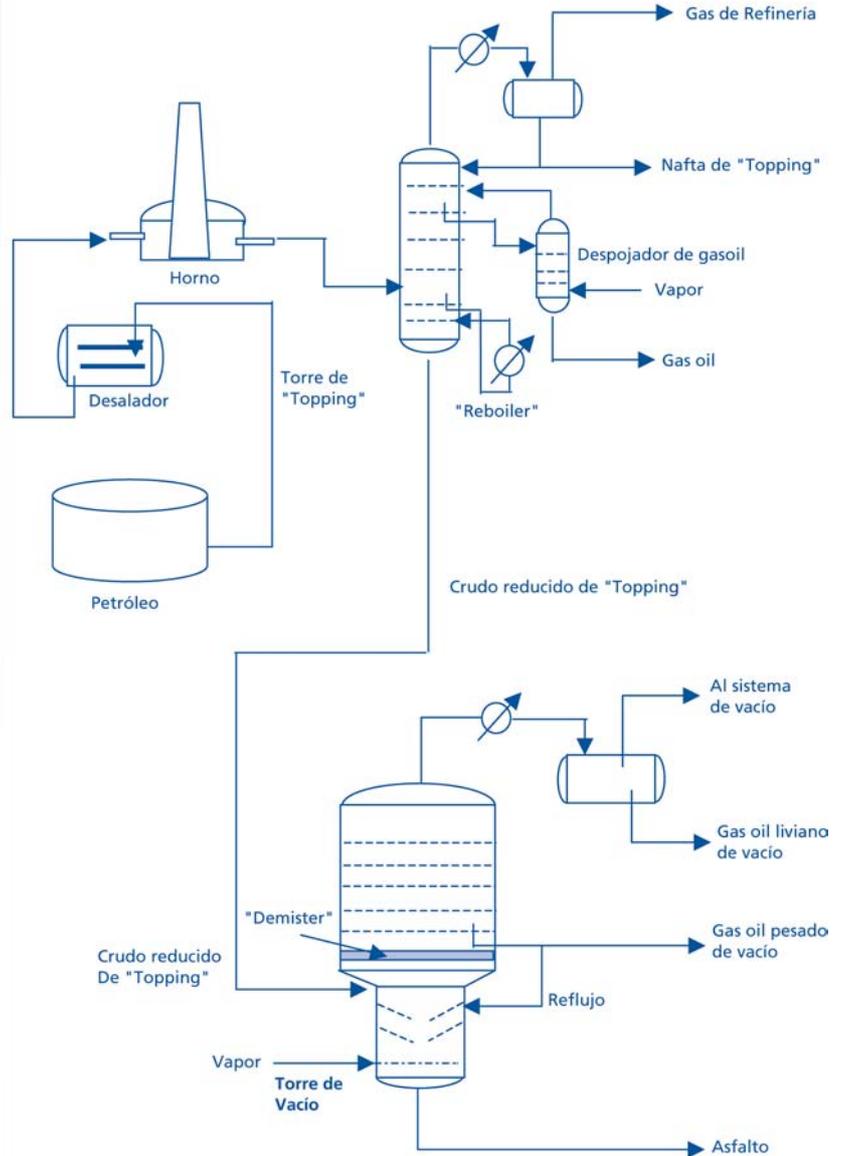


Fig. 27- Unidad combinada de "Topping" y Vacío



EJEMPLO 2.

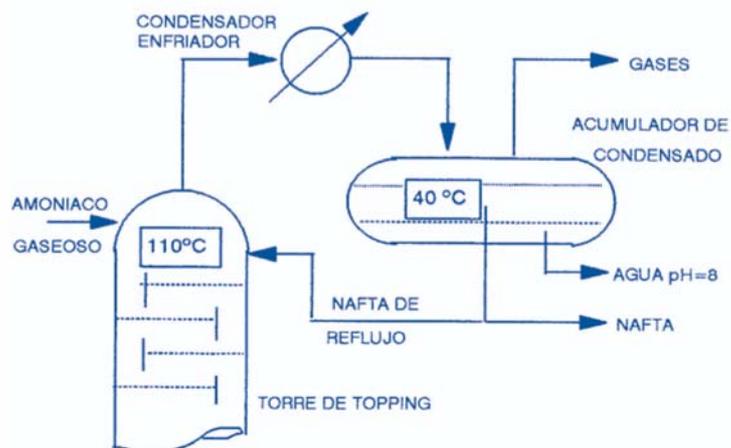
Debemos procesar en una unidad de "Topping" un petróleo con el siguiente análisis (Fig.29):

DENSIDAD 0,834

DESTILACION TBP	T°C P atm.	T°C P 5 mmHg	T°C; atm. Corregida
0 %	30	-	-
10 %	100	-	-
20 %	150	-	-
30 %	220	-	-
40 %	275	-	-
50 %	320	-	-
60 %	350	-	-
70 %	-	220	392 *
80 %	-	240	420 *
85 %	-	350	540 *
90 %	-	-	-
100 %	-	-	-

* Fig.15

Fig. 28- Sistema de cabeza de una torre de "Topping"



Los productos que se espera producir tienen las siguientes especificaciones, de acuerdo al mercado consumidor:

CORTE TIPO NAFTA:	Punto Final	ASTM	Máx.	220°C
QUEROSENO:	"	"	"	280 "
GAS OIL:	"	"	"	320 "

Perdidas estimadas en la destilación industrial total 0,5 %

Se desea una estimación de los rendimientos de productos y algunas de las propiedades que se pueden esperar de los mismos.

1º- TEMPERATURAS DE CORTE TBP SEGUN LA ASTM POR PRODUCTO

NAFTA	:	PF ASTM.	220 °C	TBP = 220+12 = 232 °C *
QUEROSENO:	"	"	280 "	" = 280+ 7 = 287 " *
GAS OIL	:	" "	320 "	" = 320+ 5 = 325 " *

* Fig.30

2º- RENDIMIENTO EN DESTILADOS

% CORTE TIPO NAFTA	31 *
" QUEROSEN	13 *
" GAS OIL	8 * Fig.29
" PERDIDAS (estimadas)	0,5

DESTILADO TOTAL	52,5% (+ pérdidas)
CRUDO REDUCIDO	47,5%

3º- CURVA FLASH A PARTIR DE LA TBP

Ca (10-70 %) TBP	= (392-100)/60	= 4,86
Ca (10-70 %) FLASH	=	3,4*
T° 50 % TBP	=	320
T° 50 % FLASH	=T° 50% TBP - 34	= 286

* Fig.13

CURVA FLASH: PUNTO DEL 0% = 286 - (50 x 3,4) = 118 °C
 PUNTO DEL 100% = 286 + (50 x 3,4) = 456 °C

4º- TEMPERATURA DE ENTRADA A LA TORRE

Tº FLASH DEL 58,5 % DESTILADO = 295 °C Fig. 29

5º.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Según la Fig.31 un petróleo con 31 % de corte tipo nafta (gasolina) y 0,834 de densidad puede catalogarse como de base MIXTA o INTERMEDIA (en el límite). En este caso, de la TABLA 7, podemos estimar que las propiedades más importantes de nuestro petróleo y sus productos, variarán entre los siguientes extremos:

PETROLEO	K UOP	= 11,8 - 12,0
NAFTA DE TOPPING	NUMERO DE OCTANO	= 50 - 61
LUBRICANTES	INDICE VISCOSIDAD	= 65 - 85

Dado el hecho de encontrarse en el límite con una base parafínica, podemos arriesgar que nuestro petróleo tenderá hacia esas propiedades, por tanto el K UOP estará mas cerca de 12, el número de octano de la nafta de Topping tenderá a valores bajos y el índice de viscosidad a los valores altos.

Fig. 29- Destilación TBP y "Flash"

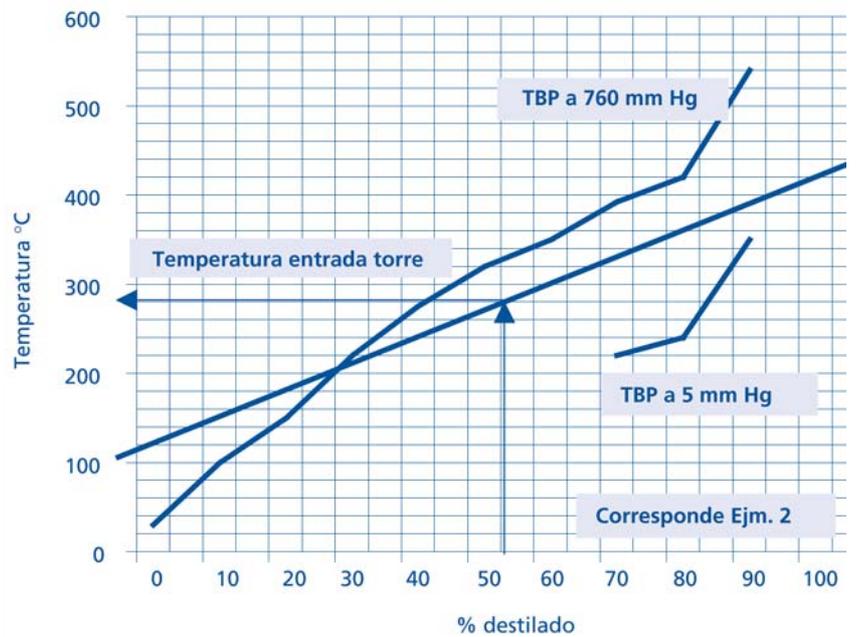
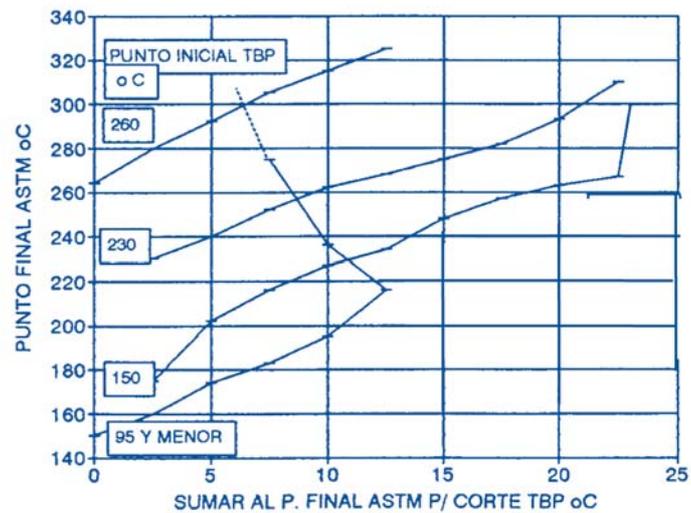


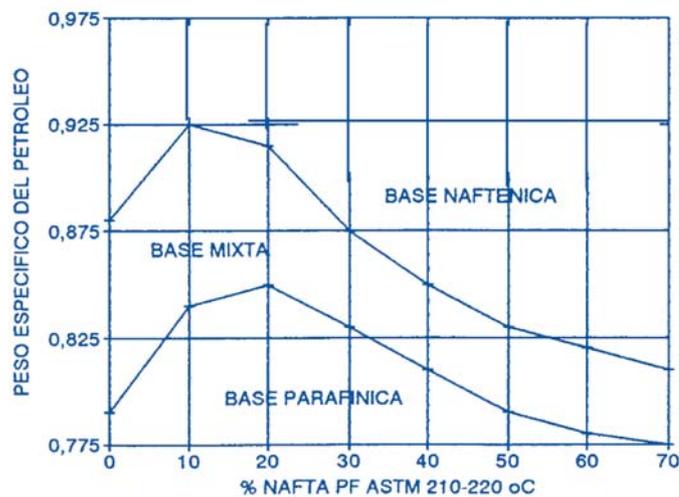
Fig. 30- Corrección Punto Final ASTM y Punto de corte TBP



2.3. PROCESOS DE REFINACION, CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS

Denominamos procesos a las técnicas de refinación que involucran reacciones químicas durante su desarrollo. Los procesos se diseñan para lograr la mayor cantidad del producto de reacción buscado, a partir de una carga o reactante, en un marco de condiciones de reacción tecnológicamente razonables (temperatura y presión) y costos competitivos.

Fig. 31- Base de un petróleo según su contenido de nafta



El recipiente, contenedor o lugar físico donde ocurre la reacción química, se denomina Reactor. Para el diseño de un reactor se necesita conocer:

Datos químicos:

- Tipo de reacciones químicas
- Velocidad de las reacciones
- Termodinámica de las reacciones

Datos físicos:

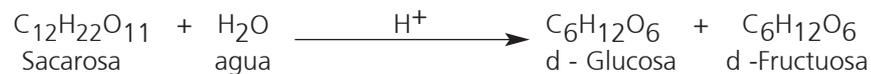
- Transferencia de cantidad de movimiento
- " de masa

" de calor
Velocidades de las transferencias

Con los datos físico - químicos se realiza un modelo matemático de la reacción. La natural complejidad de las reacciones químicas, en especial tratándose de petróleo, obliga normalmente a diversas etapas previas de laboratorio, banco y planta piloto, antes de completar por aumento de escala un diseño comercializable de reactor.

La química clásica estudia por medio de la estática el equilibrio de las reacciones, con lo cual se puede determinar que reacciones pueden ocurrir. La ciencia que se encarga de predecir la velocidad con que esas reacciones van a ocurrir, se denomina Cinética Química. Es de destacar que mientras la estática de las reacciones tiene un carácter teórico, la cinética es predominantemente experimental.

La ecuación cinética fundamental proviene de los estudios de L Wilheimy (1850) sobre la inversión de la sacarosa en medio acuoso ácido.



Wilhelmy demostró que la velocidad de disminución de la concentración de sacarosa (C_S), con respecto al tiempo, era una función lineal de la concentración de sacarosa no convertida, o:

$$- \frac{dC_S}{dt} = k C_S$$

La constante de proporcionalidad (k) se denomina "constante de velocidad de reacción", o coeficiente específico de reacción.

Podemos ver que si bien en la ecuación estequiométrica aparece el agua como reactivo, en la cinética no aparece. Esto se debe a que el agua se encuentra en una concentración de exceso tal que su disminución no afecta la reacción. Otra observación válida nos muestra que el catión proveniente del ácido presente, no interviene ni como reactivo ni como producto de reacción, resultando ser un catalizador de la reacción.

Cuando como en el caso de la transformación de la sacarosa, la velocidad resulta proporcional a la primera potencia de la concentración del reactante, se dice que la reacción es de *Primer Orden* con respecto a la sacarosa. Si tomáramos el otro reactante, el agua, que dijimos no influye en la reacción, el orden sería *Cero*.

El orden de una reacción es un dato empírico, resultando ser el valor numérico al que hay que elevar la concentración en el segundo miembro de la ecuación de velocidad, para obtener experimentalmente concordancia entre la ecuación y la realidad. En la reacción hipotética:

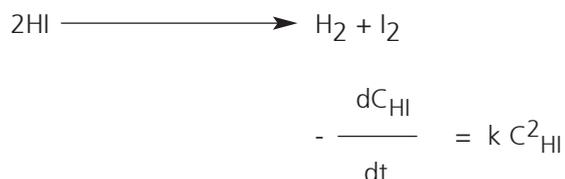


$$- \frac{dA}{dt} = K C^a A C^b B C^0 C$$

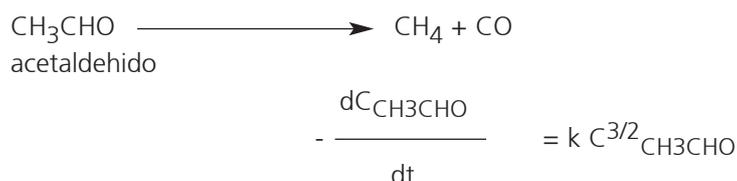
El orden de la reacción con referencia a A, será: $a + b$, puesto que la influencia de C, al estar elevada a *cero*, será *uno*, no afectado la velocidad.

Es interesante destacar que en una reacción química debemos diferenciar entre la estática de la misma, regida por la molecularidad o sea la cantidad de moléculas involucradas,

y la cinética, cuya caracterización fundamental es el orden de la reacción, vinculada experimentalmente a la velocidad. En algunos casos el orden y la molecularidad coinciden, como en la reacción:



En otros casos como en:



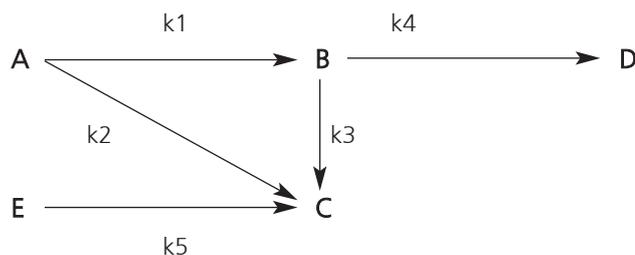
no hay concordancia entre la molecularidad y el orden de la misma. Los ordenes fraccionarios resultan de mecanismos de reacciones complejas, formados por varios pasos elementales, cuya suma conduce a la velocidad total. En el caso de reacciones complejas no siempre es posible determinar cada paso elemental, cuando se conocen estos pasos elementales, el valor de la cinética química estriba en hallar el paso determinante de la velocidad.

La intensidad con que ocurre una reacción, la extensión de la misma, es denominada conversión. Generalmente se habla de conversión total y se refiere al valor final al término de la reacción. En la determinación de las velocidades de reacción, se hacen conversiones puntuales, a tiempos definidos. La conversión se define como:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Moles del reactante consumido}}{\text{Moles iniciales del reactante}} = X_0$$

La posibilidad que una reacción química compleja se aparte del camino que lleva al producto deseado, puede producir una pérdida de rendimiento. En las reacciones simples, resulta generalmente fácil determinar las variables que afectan la conversión, como temperatura o presión. En sistemas que involucran reacciones complejas, formados por una familia de reactantes, como el caso de sistemas multicomponentes de hidrocarburos, puede resultar más laborioso identificar los factores que inciden en rendimiento y conversión.

El esquema siguiente muestra un sistema de reacciones complejas, con reacciones simultáneas (A; B o C), consecutivas (A, B, D; A, B, C) y paralelas (A, B; E, C)



Tratándose de una forma esquemática simple, se han supuesto reacciones de primer orden. Si el reactante principal es A, la velocidad de reacción sería:

$$dA/dt = -(k_1+k_2) A$$

Que no nos informa con respecto al producto principal a obtener, supuesto B. La conversión a B sería:

$$dB/dt = k_1A - (k_3 + k_4)B.$$

Avanzando en el razonamiento:

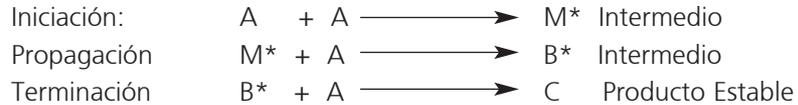
$$\frac{dB/dt}{dA/dt} = \frac{k_1A - (k_3 + k_4) B}{-(k_1 + k_2) A}$$

$$dB/dA = - \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \frac{k_3 + k_4}{k_1 + k_2} \frac{B}{A}$$

La integración de la ecuación anterior nos permitiría hallar la relación B/A , o sea el rendimiento del producto B a partir del reactante A .

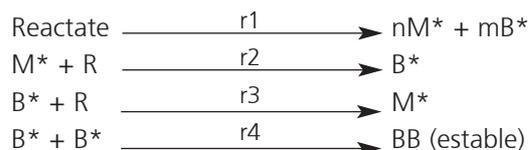
Un importante grupo de reacciones, desde el punto de vista del sistema multicomponente de hidrocarburos, lo constituye las *Reacciones en Cadena*.

En esencia una reacción en cadena entra dentro del tipo de *reacciones consecutivas de tres etapas*. Esquemáticamente podemos escribir:



Los productos intermedios de las reacciones en cadena son partículas activas, ya sea con carga eléctrica o no, que generan las reacciones de propagación de la reacción principal. Los intermedios primarios (M^*) o secundarios (B^*), consumen el reactante, aumentando el rendimiento de productos de reacción.

Las reacciones se van agotando, terminando, al desaparecer los intermedios activos. Esta desaparición se puede producir por reacción entre ellos o con una molécula del reactante para formar un producto estable, como por choque sobre las paredes del reactor y consecuente pérdida de su energía de activación, o por secuestro con algún agente inhibidor. Un esquema más general se plantea a continuación, donde los reactantes prácticamente constituyen el 100% al iniciar el proceso, como podría ser una descomposición térmica de aceites de petróleo. El resumen de las reacciones sería:

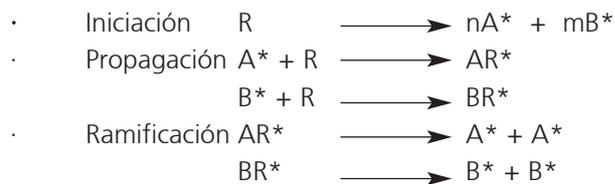


El balance instantáneo de B^* resulta:

$$mr_1 - r_2B^* + r_3B^* - 2r_4B^{*2} = 0$$

Como se observa, las reacciones de iniciación y portadoras de la reacción, son de primer orden, dado que los reactantes, R, se encuentran en una concentración tan alta que no intervienen en la velocidad. La reacción de finalización es de segundo orden.

Cuando los intermedios activos o portadores de las reacciones, se dividen a su vez en dos portadores, las reacciones en cadena se ramifican, aumentando la concentración de portadores en forma geométrica. En estas condiciones, con concentraciones, temperaturas y presiones favorables, la velocidad de propagación se puede hacer infinita, pudiendo estar en presencia de una explosión.



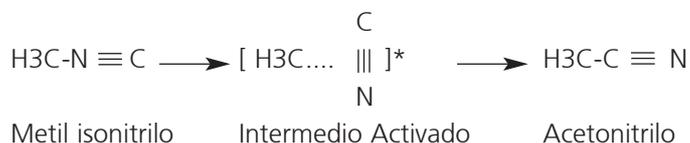
En este caso las reacciones de terminación no alcanzan a contrarrestar las de propagación con ramificaciones.

2.3.1. ELEMENTOS DE TERMODINAMICA APLICADA A LOS HIDROCARBUROS

Es un hecho experimental que la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Arrhenius (1888) estimó que el paso de un estado químico a otro involucra un intercambio de energía, que por un lado venza una barrera energética propia de las moléculas en reacción y luego libere o absorba energía de acuerdo a los estados energéticos iniciales y finales. Supongamos la reacción de primer orden de formación de acetonitrilo a partir del metil-isonitrilo:



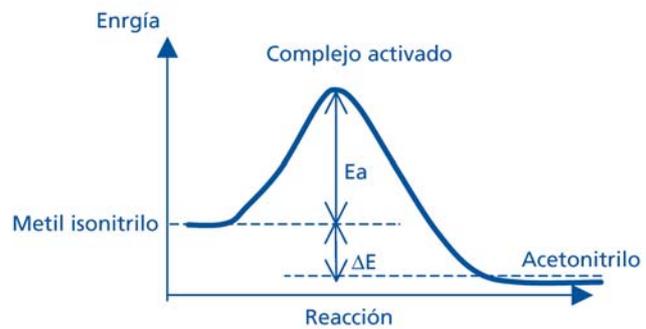
Las teorías más aceptadas interpretan que para pasar de un estado molecular a otro, o sea para la redistribución de los átomos, se necesita energía para forzar la molécula a un estado intermedio activado (barrera energética, complejo activado), previo a llegar al producto final:



A la energía necesaria para llevar al reactante hasta el punto más alto, para pasar la barrera energética, Arrhenius la llamó *Energía de Activación*, E_a . La energía se transmite de una molécula a otra por choques, el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, permitiendo que más moléculas adquieran la Energía de Activación.

En la Fig. 32 se han representado cualitativamente los cambios energéticos para la reacción metil isonitrilo - acetonitrilo. ΔE , representa la diferencia energética entre el producto y el reactante, que nos dice que se trata de una reacción exotérmica, libera calor.

Fig. 32- Energía de activación



La ciencia que estudia las transformaciones de la energía es la *termodinámica*, una parte de la cual, la referida a la energía involucrada en las reacciones químicas, es la *termoquímica*. Desde un punto de vista tecnológico, interesa la transformación de la energía, primer principio de la termodinámica (la energía no se crea, se transforma), y las *formas* de transferir estas transformaciones. Las dos formas fundamentales en la transferencia de energía son calor y *trabajo*, las *formas* que interesan a los químicos e ingenieros químicos.

La primera ley de la termodinámica se puede expresar en función de calor (q) y trabajo (w), según:

$$\Delta E = q - w$$

Donde:

ΔE , diferencia de energía interna del sistema

q , calor (joules o kilo Joules)

w , trabajo (joules o kilo Joules)

Cuando se transfiere una cantidad de calor a un sistema a volumen constante, no se produce trabajo ($w = p\Delta V$), por lo tanto la energía se usa en aumentar la energía interna del mismo:

$$q_v = \Delta E, \text{ (a volumen constante)}$$

Cuando la presión es constante, por ejemplo un sistema abierto a la atmósfera, la cantidad de calor que se transfiera será usado para aumentar energía interna y el volumen, por lo que producirá también un trabajo. El cambio energético producido por la transferencia de una cantidad de calor a un sistema a presión constante, se define como diferencia de *Entalpia (H)* luego:

$$q_p = \Delta H = \Delta E + p\Delta V, \text{ (a presión constante)}$$

En la tecnología química interesan principalmente los cambios entálpicos de las reacciones, especialmente en las reacciones gaseosas, donde las diferencias pueden ser significativas entre ΔH y ΔE . Es común referirse a tales cambios, ya sean físicos o químicos, como *calores* (calor de vaporización, calor específico, calor de combustión etc.).

Las unidad de energía en el Sistema Internacional (SI) de unidades es el Joule(J). Si partimos de la Energía Cinética resulta:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 ,$$

$$(E_k) = (m) (V),$$

$$(E) = 1 \text{ Kg } 1 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ Joule}$$

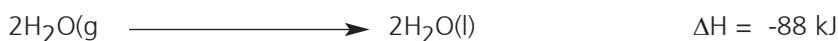
Si el cambio energético se expresa en Calorías:

1 Caloría = 4,186 kJoule (4.1.Tabla 32) Equivalente mecánico del calor

En una reacción química como la combustión del metano, la cantidad de calor generada a presión constante, determinada experimentalmente, se representa:



Al ser el cambio entálpico negativo, el proceso es exotérmico (libera calor), como la entalpía es un propiedad *extensiva*, los 801 kJ son producidos por un mol de metano (16 gr). Si se calcula el calor generado por 1000 gr se tendrán 50083 kJ, equivalentes a 11970 Calorías/Kg. La tecnología química llama a este cambio de entalpía del sistema, *Poder Calorífico inferior del metano (PCI)*. Si el agua condensara:



El cambio entálpico total para la combustión del metano, con condensación del agua generada, sería de -88 kJ, más -801 kJ, o sea -890 kJ, equivalente a 13295 Cal/Kg. A este cambio de entalpía se le llama *Poder Calorífico Superior, PCS*.

El haber sumado los ΔH de las dos reacciones anteriores, responde a otorgarle validez a la ley de Hess, *el cambio de entalpía de una reacción es igual a la suma de los cambios de las etapas en que pueda desarrollarse*.



La entalpía es una propiedad extensiva, depende de la cantidad de materia asociada a un proceso químico, como también una función de estado, depende de los estados iniciales y finales de las sustancias involucradas.

Cuando hablamos de los cambios de entalpía en reacciones, para formar un mol de un compuesto en su estado estándar a partir de sus elementos, también en sus estados normales, hablamos de entalpía de formación (ΔH°_f) o *calor estándar de formación*.

Los ΔH°_f se encuentra tabulados en los manuales de datos fisicoquímicos, generalmente a 25 °C. Por convención, el calor estándar de formación de los elementos en sus estados normales es cero. Las tablas, como la TABLA 10, permiten encontrar los cambios de entalpía estándar de cualquier reacción, por diferencia entre los calores de formación de los productos menos los reactivos

TABLA 10 Calores estándar de formación, ΔH°_f , a 25°C

Sustancia	fórmula	ΔH°_f , kJ/mol
Acetileno	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,7
Benceno	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	- 46,9
Dióxido de carbono	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5
Monóxido de carbono	$\text{CO}(\text{g})$	-110,5
Etano	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	- 84,7
Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,3
Metano	$\text{CH}_4(\text{g})$	- 74,8
Agua	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8
Agua	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8

Si volvemos a la ecuación:



$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = [2 \times (-285,8) + (-393,5)] - (-74,8) = 890,3 \text{ kJ}$$

Las reacciones químicas alcanzan en su desarrollo un equilibrio dinámico entre la reacción directa (formación de los productos) y la inversa (retroceso a los reactivos). Cuando pensamos que la reacción se completó, la realidad es que el equilibrio está tan desplazado a los productos, que, técnicamente, consideramos que se ha completado. La composición de la mezcla en el punto de equilibrio puede caracterizarse por una constante K , *Constante de equilibrio*. Para una reacción homogénea en solución, las especies químicas de la mezcla se caracterizan por la *concentración*, denominado a la constante K_c . Si la reacción fuera en medio gaseoso, podríamos tomar las presiones parciales de cada componente en la mezcla y entonces se trataría de K_p . En general:



En el caso de una reacción homogénea en fase gaseosa, como:



En el equilibrio a 472 °C, establecido experimentalmente, y con la concentración en moles, el valor de K_c resulta:

$$K_c = \frac{(0,00272)^2}{(0,0402) (0,1207)^3} = 0,105$$

La conocida ecuación de los gases ideales nos permite calcular K_p a partir de K_c :

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = MRT$$

Donde M resulta la concentración en moles por litro, se puede demostrar que:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{Donde:}$$

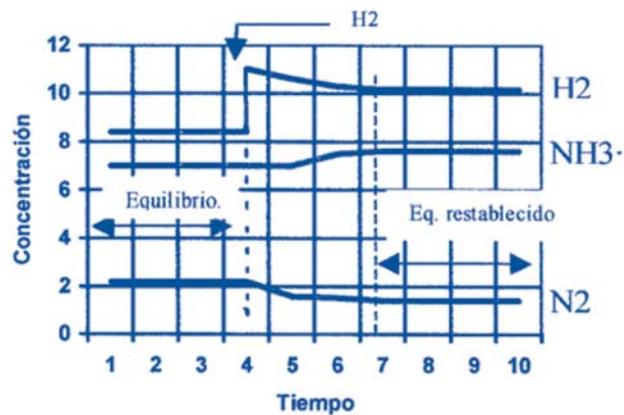
$$R = 0,0821 \text{ (l} \cdot \text{atm}^\circ\text{K} \cdot \text{Mol)}$$

$$T = 273 + 472 = 745 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$K_p = 0,105 (0,0821 \cdot 745)^{-2} = 2,81 \cdot 10^{-5}$$

Las condiciones operativas bajo las cuales se desarrollan las reacciones químicas influyen en el orden de concentraciones donde se produce el equilibrio. Si deseáramos aumentar la producción de NH_3 en el ejemplo anterior, agregaríamos H_2 , con lo cual el sistema evolucionaría para mantener la concentración (o presión parcial) del Hidrógeno y se desplazaría hacia el NH_3 , para mantener K_p . La Fig. 33 esquematiza este comportamiento de la reacción.

Fig. 33- Desplazamiento del equilibrio por agregado de H₂



Las variaciones de volumen del sistema en reacción, siguen un concepto similar al anterior (Principio de Le Châtelier), tratando de anular la causa del desequilibrio. En general podemos decir que, con el aumento de presión, las reacciones en fase gaseosa se desplazan hacia el menor volumen de sustancias en el equilibrio. En el caso de NH₃ al aumentar la presión la reacción se desplazaría hacia el menor número de moles, la producción de amoníaco.

Tanto en el caso de variaciones de composición o de presión (o de volumen), si la temperatura no varía, se mantiene el valor de la constante de equilibrio. Las variaciones de temperatura producen un cambio en la constante de equilibrio, la dirección de ese cambio depende de si la reacción es exotérmica (libera calor) o endotérmica (absorbe calor). Volvamos a la reacción de la síntesis del amoníaco:



La reacción en el sentido de los productos es exotérmica, si aplicamos calor, la forma con la cual el sistema tratará de contrarrestar el efecto de aumento de temperatura será; *desplazar el equilibrio hacia los reactivos*. Luego en la ecuación:

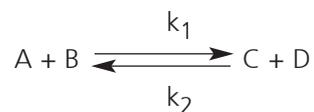
$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = 2,81 \cdot 10^{-5} \quad \text{a } 472 \text{ }^\circ\text{C}$$

Con el aumento de la temperatura deberá disminuir K_p , para que aumente la concentración de reactivos, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la producción de NH₃. En la TABLA 11, se muestran las K_p , para la síntesis del amoníaco, a distintas temperaturas.

TABLA 11 Constantes de equilibrio K_p , a distintas temperaturas

Temperatura °C	K_p
300	$4,34 \cdot 10^{-3}$
400	$1,64 \cdot 10^{-4}$
450	$4,51 \cdot 10^{-5}$
500	$1,45 \cdot 10^{-5}$

El equilibrio químico, representado por la constante de equilibrio K_c o K_p , nos dice las concentraciones de reactivos y productos a las cuales tiende el sistema, pero la velocidad con que esa tendencia se cumple, es campo de la Cinética Química. Si suponemos la reacción:



Donde k_1 y k_2 representan las constantes de velocidad de reacción (directa e inversa), en el equilibrio:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_C \cdot C_D, \quad \text{Luego:}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = K_c$$

Esta relación teórica es válida para reacciones reversibles de un solo paso, para reacciones de más pasos, si bien la constante de equilibrio se puede calcular de la reacción final, la constante de velocidad resultará de determinaciones experimentales.

En la reacción:

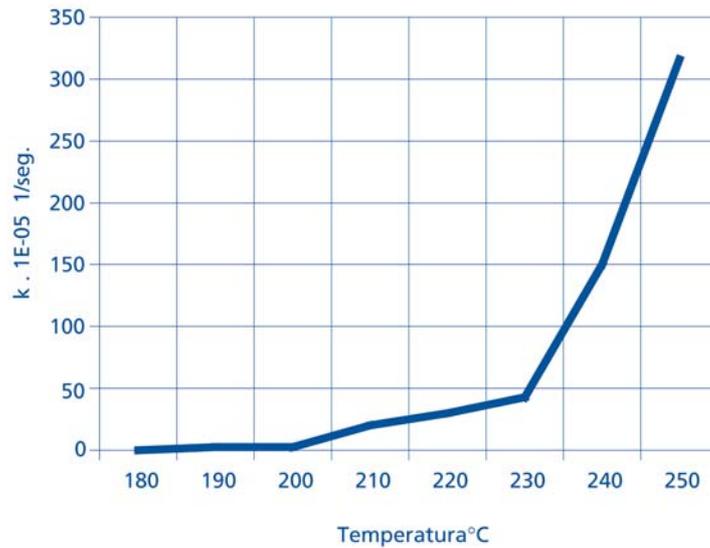


Los valores de k (velocidad de reacción), determinados experimentalmente resultan:

Temperatura °C	$k \cdot 10^{-5}$
190	2,52
199	5,25
230	63
251	316

Graficando los valores anteriores, resulta la Fig. 34, que representa la variación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura, para una reacción de primer orden.

Fig. 34- Constante de velocidad de reacción en función de la temperatura



Reacción: Metil isonitrilo \rightleftharpoons Acetonitrilo

Experimentalmente se determinó que la función k de T tomaba la forma:

$$\log k = a - \frac{b}{T}$$

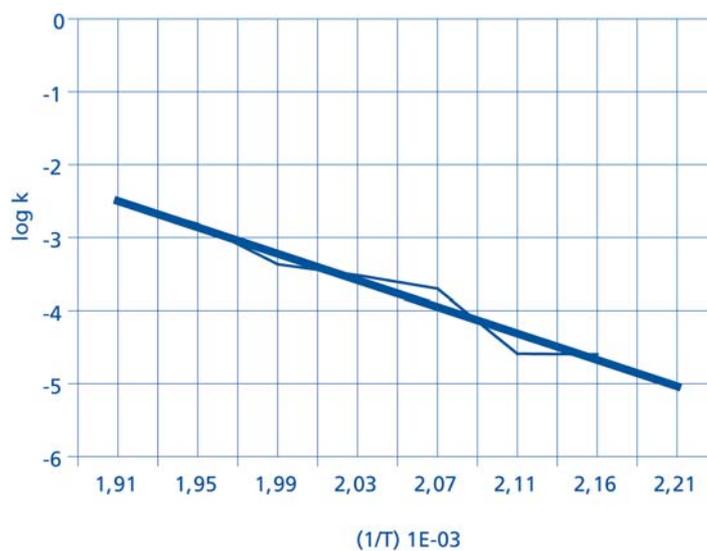
En la Fig. 35 se ha graficado el logaritmo de la constante de velocidad de reacción de la Fig. 34 en función de $1/T$, a los efectos de determinar la concordancia con la fórmula anterior.

Arrhenius observó que la mayoría de las reacciones químicas seguían la que se llamó *Ecuación de Arrhenius*:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,3RT}$$

A es una constante (en realidad varía algo con la temperatura), denominada *factor de frecuencia*, vinculada a los choques moleculares. E_a es la ya vista *energía de activación*, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Fig. 35- Log Constante de velocidad de reacción en función de $1/T$



Reacción: Metil isonitrilo \rightleftharpoons Acetonitrilo

A medida que aumenta la desviación con respecto a la recta en la representación gráfica de la ecuación de Arrhenius, se interpreta que la reacción es más compleja. Los valores de los parámetros de Arrhenius, como se denominan a E_a y A , se determinan experimentalmente tomando velocidades a distintas temperaturas para la reacción en estudio. Téngase en cuenta que el coeficiente angular de la recta es $-E_a/2,3R$. Mientras que cuando $1/T$ es igual a cero, el logaritmo de k es igual al logaritmo de A .

La pendiente de la recta de la Fig.35, será:

$$\text{Pendiente} = \frac{-2,5 - (-5)}{0,00191 - 0,00221} = -8333 \text{ [}^\circ\text{K]} = \frac{-E_a}{2,3 R}$$

$$E_a = -(-8333) \cdot 8,31 \cdot 2,3 = 159.269 \text{ [J/mol]} = 159 \text{ kJ/mol}$$

$$[E_a] = [^\circ\text{K}] [J/^\circ\text{Kmol}] = [J/mol]$$

En la Fig. 37 se muestra una gráfica que permite hallar los valores de k para varios cortes de petróleo durante la descomposición térmica de los mismos. Presentada con un arreglo distinto, está sostenida en la misma teoría que la Fig. 35.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica:

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W$$

Por el segundo principio:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

A presión y temperatura constantes:

$$\Delta H = \Delta Q = \Delta E + \Delta W$$

Considerando a W , como la suma del trabajo contra la presión y un nuevo término, ΔF , que engloba todos los trabajos distintos a $p\Delta V$. Y haciendo a ΔH igual a $T\Delta S$:

$$T\Delta S = \Delta E + p\Delta V + \Delta F$$

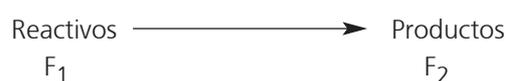
La entalpia, definida en el primer principio, considera el trabajo contra la presión constante:

$$T\Delta S = \Delta H + \Delta F \quad \text{luego:}$$

$$\Delta F = -(\Delta H - T\Delta S)$$

ΔF , energía libre, para algunos autores ΔG energía de Gibbs, representa aquella parte de la energía del sistema que puede transformarse en trabajo a presión y temperatura constantes, *la energía útil del sistema*.

Las variaciones de energía libre determinan la *probabilidad termodinámica* de ocurrencia de un cambio en un sistema. En el equilibrio, ΔF es igual a cero, no hay trabajo útil.



Para que el sistema entregue trabajo útil debe estar alejado del equilibrio, $F_1 > F_2$, por lo tanto $\Delta F = F_2 - F_1 < 0$, en estos casos el cambio será espontáneo o natural, desarrollándose con mayor profundidad cuanto mayor el valor absoluto de la magnitud negativa. Si $\Delta F > 0$, el sistema necesita energía para desarrollarse, será *no espontáneo*.

La energía libre de formación de los elementos a partir de sus estados normales, ΔF_{form}^0 , permite calcular el ΔF de una reacción. los ΔF_{form}^0 se encuentran tabulados en tablas en los manuales de magnitudes termodinámicas, como la TABLA 12, parcial.

La dependencia de ΔF con la temperatura, hasta unos 1000 °C, se expresa en **forma aproximada con:**

$$\Delta F_T = a + bT$$

Conociendo ΔF_{form}^0 a dos temperaturas se puede formar un sistema de ecuaciones para hallar los coeficientes a y b .

Supongamos la reacción:



$$\Delta F_{25^\circ C} = \Delta F_{\text{form } -C_4}^0 + \Delta F_{\text{form } C_3}^0 - \Delta F_{\text{form } C_7}^0$$

$$\Delta F_{25^\circ C} = 71,5 - 23,5 - 8,2 = 40,1 \text{ kJ/mol} \equiv 40.100 \text{ J/mol}$$

Como $\Delta F_{25^\circ C}$ es positivo, la reacción a esa temperatura no se desarrollará, en cambio.

$$\Delta F_{527^\circ C} = 207,0 + 127,4 - 366,0 = -31,6 \text{ kJ/mol} \equiv -31600 \text{ J/mol}$$

Resulta termodinámicamente probable, al ser $\Delta F_{527^\circ C}$ negativo.

Los coeficientes a y b de $\Delta F_T = a + bT$, se podrán calcular del sistema de ecuaciones lineales, con T en °K:

$$a + 298b = 40.100$$

$$a + 500b = -31600$$

Que resolviendo, resulta:

$$a = 82390$$

$$b = -142$$

La variación de ΔF con la temperatura para la reacción estudiada, responde a la fórmula:

$$\Delta F = 82.393 - 142T$$

Si hacemos $\Delta F = 0$, encontraríamos la temperatura de equilibrio de la reacción,

$$T_{\text{eq}} = 82393/142 = 580 \text{ °K} \equiv 307 \text{ °C}$$

La reacción comienza a ser termodinámicamente probable a 307 °C.

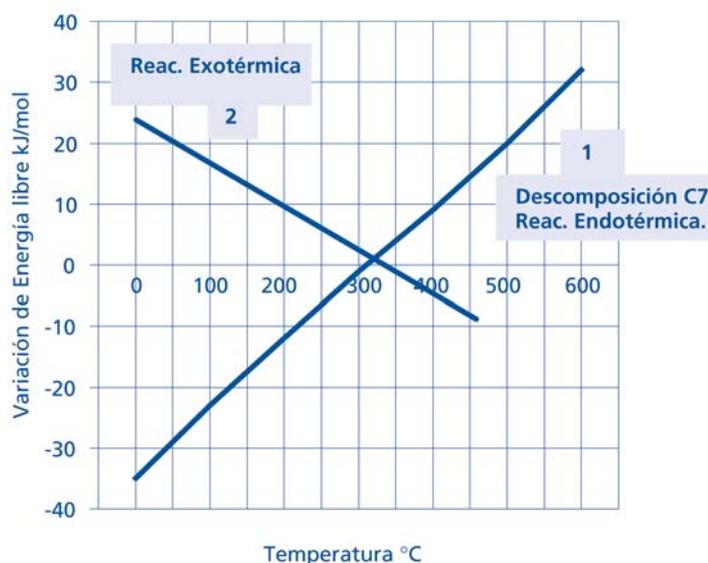
La Fig. 36 muestra la variación de ΔF con la temperatura para la descomposición del heptano, *recta 1*, que como sabemos es una reacción endotérmica (absorbe calor). Para que la reacción tome un carácter significativo en el sentido de los productos, deberemos pasar la

temperatura en que ΔF se hace cero. En una reacción exotérmica, *recta ficticia 2*, la probabilidad termodinámica se incrementa cuando la temperatura baja del punto donde ΔF se iguala a cero. A las primeras reacciones, endotérmicas, se las suele llamar de alta temperatura, mientras que a las segundas, exotérmicas, de baja temperatura.

TABLA 12 Energía libre de formación, ΔF^0_{form} , de hidrocarburos a diferentes temperaturas. (kJ/mol)

Hidrocarburo	Temperatura °C			
	25	227	527	927
Metano	-50,8	-32,8	-2,3	41,0
Etano	-32,0	4,9	66,6	151,6
Propano	-23,5	34,4	127,4	255,4
Butano	-17,1	60,9	185,0	355,1
Heptano	8,1	147,1	366,0	664,0
Buteno - 1	71,5	123,7	207,0	321,2
Benceno	129,9	164,2	221,2	300,5
Tolueno	122,3	175,0	260,5	378,8

Fig. 36- Variación de Energía Libre con la Temperatura



2.3.2. PROCESOS PIROLITICOS

La descomposición térmica, "cracking" o pirolisis de los hidrocarburos del petróleo es conocida desde los inicios de la industria, si bien en la actualidad, salvo los antiguos procesos que aún quedan en operación, solo se construyen unidades importantes de coque retardado.

El "cracking" térmico o proceso de desintegración, ha sido diseñado para valorizar el procesamiento de un petróleo, permitiendo transformar fracciones pesadas en productos más livianos y valiosos. Debemos considerar que la complejidad de los mecanismos químicos que se ponen en marcha hace que se formen moléculas más grandes o más pequeñas que las iniciales de la reacción, a partir de los mismos productos. A las primeras reacciones se las llama primarias, las que generalmente llevan a lo que esperamos, las otras serán las secundarias, no siempre queridas.

Desde el punto de vista químico la pirólisis es una reacción de primer orden (la velocidad es proporcional a la concentración de reactivos), lo que matemáticamente se expresa:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Donde C = concentración
 t = tiempo
 k = constante de velocidad de reacción

La ecuación anterior se puede escribir:

$$\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

Donde a = concentración inicial
 x = variación de a en un tiempo t

Como la concentración a es una constante:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x), \text{ luego}$$

$$k dt = \frac{dx}{a-x}, \text{ que integrando}$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^t \frac{dx}{a-x}$$

como: si $t = 0$
 $x = 0$

la integración dará:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

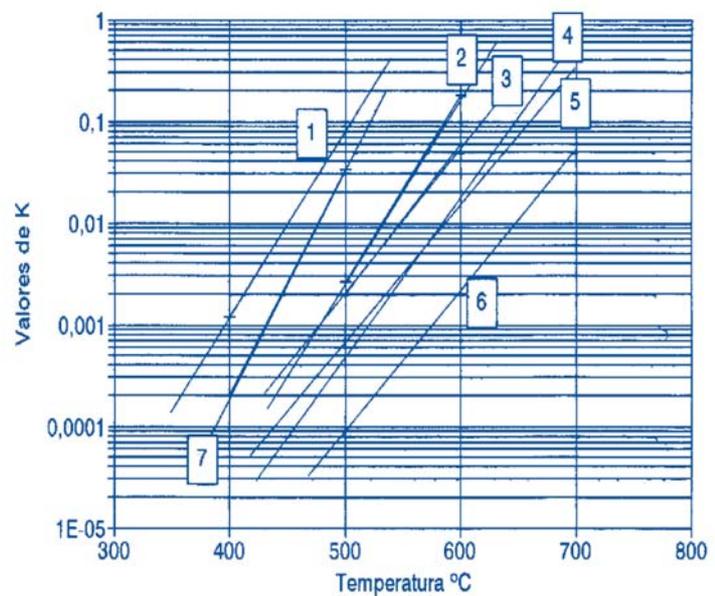
Unidad de Coqueo Retardado



Esta ecuación da la velocidad de reacción a una temperatura definida. Como la concentración inicial de reactivos, en el caso de un material de carga procedente de petróleo, es igual a 100, la ecuación cinética será del tipo

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{100}{100 - x} ,$$

Fig. 37- Constante de velocidad de Reacción fracciones de petróleo



- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1 - Destilado de vacío | 5 - Butanos |
| 2 - gas oil | 6 - Propanos |
| 3 - Material de reciclaje | 7 - Crudo reducido |
| 4 - Nafta | |

En la Fig.37, se dan los valores de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura, para varios materiales.

Al usar la ecuación cinética se toma a x como el porcentaje de producto obtenido más liviano que la carga, correspondiendo a las pérdidas, los gases, la nafta y el corte de gas oil liviano con menor punto de ebullición que el inicial de la carga. El producto de fondo (generalmente depresor de viscosidad de fuel oil) es más pesado que la carga, de no ser así habría que sumar a la conversión el material más liviano que contenga. Puede ocurrir, según el diseño de los procesos, que como se muestra en la Fig. 44, no se produzca gas oil de cracking, trabajando a reciclo total, debiéndose analizar los fondos pesados en busca de cortes más livianos que la carga para el cálculo de la conversión.

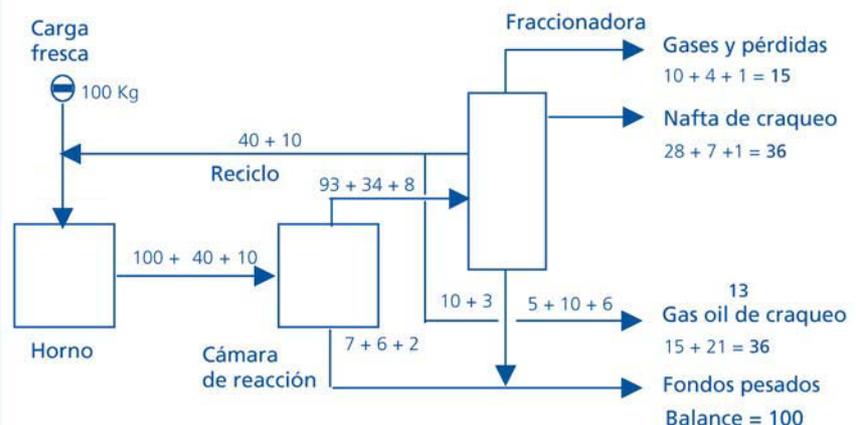
En la TABLA 13 se muestra un ejemplo de planilla resumida de operación de una planta de cracking térmico con extracción de *gas oil de cracking*. En la Fig. 39 se grafican los distintos cortes a los efectos de mostrar el concepto de conversión. En la práctica diaria las curvas de destilación de los productos pesados se llevan hasta los 350 °C aproximadamente, con lo cual se pueden realizar los cálculos de conversión. Esto evita aplicar vacío en las destilaciones de laboratorio de no ser necesario para otros fines. La Fig. 38 representa un diagrama de bloques con el balance de masa de la operación de la TABLA 13.

TABLA 13 PLANILLA DE OPERACION CRACKING TERMICO

	CARGA	PERDIDAS	GASES	NAFTA	Gas Oil Liv.	Fondos *
No determ.		3				
C1,%V liq.			4			
C2, "			3			
C3, "			2			
C4, "			3			
Liq. Vol%	100			36	13	36
Dest.ASTM						
1° Gota °C	275			30	180	310
10 %	320			52	220	340
20 %	325			70	235	352
30 %	330			80	250	360
40 %	340			88	260	364
50 %	350			93	270	370
60 %	360			100	275	376
70 %	370			111	280	382
80 %	380			129	300	390
90 %	410			155	320	408
Max °C	450			204	350	460

*Material generalmente usado para deprimir la viscosidad del fuel oil.

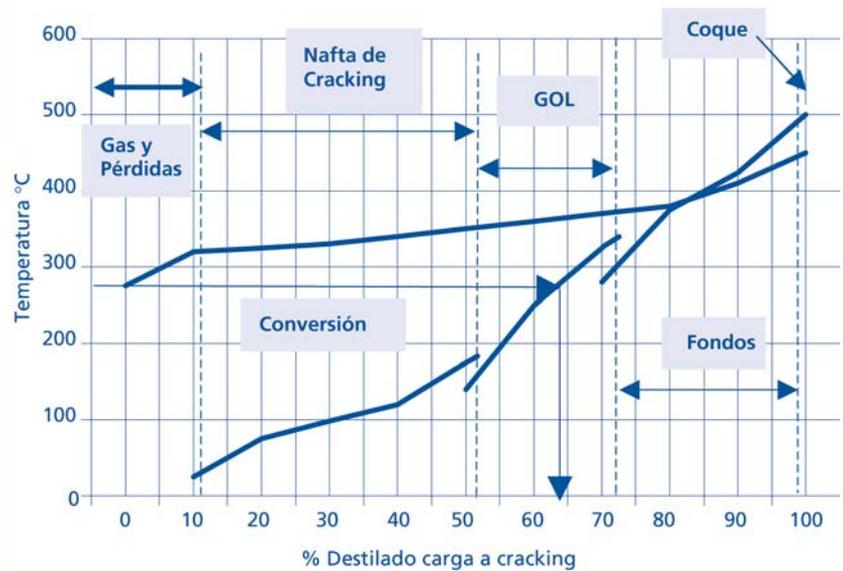
Fig. 38- Diagrama de bloques de la operación de la TABLA 13



El denominado *reciclo* de la Fig. 38 significa el retorno de parte de los materiales ya craqueados al reactor, horno tubular, de tal forma de someterlos a un nuevo paso de "cracking", con lo cual aumenta la conversión a obtener. Este aumento es menor que el esperado por cuanto los materiales ya sometidos a craqueo, son más refractarios que las cargas vírgenes. En la Fig. 40, compuesta con datos de un trabajo de Sachanen y Tilicheyief, se muestra como los distintos pasos de craqueo sobre un mismo material producen:

- Disminución del factor de caracterización (K). Indicación de aumento de la energía de activación por incremento de ligaduras múltiples en la nueva carga.
- Necesidad de aumentar el tiempo de craqueo por la misma razón anterior.
- Disminución de la conversión a pesar del mayor tiempo de exposición.

Fig. 39- Conversión en craking Térmico



La conversión total en el caso de la TABLA 13, llega al 64 % (Fig. 39). La relación de reciclo, cantidad reciclada sobre la carga virgen, resulta:

$$Rr \text{ (Relación de reciclo)} = 40/100 = 0,40$$

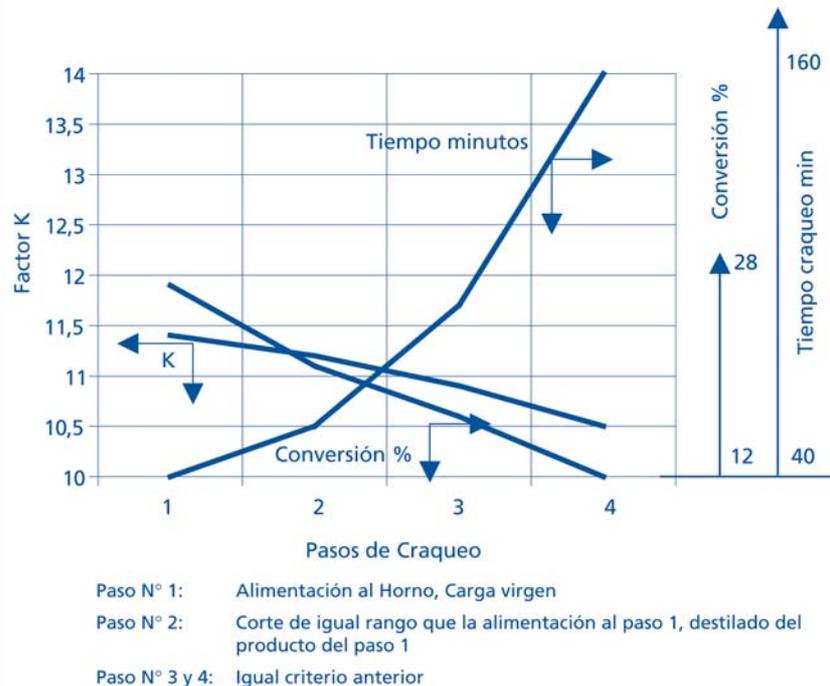
En otras palabras que el 40% de la carga convertida en el primer paso de "cracking", se retorna al horno reactor.

A cada corte proveniente del craqueo de la carga virgen, TABLA 13, al representarlo en la Fig. 39 se le ha aplicado un eje X, de tal forma que comprenda el 100% de destilado en el porcentaje de rendimiento que le corresponde con respecto al 100% de la carga virgen. Esta forma de representación permite visualizar la nafta, el gas oil y los fondos de craqueo, en el orden que se presentan durante la destilación. La línea que corta a una de las curvas de productos, partiendo del inicial de la carga virgen, indicará gráficamente la conversión.

El mecanismo de reacción mas aceptado para la pirolisis es el de; "cadena de reacciones por radicales libres". Estas son partículas reactivas formadas por la ruptura de un enlace C-C o C-H por la energía térmica, donde cada átomo conserva un electrón formando dos partículas neutras inestables, según:



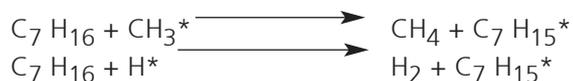
Fig. 40- Conversión, temperatura y K por Paso de craqueo



2.- Ruptura de los radicales mayores, inestables, con formación de una olefina:



3.- Desarrollo de la cadena de reacciones por los radicales más estables:



4.- Equilibrio por reacción entre los radicales libres formados:



5.- Formación de productos más pesados que la carga:



6.- Reacción teórica promedio:



Relativamente son más estables los radicales de menor largo de cadena carbonada, por ejemplo los radicales metilo y etilo, mientras que los de cadena larga son sumamente inestables. La relativa mayor estabilidad de los radicales cortos, explica la menor velocidad de reacción de la pirolisis del propano y butano, Fig.37, como así la necesidad de mayor temperatura de reacción a medida que disminuye el peso molecular de las cargas a cracking en general.

Las condiciones de reacción para cada proceso en particular quedan determinadas por los productos que se desea obtener y las cargas disponibles.

Los radicales libres tienen un corto período de vida media, del orden de 10^{-4} seg., reaccionando en ese lapso con moléculas de materia prima. La energía de activación de la reacción *radical libre - materia prima* es del orden de 70 kJ/mol, menor que la correspondiente a la descomposición directa del hidrocarburo, 300 kJ/mol promedio, razón por la cual la propagación resulta fundamentalmente de la reacción en cadena. A la reacción de ruptura directa de la estructura carbonada se la considera *iniciadora de las transformaciones*.

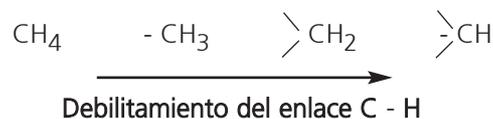
La estabilidad térmica de los hidrocarburos depende de su estructura química y peso molecular, dependencia que está relacionada con la energía de los enlaces C-C y C-H. Esta energía varía con la ubicación del enlace en la molécula y con la categoría del enlace; ligadura simple, doble, de cadena lateral, etc.

La energía de activación en las reacciones de pirolisis toma valores entre 200 y 300 kJ/mol, valores considerablemente altos, mientras que las velocidades de reacción no son elevadas. Estos datos termodinámicos y cinéticos explican la necesidad de altas temperaturas para obtener buenos rendimientos de productos.

Durante el desarrollo de los procesos catalíticos se estudiará con más detalles la estructura atómica de los elementos relacionados con los hidrocarburos, como la configuración de las moléculas de los mismos. Las ligaduras C-C y C-H, serán tratadas en particular, considerando las modernas teorías atómicas y una aproximación a la mecánica cuántica.

Como reglas generales podemos decir:

- En las parafinas el enlace C-C se debilita a medida que aumenta el peso molecular.
- La separación del H en el enlace C-H, sigue el camino de máxima estabilidad para el carbono cuaternario, continuando:

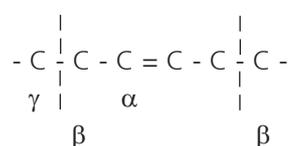


La descomposición del metano en carbono e Hidrógeno requiere alta temperatura, 1500°C , en el etano hay más probabilidades de rotura C-H que en el propano, donde a 600°C se produce etileno y metano.

- La estabilidad a la descomposición pirolítica de los hidrocarburos por series, en forma creciente, resulta:



- Los hidrocarburos olefínicos aparecen en el sistema como productos de reacción. A relativamente altas temperaturas y bajas presiones, aumenta la probabilidad de bajos pesos moleculares. A altas presiones polimerizan formando grandes moléculas. A más de 500°C y unos 4 Kg/cm^2 , sufren descomposición térmica. El enlace C-C más labil es el correspondiente a la posición β :



- Los aromáticos son los más estables de los hidrocarburos, tanto el benceno, como otros condensados, prácticamente no sufren descomposición térmica en condiciones normales. La reacción más probable es la condensación con liberación de hidrógeno. Las cadenas laterales parafínicas cortas, 2, 3 átomos de carbono, son estables, a partir de allí y a medida que crece la rama, aumenta la inestabilidad.

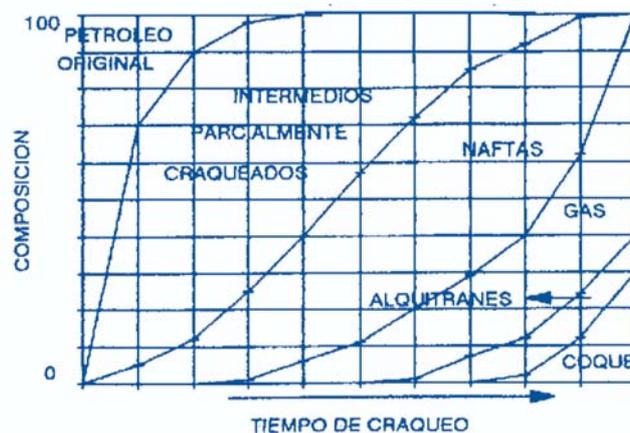
Es conveniente no confundir estabilidad térmica con reactividad química. Los enlaces múltiples si bien necesitan mayores energías de activación, son más reactivos dada su distribución electrónica y estérica. Comparando las energías de enlace, resulta que si bien las dobles tienen mayor energía que las simples tomadas individualmente, la simple ligadura componente de una doble, tiene menor energía de enlace que una simple pura.

Como regla general se puede decir que la descomposición térmica de los hidrocarburos es más probable en los enlaces C-C. A altas temperatura y bajas presiones la tendencia es a romperse en las puntas, dando más gases, mientras que a altas presiones la ruptura se desplaza al centro, aumentando la producción de líquidos.

Tanto la descomposición térmica como las reacciones químicas emparentadas, en los procesos con los hidrocarburos, son de una apreciable complejidad. Son probables en distinto grado según las condiciones operativas; descomposición, desalquilación, deshidrogenación, polimerización, ciclización, condensación de aromáticos y otras combinaciones que la tecnología capitaliza para maximizar los productos de mayor valor de mercado.

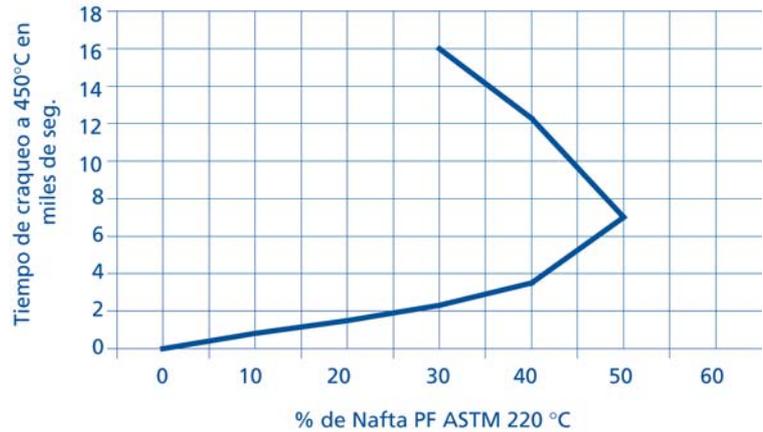
El límite teórico de la descomposición térmica de los hidrocarburos sería la formación de carbono e hidrógeno. Prácticamente, como se muestra en la Fig.41, industrialmente se llega a un gas rico en hidrógeno y metano, un alquitrán de alto contenido de carbono formado por hidrocarburos condensados de alto peso molecular y coque de petróleo, sólido, con un porcentaje de carbón fijo que puede llegar al 98 %.

Fig. 41- Descomposición del petróleo con el tiempo de craqueo



En lo que respecta a la temperatura se ha visto que con su aumento se incrementa la constante de velocidad de reacción, la presión aumentará la tendencia a las reacciones con disminución de volumen, como la polimerización y la condensación. El tiempo aumentará los rendimientos, debiendo no obstante establecerse un límite razonable ya que, tal como se muestra en la FIG.42 a temperatura constante, se llega a un tiempo en que disminuye el rendimiento del producto deseado por comenzar su propia descomposición.

Fig. 42- Rendimiento de nafta en función del tiempo de craqueo



En la TABLA 14, se pueden observar las condiciones de reacción para varios procesos de pirólisis. En la Fig. 43 se representa la conversión, a temperatura constante, en función del tiempo de reacción, para distintas cargas.

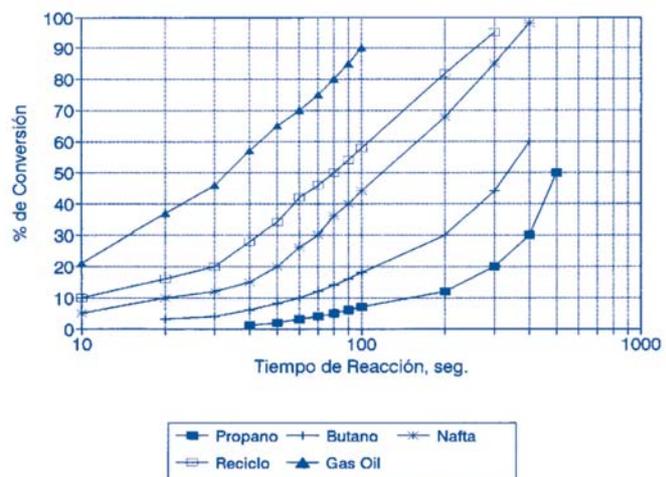
TABLA 14 PROCESOS TERMICOS CONDICIONES OPERATIVAS

PROCESO	CARGA	TIEMPO seg.	TEMPER. °C	PRESION Kg/cm2
ACETILENO	METANO	MENOR 0,1	1370	MENOR 0
ETILENO	ETANO	1	820	1
POLIMERIZACION	BUTANO	60	570	140
REFORMING	NAFTA	300	540	50
CRACKING	GAS OIL	60	490	20
REDUCTOR	CRUDO			
VISCOSIDAD	REDUCIDO	50	480	16

La Fig. 44 representa una unidad de pirólisis típica que, con ligeras variantes, puede ser usada para prácticamente todos los procesos que hemos mencionado. La reacción ocurre en el horno tubular, agregándose a continuación la cámara de "soaking" (poner en maceración) para aumentar el tiempo de reacción. Cuando se desea detener las reacciones se baja la temperatura por agregado de un producto mas frío, en una operación denominada "quench".

En los procesos pirolíticos se procede a reciclar los productos pesados de reacción, con el objeto de volver a craquearlos y aumentar el rendimiento de la planta.

Fig. 43- Conversión térmica a 550°C



Mientras que la Fig. 42 nos indica el aumento de la conversión con el tiempo, la Fig. 43 da un esquema de las reacciones de los diferentes hidrocarburos durante el desarrollo de la pirólisis. Es de destacar que en el horno la presión no permite que las reacciones tomen valores apreciables (más de 25 Kg/cm²), desarrollándose en la cámara de reacción o "soaking" (15 a 25 Kg/cm²). No obstante el horno se carboniza y en unos dos o tres meses se inutiliza y debe ser descarbonizado. Este corto tiempo de operación, sumado a los inconvenientes de las operaciones de limpieza, contribuyeron a desacreditar a los procesos de pirólisis, que han sido reemplazados por los más selectivos y limpios de cracking catalítico.

Fig. 44- Esquema típico de una unidad de pirólisis

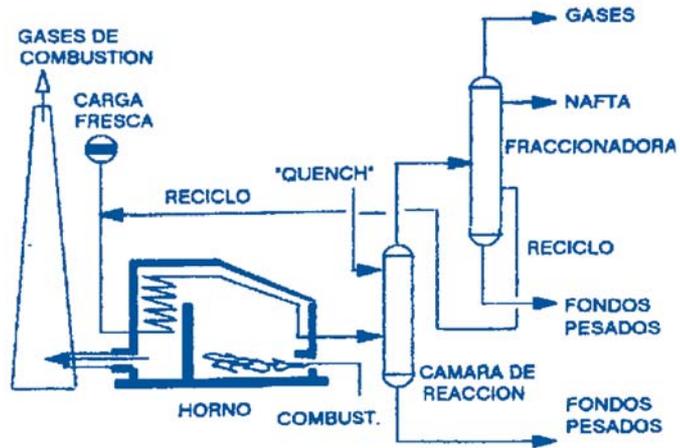
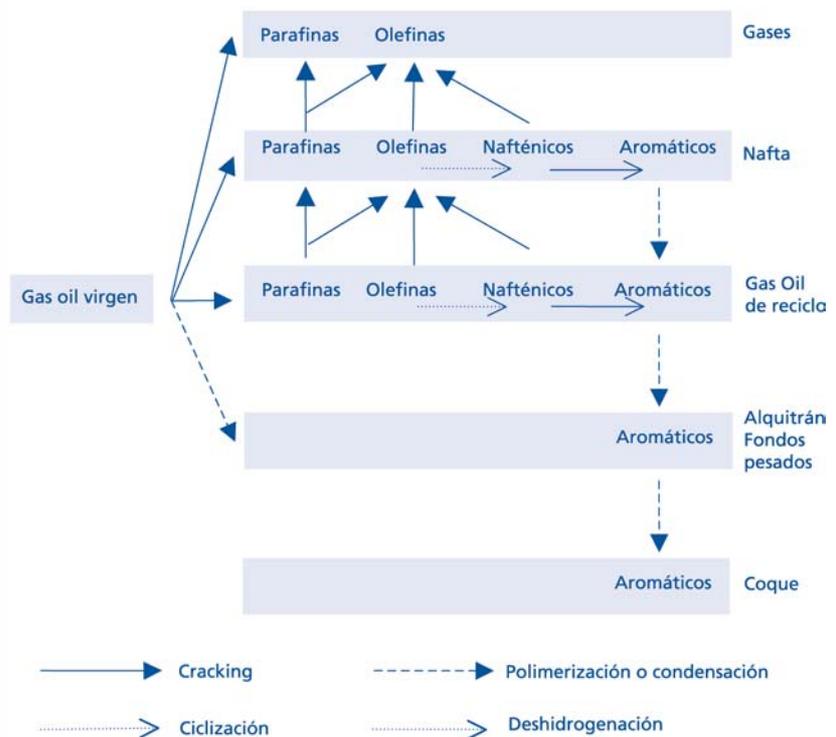


Fig. 45- Aproximación al desarrollo de las reacciones de cracking



Según se mencionó uno de los procesos de cracking térmico que aún se usa es el *coque retardado*, cuyo nombre indica que se mantiene la carga a la temperatura de cracking durante el tiempo necesario para descomponerla en coque (carbón de petróleo), *retardando el*

"*quench*". En la Fig. 46 se muestra una unidad de coque retardado, de las que aún se construyen, donde puede observarse que existen dos cámaras de coquización o soaking, que se usan alternativamente una en operación y otra en decoquizado. El decoquizado se hace por perforación y rotura del coque con barrenos y chorro de agua a alta presión (Fig. 47).

Variando según el diseño de la planta, las cámaras se llenan generalmente en 24 horas de operación, precediéndose al decoquizado en las siguientes 24 horas para dejar la cámara en condiciones de iniciar una nueva operación. Como se observa en la TABLA 15, la producción es de unas 400 Tm de coque por día.

EJEMPLO 3: Se desea conocer el tiempo de permanencia a la temperatura de cracking de la carga de crudo reducido de la TABLA 15.

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{100}{100 - x} ,$$

$$t = \frac{2.303}{k} \lg \frac{100}{100 - x} ,$$

$$x = 100 - 19,1 = 80,9$$

k de Fig.37 a $T^{\circ} = 482^{\circ}\text{C}$, sobre la recta de Crudo Red.:

$$k = 0,017$$

$$t = 135,47 \lg 5,24 = 135,47 \times 0,72 = 97,47 \text{ seg.}$$

Fig. 46- Unidad típica de coqueo retardado

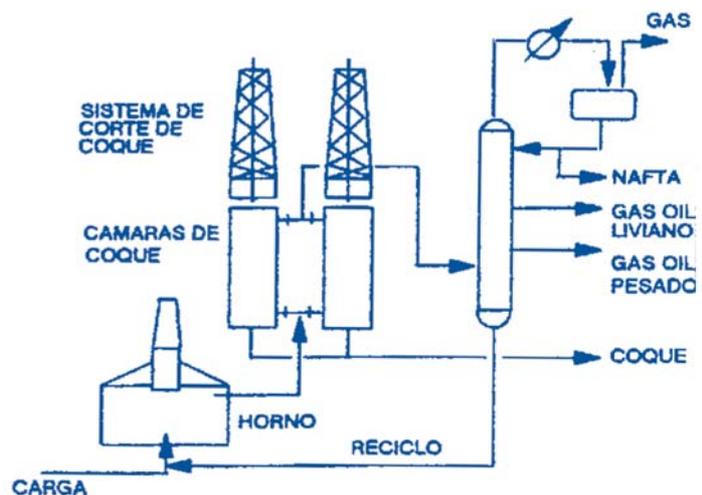
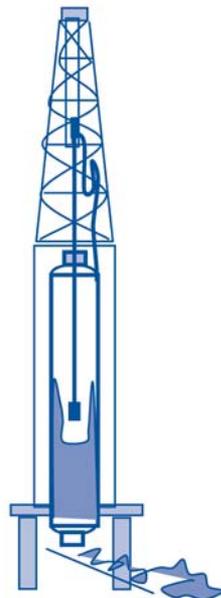


Fig. 47- Corte de carbón



El actual suceso del *coque retardado* se debe a la constante disminución del consumo de los combustibles pesados como el Fuel oil, posibilitando transformarlo en una importante cantidad de livianos útiles.

El destino primario de los productos de coque fue integrar cargas para "Cracking" Catalítico(CC), aunque actualmente logra buenos mercados para el coque que produce. Además de cargas para CC produce un gas oil de segunda, componente del denominado diesel oil, combustible para motores diesel lentos, gases y naftas. Las naftas deben ser hidrotratadas o reformadas por su baja estabilidad. El hidrotratamiento se puede hacer extensivo al Diesel oil, con lo cual se transforma en un gas oil de primera.

Trabajando la operación a alta temperatura aumenta la producción de nafta y gases, a temperaturas relativamente bajas, aumenta la conversión a destilados para CC.

El coque verde, como se denomina al producto de la planta sin ningún tratamiento, formado por hidrocarburos de alto peso molecular y con escaso hidrógeno en su composición por una carbonización incompleta, puede tomar distintos tipos. Normalmente se produce un coque con características de esponja negra, amorfo y poroso denominado *coque esponja*. Si a la carga a la planta se agrega un producto ya transformado, no saturado como un gas oil decantado de CC (craqueo catalítico), se obtiene un coque con fibras alargadas, denominado *coque aguja*, muy apreciado en la fabricación de electrodos. Por último y como consecuencia de una mala operación o una carga inadecuada (muy alto peso molecular, alto contenido de azufre), se puede producir accidentalmente *coque balines (shot coke)*, que se presenta como bolitas y no tiene las características adecuadas para la fabricación de electrodos.

A los efectos de hacer el proceso de coquización continuo, la tecnología llevó a la aplicación de los lechos fluidos, que permiten retirar el coque en la medida que se produce. Los lechos fluidos se verán en craqueo Catalítico, en el caso del coque el lecho está formado por el mismo material molido a granos de unos 2mm de diámetro. La limitación de esta tecnología está en que se obtiene un material pulverulento, de escasa demanda comercial.

Existen dos versiones de coque fluido, el "Fluid Coking", que trabaja con un reactor de coquificación y una cámara de quemado para las necesidades calóricas de la planta, ambas en lechos fluidos, y el "Flexicoking". Este último dispone de tres lechos fluidos, dos similares al anterior y uno más para vaporizar y desgasificar el coque producido.

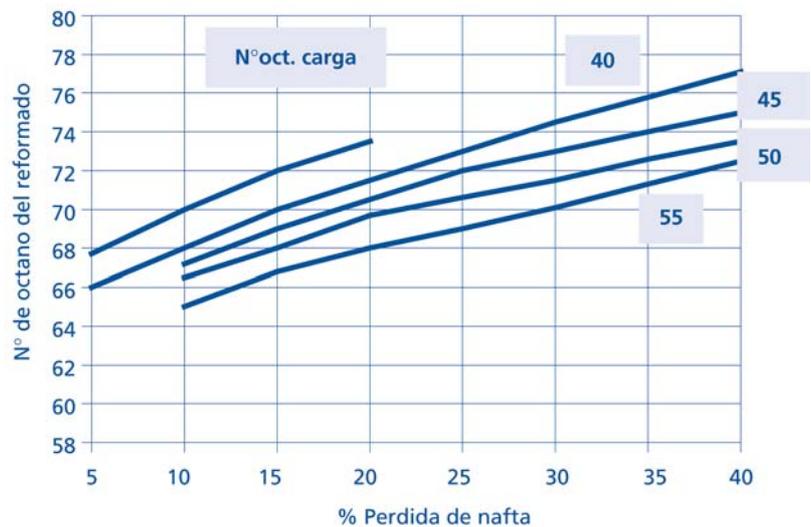
Se denomina "*Reforming*" *Térmico* al proceso por el cual se "reforma" la estructura molecular con predominio de parafinas de las naftas de "topping" para, fundamentalmente,

convertirlas en olefinas. Además y en menor escala, lograr ciclarlas, aromatizarlas e isomerizarlas, aumentando su número de octano. Con respecto al mismo podemos agregar que por observación de las Figuras 42 y 48, hay una relación de compromiso entre la cantidad de nafta esperada y el número de octano que se desea, puesto que el número de octano aumentará con el tiempo o la temperatura pero disminuirán los rendimientos finales.

En la reformación térmica se produce una pérdida de nafta como gases y residuos pesados del orden del 15%p y 5%v respectivamente. Para evitar una excesiva conversión y minimizar las pérdidas, no se utiliza reciclo en el proceso.

Los reformadores térmicos no se instalan en la actualidad, habiendo sido reemplazados por los "catalitic reforming".

Fig. 48- N° de Octano del reformado en función de la pérdida de nafta



Los "Reductores de Viscosidad" producen un craquéo suave de crudos reducidos con el único objetivo de reducir, por rotura molecular, la viscosidad y colocarla en los valores de Fuel Oil de mercado. También se logra una reducción del *punto de escurrimiento*, por rotura de las moléculas de las parafinas de baja temperatura de congelación.

Dado que los residuos de "topping", o de unidades de vacío, tienen una gran tendencia a la formación de carbón (coque), se utiliza en la operación de *reductor* una temperatura moderada, un tiempo relativamente corto y generalmente no se utiliza reciclo.

Si bien se encuentran en operación *reductores de viscosidad*, es dudoso que aún se instalen. Es destacable que su función específica libera productos de baja viscosidad, utilizados para deprimir (bajar) la viscosidad de los productos pesados, para otros destinos más nobles.

TABLA 15 COQUEO RETARDADO, CONDICIONES OPERATIVAS Y RENDIMIENTOS

CONDICIONES OPERATIVAS

CRUDO REDUCIDO CARGA	m ³ /Día	2400
CARGA AL HORNO	"	3200
RELACION DE RECICLO		0,33

TEMPERATURAS

SALIDA DEL HORNO	°C	493
ENTRADA A LA CAMARA	"	482
SALIDA DE LA CAMARA	"	443
PRESION DE LA CAMARA	Kg/Cm ²	4
VISCOSIDAD DE LA CARGA	SSF, 50 °C	700

RENDIMIENTOS

GAS TOTAL	% PESO	14
BUTANOS	% VOL.	0,8
NAFTA DEBUTANIZADA	"	22,5
GAS OIL LIVIANO	"	36,5
GAS OIL PESADO	"	16,5
COQUE	% PESO	19,1

La producción de etileno como materia prima básica para la industria petroquímica, tanto de los gases de las refinerías como de naftas y gas oil, es una de las operaciones de craqueo térmico aún utilizada en alguna escala. La carga más común la constituyen los gases como el metano, propano, propeno y butanos. La reacción se lleva a cabo a muy alta temperatura y con tiempos muy cortos (TABLA 14). La formación de carbón en los tubos de los hornos reactor, dadas las altas temperaturas de trabajo, obliga a frecuentes interrupciones de la operación para evitar el quemado de los tubos.

La baja presión utilizada evita la polimerización, precursora de la carbonización y de pérdidas en el rendimiento.

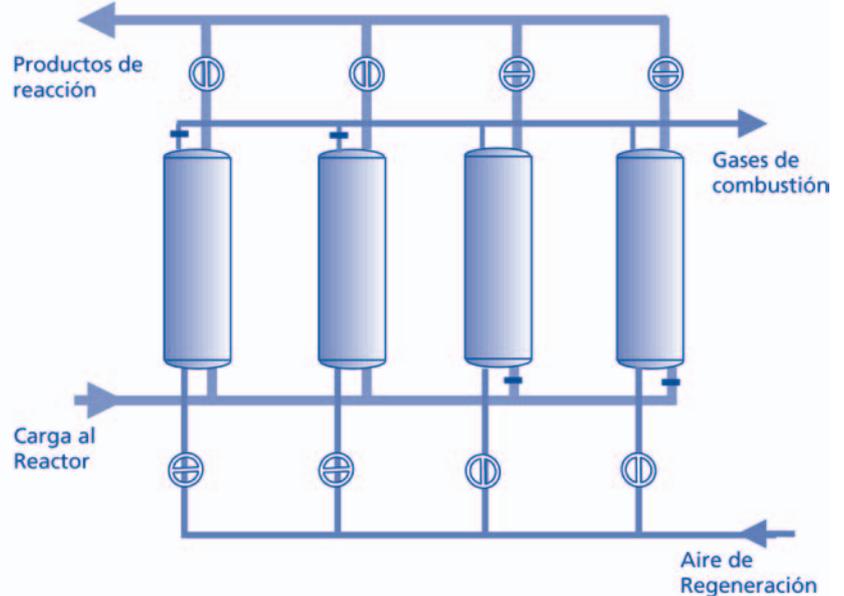
2.3.3. PROCESOS CATALITICOS

La formación de carbón en los hornos y equipos de cracking térmico, dijimos, fue una de las causas principales para que dejaran de usarse. La aparición de los procesos de cracking catalítico en los finales de los años '20, sufrió la misma limitación en cuanto se trataba de reactores a lecho fijo. Sí bien la eliminación del carbón era más fácil, limitaba los tiempos de operación por las necesarias interrupciones para reemplazar, reactivar o regenerar el catalizador contaminado por el carbón (en realidad se trata de productos de alta transformación, similares al coque, genéricamente denominados carbón).

La primera unidad con real suceso en su aplicación comercial, el proceso "Houdry" (1936) Fig. 49, empleaba una serie de cámaras de reacción, unas en servicio y otras en limpieza y regeneración. Tenía dos circuitos de circulación que eran utilizados, alternativamente, uno para la carga a "cracking" y el otro para el aire de quemado del carbón depositado en el catalizador.

Los primeros catalizadores para el craqueo catalítico fueron arcillas naturales, silicatos de aluminio amorfos, o sea compuestos de sílice, alúmina. Actualmente se obtienen en forma sintética, siendo los más modernos los denominados de alta alúmina. Parte de los silicatos amorfos han sido reemplazados por silicatos cristalinos, zeolitas, dando como resultado catalizadores más estables y resistentes a la desactivación por venenos, como los metales pesados.

Fig. 49- Esquema de un proceso Houdry de cracking catalítico a lecho fijo.



2.3.3.1. ESTRUCTURA ATOMICA Y MOLECULAR, LAS LIGADURAS C-C Y C-H

Las leyes de la física clásica no pueden usarse para describir el comportamiento mecánico de partículas a escala atómica. El *principio de incertidumbre* de Heisenberg, dice que es imposible determinar al mismo tiempo la posición y el momento de un electrón, a mayor certidumbre en la energía, mayor incertidumbre en la posición.

Del nivel atómico se ocupa la *mecánica cuántica*, donde las leyes del movimiento son reemplazadas por ecuaciones de probabilidades. En el caso del electrón el tratamiento matemático busca relacionar la energía, el espín y el momento con la probabilidad de encontrarlo a cierta distancia del núcleo.

Schroedinger vinculó las *probabilidades de posición* con respecto al núcleo de los electrones con ecuaciones diferenciales de ondas. La forma esquemática de representar al electrón en la nueva mecánica, toma la forma de una nube de carga negativa más densa en las regiones de mayores probabilidades. A los efectos de vincular las ecuaciones de Schroedinger a los espectros atómicos observados, fue necesario introducir dos números enteros, debido a la naturaleza ondulatoria aceptada, denominados números cuánticos. Estos dos números cuánticos están vinculados a la energía del electrón, faltando para la descripción completa de la nube electrónica dos números más, que en ausencia de campos magnéticos no afectan la energía del electrón. Los cuatro números cuánticos resultan:

n , principal. Medida aproximada del tamaño de la nube electrónica.

l , azimutal. Vinculado a la forma de la nube.

m , magnético. Orientación de la nube en el espacio.

s , espín. Indica la dirección de rotación del electrón.

De los espectros atómicos observados resulta que los números cuánticos solo pueden tener combinaciones limitadas de valores, llamadas restricciones, las cuales son:

n , principal. Enteros positivos, 1, 2, 3,(no-cero)

l , azimutal. Enteros positivos menores que n , 0, 1, 2,($n-1$)

m , magnético. Enteros entre $-l$, 0 y $+l$.

s , espín. $+1/2$ ó $-1/2$.

De acuerdo al *principio de exclusión de Pauli*, dos electrones unidos al mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales. Además, al ubicarse en un átomo, un electrón tomara los números cuánticos que le permitan tener la menor energía. La energía queda definida por los valores de n y l , a mayores valores más energía. Con las definiciones y restricciones anteriores podemos intentar construir la tabla periódica de los elementos (TABLA 16).

TABLA 16 LOS NUMEROS CUANTICOS

Elemento	Número atómico	Numero cuántico último e-				Orbital atómico	Configuración electrónica
		n	l	m	s		
H	1	1	0	0	-	1s	$1s^1$
He	2	1	0	0	+	1s	$1s^2$
Li	3	2	0	0	-	2s	$1s^2 2s^1$
Be	4	2	0	0	+	2s	$1s^2 2s^2$
B	5	2	1	-1	-	2p	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	2	1	0	-	2p	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	2	1	+1	-	2p	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	2	1	-1	+	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	2	1	0	+	2p	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	2	1	+1	+	2p	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	3	0	0	-	3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

De la TABLA 16 podemos decir:

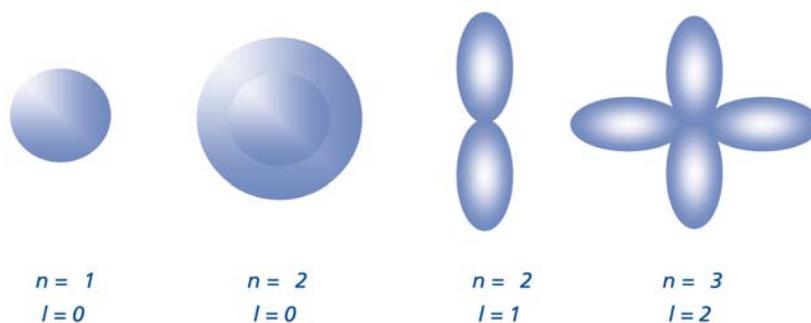
- Los valores de los números cuánticos corresponden al último electrón ingresado al átomo, correspondiendo a los anteriores la misma configuración que la de los átomos que lo preceden en la tabla.
- Los electrones de Helio se encuentran con giros *apareados*, igual n , l y m , diferenciándose solo en s . La nube electrónica para $l = 0$ corresponde a una esfera, los dos electrones apareados formaran dos nubes esféricas concéntricas con rotaciones opuestas (Fig. 50).
- El valor de l cambia en el último electrón del Boro, tomando el valor 1, que corresponde a una forma de nube badajo (Fig. 50). En ausencia de campos magnéticos las tres orientaciones posibles en el espacio de tres dimensiones, indicadas por m , son equivalentes.

Los electrones con un mismo valor de n , conforman capas, con igual valor de n y l , pertenecen a la misma *subcapa*. Cuando dos electrones tienen iguales valores de n , l y m , diferenciándose en el espín, se encuentran en el mismo *orbital*.

Una forma abreviada de referirse a los electrones es $1s$, donde el número se refiere a n , y la letra al valor de l , según:

Valor de l ,	$0 = s$,	"Sharp" (línea espectral)
	$1 = p$	"Principal"
	$2 = d$	"Difusse"
	$3 = f$	"Fundamental"

Fig. 50- Nubes electrónicas correspondientes a los números cuánticos (esquematizadas libremente).



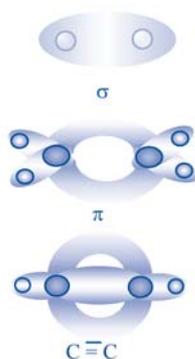
Los electrones de la TABLA 16 se denominarían, en la práctica, según se observa en la última columna de la misma. Los electrones interiores serán electrones 1s, luego viene la subcapa 2s, de dos electrones y la 2p de seis.

Considerando que la química del petróleo pertenece a la química orgánica, principalmente interesan los electrones del tipo s y p, propios de $n = 1, 2, 3$, los d y f que son los que le siguen, adquieren importancia al tratar las tierras raras y los metales de transición.

Los átomos se reúnen para formar moléculas, esta unión es explicada con suficiente claridad al tratarse de iones, donde cargas de distinto signo se atraen con fuerzas electrostáticas del tipo Coulomb. Pero en la química orgánica, en los enlaces entre dos carbonos para formar un hidrocarburo, el análisis es más complicado, estando en el campo de la mecánica cuántica.

Las ecuaciones de Schroedinger aplicadas a los sistemas formados por fuerzas de atracción entre electrones y núcleos, de repulsión entre los núcleos entre sí y electrones entre sí, tratando de encontrar las probabilidades de densidad de la nube electrónica, ha resultado un complicado pero atrayente camino en la búsqueda de soluciones.

Fig. 51- Representación ligaduras covalentes



En el caso de la molécula de hidrógeno el tratamiento cuántico predice una nube de dos electrones de giros apareados, con forma de huevos elongados, denominada ligadura σ . Los dobles y triples enlaces, (olefinas y acetilénicos) conformarían las ligaduras π (Fig.51). Los electrones de última capa, electrones de valencia, sufren una deslocalización al estar comprometidos entre dos núcleos, lo que causa la estabilidad de la ligadura covalente. La superposición en un orbital de dos electrones no apareados de distintos átomos, permiten la formación de la ligadura covalente.

El carbono forma cuatro uniones covalentes en sus compuestos, a pesar que tiene dos electrones de valencia no apareados (TABLA 16). La mecánica cuántica resuelve esta inconsistencia "promoviendo" un electrón de la subcapa s, al nivel p, creando un estado excitado (TABLA 17), con cuatro electrones no apareados.

TABLA 17 NUMEROS CUANTICOS DEL ESTADO EXCITADO DEL CARBONO

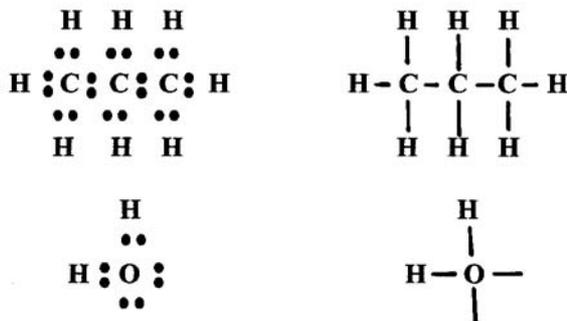
1	1	0	0	- 1s		
2	1	0	0	+ 1s		
3	2	0	0	- 2s	2 0 0	- 2s
4	2	0	0	+ 2s PROMOVIDO	2 1 0	- 2p
5	2	1	-1	- 2p	2 1 0	- 2p
6	2	1	0	- 2p	2 1 -1	- 2p

Ha sido demostrado por la mecánica cuántica que las cuatro ligaduras del carbono forman un tetraedro, por resultar la disposición electrónica más estable energéticamente (Fig.52).

Fig. 52- El átomo de carbono tetraédrico en el metano CH₄



En las moléculas de los hidrocarburos la uniones con pares de electrones compartidos no dejan electrones libres, como sería el caso del H₂O.



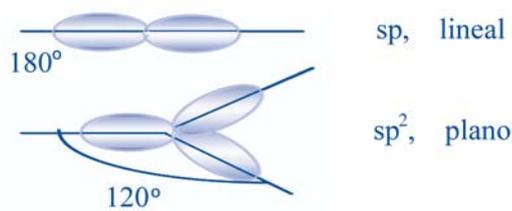
La "forma" de las moléculas con electrones libres se ven afectadas por estos, dado que por no estar en el campo de dos núcleos, se encuentran atraídos por fuerzas menores y sus orbitales se alejan del centro. Además afectan los ángulos que forman las ligaduras de electrones apareados.

Con la ayuda de la mecánica cuántica y la experimentación, se han determinado con buena aproximación, los ángulos en las estructuras moleculares de los denominados orbitales híbridos. Tal denominación corresponde al orbital medio que resulta de la unión por los electrones de valencia de los átomos.

Supongamos para aclarar el concepto el átomo de carbono excitado, la capa de valencia había quedado; $2s^1 2p^3$, un orbital esférico y tres badajos. Sin embargo en el metano los cuatro orbitales que contienen los electrones apareado de unión, son iguales, correspondiendo al promedio cuántico entre ellos. A este promedio se denomina orbital híbrido de enlace, llamándolo en el caso del metano sp^3 . La configuración que corresponde

a los orbitales sp^3 es tetraédrica, con ángulos de 109° . El caso de la unión H-H, resulta en un orbital s, lineal, con configuración σ

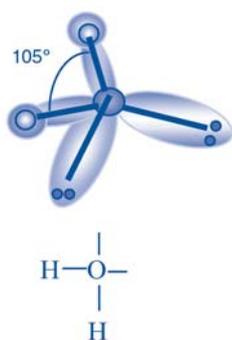
El resto de los orbitales híbridos importantes desde el punto de vista de la química del petróleo resultan:



Las formas adoptadas son representaciones gráficas de valor indicativo, los orbitales en realidad son ecuaciones matemáticas de probabilidades, de complejidad fuera del alcance de estos escritos.

En el caso del agua, con electrones de valencia libres, la configuración es parecida al metano, con el ángulo deformado por los pares de electrones no compartidos que generan orbitales p anormales. El ángulo H-O-H resulta experimentalmente de 105° (109° CH₄).

La forma de las moléculas con enlaces múltiples puede deducirse del concepto de hibridación. En el caso del etileno, que se conoce toma la forma espacial de un plano con ángulos de 120° entre los hidrógenos, se puede estimar que las uniones son sp^2 . Luego de la formación del grupo híbrido sp^2 queda sin utilizar un orbital 2p, el cual quedara unido al átomo de carbono. Todos los orbitales resultan del tipo s. En las tablas siguientes se muestra el desarrolla en la formación de los enlaces del etileno y acetileno y, en los dibujos, una aproximación grafica libre a la forma de la molécula de etileno.

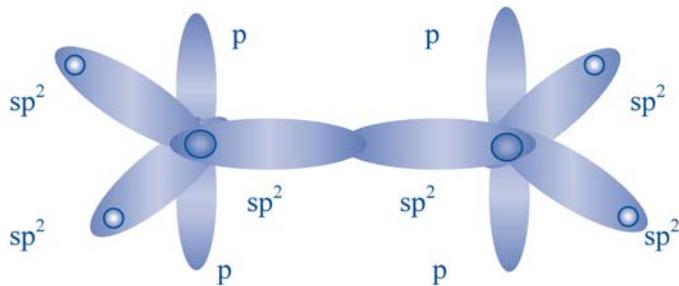


Hibridación por átomo de carbono en el ETILENO

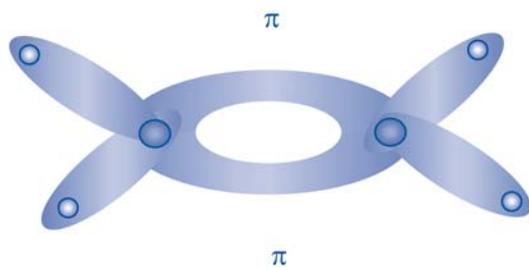
Capa de valencia base			2p-	2p-
Capa de valencia excitada	2s-	2p-	2p-	2p-
Orbitales de enlace para:	H	H	C	P
Hibridación	sp^2	sp^2	sp^2	P

Hibridación por átomo de carbono en el ACETILENO

Capa de valencia base			2p-	2p-
Capa de valencia excitada	2s-	2p-	2p-	2p-
Orbitales de enlace para:	H	C		
Hibridación	sp	sp	p	P



Un reordenamiento de los electrones de los orbitales p terminará formando la clásica doble ligadura con configuración híbrida π .



El reordenamiento de orbitales hace que los carbonos se acerquen, estimándose que las distancias interatómicas $C-C$ y las energías para los enlaces covalentes resultan las aproximadas que se dan en la TABLA 18.

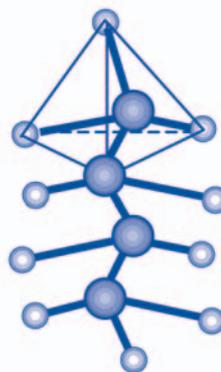
TABLA 18 DISTANCIAS ATOMICAS Y ENERGIAS EN ENLACES COVALENTES

Producto	Enlace	Orbital	Distancia Å	E de enlace kJ/mol
Etano	C-C	sp^3	1,54	348
Etano	C-H	sp^3		405
Metano	C-H	sp^3		413
Hidrogeno	H-H	s	0,75	436
Eteno	C=C	sp^2	1,34	614
Etino	C=C	sp	1,20	839

Con respecto a la TABLA 18 se puede decir:

- El Enlace C-C simple es el de menor energía (y mayor distancia entre núcleos) de las tres posibilidades, alcanos < alquenos < alquinos. La energía del enlace esta relacionada con el carácter s del mismo, dado que el orbital s es el de mayor energía, $sp^3 < sp^2 < sp < s$.
- En el metano hay cuatro hidrógenos que aportan un orbital s cada uno, o sea que hay cuatro orbitales extras s por átomo de carbono. En el etano los orbitales s extras son tres por átomo de carbono, luego la unión C-H del metano tiene mayor energía que la misma en el etano. A medida que crece el grupo R, disminuye la energía promedio de las uniones C-H.
- El enlace C-H tiene mayor energía que el C-C, no obstante este último suele ser más reactivo en ciertos casos, dado que el carbono se encuentra protegido estéricamente de los reactivos atacantes por el orbital de tipo sp^3 , tetraédrico y por los sustituyentes que pueda tener. En la Fig. 53 se muestra la forma probable de una molécula de un hidrocarburo parafínico como el butano.

Fig. 53- Conformación molecular del butano



2.3.3.2. MECANISMO DE LA CATALISIS

El conocimiento de la teoría cuántica nos permite especular sobre las reacciones de los hidrocarburos. En la descomposición térmica homogénea, homolítica, como la de los procesos de "cracking" térmico, se producen partículas químicamente no saturadas, sumamente activas, denominadas *radicales libres*. Las mismas pertenecen a la clase de *espín libre*, caracterizadas por ser eléctricamente neutras. Una ligadura σ , preferentemente C-C central, se romperá dejando en cada partícula un electrón no apareado de distinto espín:



El orden de las energías de enlace para las reacciones homolíticas es de 350 - 370 kJ/mol, disminuyendo drásticamente con la temperatura.

En química se conocen las reacciones heterolíticas, o iónicas o polares, en las cuales las partículas intermediarias tienen un número par de electrones, denominadas también de electrones apareados. Las reacciones heterolíticas requieren mayor energía, del orden de 1200 kJ/mol para la ruptura de la ligadura C-C, contra un promedio de 360 kJ/mol para las homolíticas, razón por la cual no se producen en la pirolisis a pesar de ser termodinámica y cinéticamente probables.

Las reacciones heterolíticas de interés en la industria del petróleo tienen que ver con la catálisis, forma química de reducir las barreras energéticas y acelerar las reacciones de forma más selectiva.

Un catalizador es una sustancia que influye sobre la velocidad de una reacción química sin ser parte de los reactivos ni de los productos. En forma general podemos decir que, en reacciones complejas como las correspondientes a la química del petróleo, contribuyen a disminuir la variación positiva de la energía libre del complejo activado del paso predominante. Admitimos que el catalizador no actuará en contra de la termodinámica ni modificará las condiciones de equilibrio de la reacción, no obstante al acelerar unas reacciones más que otras, puede cambiar la *distribución de productos*.

En esta etapa del estudio interesan las reacciones heterogéneas, entre gases y un sólido catalizador. Son muchos los procesos en la refinación del petróleo que utilizan catalizadores sólidos; craqueo catalítico, reformación, polimerización, etc.. La forma de actuar de estos sólidos se estima esta relacionada con la extensión y naturaleza de la superficie expuesta a la reacción, tanto como con la accesibilidad de los reactivos a la mencionada superficie.

Los puntos de gran actividad de la superficie del catalizador, donde se producen las reacciones, se denominan *centros activos*, fijándose la actividad catalítica como el número de centros activos por unidad de superficie. La exposición a los reactivos de estos centros activos es una función del tamaño y la porosidad del sólido, que puede ser él mismo el catalizador o

ser el soporte sobre el cual se deposita el verdadero catalizador que formará los centros activos. La forma de aumentar la superficie esta vinculada a transformarlo en partículas o polvo fino, según el proceso a utilizar, por ejemplo; finamente dividido (lechos fluidos) en craqueo catalítico, o, pastillas ("pellets"), en reformación catalítica. Además el método químico o físico básico de fabricación debe producir un material altamente poroso.

La velocidad global de reacción en sistemas heterogéneos gas - sólido, depende de varios factores:

1. Transferencia de masa del seno del fluido a la superficie externa del sólido y viceversa.
2. Transferencia de reactivos y productos en los poros.
3. Absorción y desorción de productos y reactivos en la interfase.
4. Reacción de los reactivos absorbidos para dar los productos absorbidos.

El primer factor está vinculado a la difusión, a las características del flujo y al tamaño de las partículas. El segundo al tamaño y forma de los poros. El tercero a las energías en la quimisorción en la superficie y el cuarto a la energía de activación de las reacciones.

En fisicoquímica se estudian dos fenómenos de superficie, la adsorción y la adsorción activada o quimisorción (absorción). La adsorción está vinculada a fuerzas de Van der Waals, que tienen una baja entalpía de activación, del orden de -5 a -10 kcal/mol, produciéndose en toda la superficie del sólido y regulada por la difusión.

Al considerar la absorción las entalpías de activación aumentan a ordenes cercanos a las reacciones químicas, -10 a -100 kcal/mol, restringiéndose de la superficie del sólido solo los centros activos, que representan una parte de la misma.

Por lo anteriormente mencionado, la absorción se caracteriza por una baja velocidad, por altas energías de activación, por pequeñas cantidades de absorbato y, al intervenir enlaces electrónicos del tipo reacción química, gran especificidad entre los centros activos y las moléculas absorbidas.

La influencia de los factores de velocidad global de las reacciones heterogéneas gas - sólido, en los dos procesos más importantes en petróleo, lecho fluido y lecho fijo, indican que en el primer caso serán determinantes los correspondientes a *tres* y *cuatro* (absorción - desorción), mientras que en los lechos fijos toman importancia *uno* y *dos* (transferencia de masa en el seno del fluido y en los poros).

Las reacciones catalizadas se clasifican en *ácido - base* y *óxido - reducción*. Las primeras corresponden a catalizadores que forman productos intermedios similares a los iones y las segundas forman especies intermediarias neutras, similares a los radicales libres.

Las reacciones de craqueo catalítico son bien explicadas por las teorías de los catalizadores ácidos, en los cuales los centros activos deben tener propiedades similares a los grupos funcionales clásicos de los ácidos.

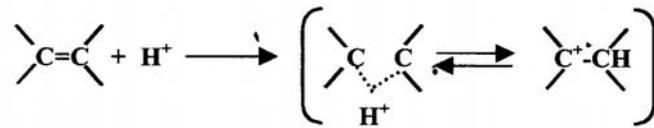
Como las reacciones son heterogéneas, con un catalizador sólido, el mismo debe mostrar en su superficie centros activos ácidos, del tipo de los ácidos definidos por Brönsted - Lowry, *especies capaces de ceder protones*. La interacción de los reactivos con la acidez del catalizador, durante la absorción en los centros activos, produce cationes denominados *iones carbonio*.



La reacción iniciadora de la cadena de reacciones por iones carbonio, necesita de una olefina, según se observa en la ecuación simplificada anterior.

Los hidrocarburos se presentan como sustancias con características ácidas o básicas, si bien la mayoría lo hacen como ácidos muy débiles, al producir protones por rotura heteropolar del enlace C-H en presencia de ácidos muy fuertes. En particular los hidrocarburos

aromáticos y las olefinas tienen un marcado efecto básico puestos en contacto con un ácido de Brønsted. La polarización de la doble ligadura en sus enlaces π o σ actuará como aceptor del protón, combinándose con el enlace libre s del H^+ , formando el ion carbonio.



Los iones carbonio son muy reactivos, aun más que los radicales libres, resultando además que las velocidades de reacción para las reacciones iónicas son muy superiores a las equivalentes por radicales libres. Por estas razones, si bien las catálisis ácidas necesitan de una olefina, o sea de una previa reacción pirolítica, el desarrollo se logra probabilísticamente por la vía de la cadena de iones.

Cadena de reacciones en la catálisis, mecanismo de iones carbonio:

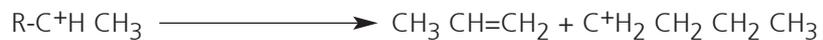
1.- Iniciadora (craqueo térmico):



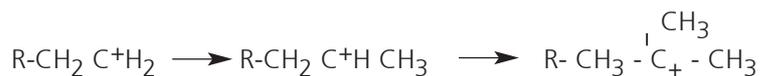
2.- Toma de un protón en un centro activo del catalizador:



3.- El ion carbonio sufre una escisión en la ligadura β :



4.- Reestructuración del ion carbonio en orden de estabilidad:



5.- Transferencia del protón, continuación de la cadena de reacciones:



6.- Equilibrio



7.- Regeneración del catalizador



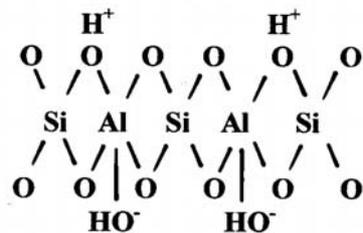
La estabilidad de los iones carbonio es una medida de la afinidad del protón hacia las olefinas, explicando el reordenamiento del paso 4º, según:

Sobre carbono primario:	C-C ⁺	152 Cal/mol
Sobre carbono secundario	C-C ⁺ -C	175 Cal/mol
Sobre carbono terciario	C-C ⁺ -C C	189 Cal/mol

Se mencionó anteriormente que las reacciones que se producen en sistemas complejos pueden ser; primarias, secundarias o terciarias. El producto deseado se obtiene solo por algunas de las reacciones posibles, no obstante lo cual las transformaciones a productos indeseables ocurren, por lo que una conversión absoluta nos daría ambas transformaciones, las queridas y las no queridas. Desde el punto de vista tecnológico interesa "lo que quiero obtener", por lo que con respecto a los catalizadores y a las reacciones se define:

- *Selectividad del catalizador*: Relación porcentual entre la cantidad de producto específico deseado obtenido y la cantidad de reactivos. La selectividad se encuentra vinculada con la distribución de productos.
- *Conversión*: Porcentaje de reactivo convertido en el producto general deseado.
- *Actividad del catalizador*: Conversión específica que produce el catalizador, equivalente a los centros activos que posee.
- *Estabilidad del catalizador*: Capacidad de conservar la actividad con el tiempo.

Los catalizadores para las reacciones heterogéneas de los hidrocarburos, los denominados ácidos, son óxidos sólidos inorgánicos complejos, formados por un metal que posee una única valencia. Los catalizadores de la otra reacción mencionada, oxido - reducción, tienen similar configuración estérica, pero, el catión es multivalente, como por ejemplo el cromo.



En la figura anterior se ha representado una arcilla natural amorfa, las cuales responden a complejos de fórmula general $Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, que fueron usadas en las primeras versiones de craqueo catalítico. El metal funciona dentro de la malla del sólido como un ácido de Lewis, aceptor de par electrónico, mientras que los aniones, el oxígeno, como bases de Lewis. La hidratación produce los centros activos, H^+ , exponiendo en la superficie sitios ácidos de Brönsted. Si bien la indicada es una de las interpretaciones, se considera que a pesar de la simplicidad con que se ha expuesto, explica los hechos. Experimentalmente se ha demostrado que las arcillas naturales con un grado de hidratación funcionan mejor en la catálisis, resultando en cuanto a estabilidad térmica de pobre desempeño.

Modernamente los catalizadores son sintéticos, tanto amorfos como cristalinos. Los amorfos se preparan con cantidades de alúmina que varían entre 11 y 25 %, baja y alta alúmina, contactando un gel de sílice hidratado con la cantidad necesaria de nitrato de aluminio. La sílice aporta fundamentalmente resistencia, mientras la alúmina principalmente actividad.

Los catalizadores cristalinos, zeolitas, presentan una estructura porosa mejor distribuida y una superficie mayor, accesible a las moléculas de reactivos. La cristalización de los silicatos de aluminio, con su forma de cubo - octaedro, produce los conocidos tamices moleculares,

que en principio son estructuras complejas con cationes intercambiables (Na, K, etc.). El reemplazo de los cationes por un protón, en una operación de intercambio de iones, produce los catalizadores ácidos de alta eficiencia.

Dada la poca resistencia mecánica de las zeolitas, se las introduce en una matriz amorfa resistente en una proporción del 5 al 20%. Los catalizadores para "cracking" catalítico, deben tener alta resistencia mecánica y al desgaste por fricción, como así resistencia a las altas temperaturas y a los cambios bruscos de la misma.

El *tamaño medio* de los poros de los catalizadores zeolíticos es de *60/68 micrones*, con un *área superficial* de *290/340 m²/gr*. Las zeolitas sintéticas se clasifican en tipo X o tipo Y, dependiendo de la forma de lograr la precipitación y el crecimiento de los cristales. El diámetro de los poros, diferencia fundamental entre las zeolitas mencionadas, hace a las posibilidades que las moléculas entren al tamiz molecular. Las zeolitas X tienen un más amplio margen de diámetros de poros que las Y. Generalmente y dentro de secretos de fabricación y patentes, los catalizadores comerciales son una mezcla definida de XY, donde el paso de gel a cristal representa la etapa crítica.

Los distintos mecanismos de reacción dan las bases teóricas para explicar las diferencias generales de los procesos catalíticos en comparación con los térmicos, tanto en rendimientos como en propiedades de los productos obtenidos.

La formación de carbón, que en los térmicos se produce en el seno de las corrientes y en las paredes de los contenedores, en los catalíticos se deposita en los centros activos del catalizador, por un mecanismo de polimerización. El depósito de carbón desactiva el catalizador, deteniendo la reacción, lo cual disminuye la cantidad total producida y facilita la regeneración por quemado.

Mediante un proceso conocido como *distribución de hidrógeno*, las moléculas absorbidas que se encuentran en ambientes deshidrogenantes, liberan hidrógeno que tiende a saturar los fragmentos insaturados ya producidos. Mediante este efecto se logran productos menos insaturados que en los procesos térmicos.

Las moléculas de alcanos acumuladas en la superficie del catalizador, si bien no son afectadas por la quimisorción al no tener dobles ligaduras, están sometidas a la influencia de la mencionada superficie, sufriendo un debilitamiento de los enlaces C-C que aumenta la probabilidad de formación de C₃ y C₄ en vez de C₁ y C₂. Las reacciones de los alcanos seguirán las tendencias de la descomposición térmica, pero "suavizada" por el ambiente de catálisis imperante. El efecto mencionado sumado a la *distribución de hidrógeno*, producirá naftas más estables.

El debilitamiento de las uniones C-C en las cadenas laterales de los aromáticos a medida que crece el *grupo R*, concentra el benceno y el tolueno en las naftas. La reestructuración de los iones carbonio hacia el carbono terciario, aumenta los isómeros iso. Ambas acciones del catalizador conllevan una sensible mejora en el *número de octano* de la nafta, al enriquecerse en hidrocarburos antidetonantes.

Las principales mejoras que los procesos catalíticos han impuesto en la refinación del petróleo se pueden sintetizar: mayor rendimiento de naftas de mayor número de octano, menor cantidad de C₁ y C₂, con mayor producción de C₃, C₄, iC₄, utilizables en la reconstrucción de hidrocarburos. En cuanto a la faz operativa se ha facilitado la eliminación del carbón, factor limitante de los procesos térmicos, obteniéndose operaciones continuas más prolongadas.

Si bien el conocimiento de la fisicoquímica de los procesos de "cracking" catalítico ha colaborado a su gran expansión de los últimos años, que ha colocado a este proceso entre los más importantes de las refinerías, es el manejo físico del catalizador el factor preponderante.

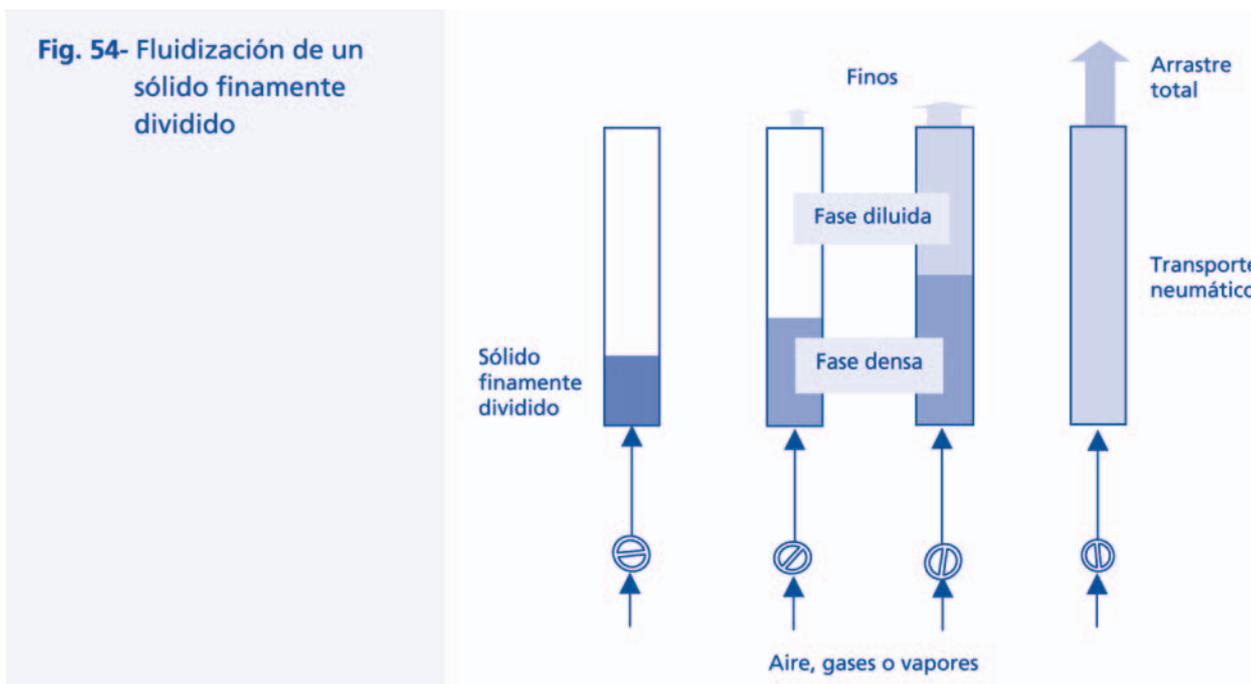
Tanto la estructura de los catalizadores como la metalurgia de las unidades de proceso, han merecido una especial atención a los efectos de superar los problemas propios de las reacciones heterogéneas.

2.3.3.3. EL CRAQUEO CATALITICO A LECHO FLUIDO (CCLF)

La rápida desactivación de los catalizadores ácidos en los procesos discontinuos, con la consiguiente limitación en la producción y la necesidad creciente de motonaftas tanto en cantidad como en calidad, obligaron a cambios tecnológicos en el CC.

El desarrollo espectacular del "cracking" catalítico ocurre cuando comienzan a utilizarse en los años 40' los lechos fluidizados para el manipuleo del catalizador. La posibilidad de reciclar el catalizador entre la zona de reacción y la de regeneración, permitió hacer continuo el proceso de craquéo propiamente dicho, con operaciones de más de dos años sin interrupciones para mantenimiento.

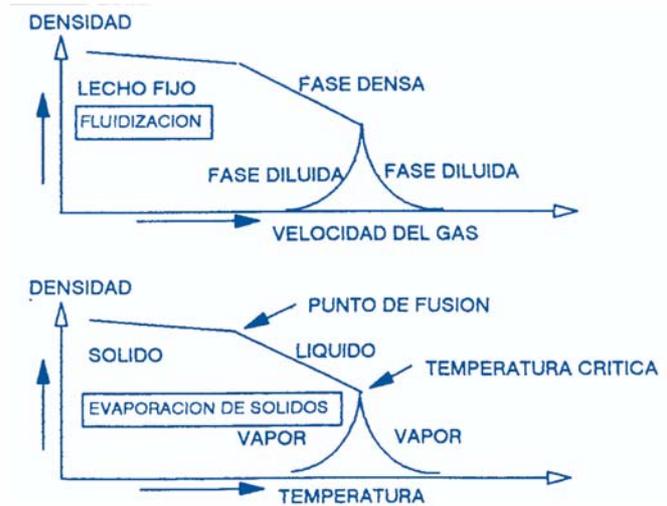
Un lecho fluido es semejante a un líquido en ebullición, donde el calor es reemplazado por un gas que circula a través de un sólido finamente dividido. En los recipientes de la Fig. 54 se ha colocado un sólido finamente dividido (partículas de diámetro medio 70 micrones), al cual se le inyecta por la parte inferior el gas. A medida que se aumenta al caudal de gas y, a sección constante la velocidad del mismo, el sólido comienza a *suspenderse*, presentando la apariencia y el comportamiento de un líquido en la denominada fase densa. El inevitable arrastre de partículas hacia la parte superior del tubo, conforma la fase diluida, que aumenta en concentración de partículas a medida que aumenta el caudal de gas. Cuando la velocidad toma un valor crítico, las fuerzas de arrastre vencen la resistencia gravitacional del sólido, entrando en la condición de transporte neumático, desalojándolo del tubo.



En la Fig.55 se muestra un diagrama de equilibrio *Densidad - Temperatura* de una sustancia pura (inferior) y la analogía con el diagrama *Densidad - Velocidad del gas*, para el lecho de un sólido finamente dividido (superior). La temperatura crítica (a la cual solo existe una sola fase, la vapor) es similar a la velocidad crítica, donde comenzaría el arrastre del sólido hasta agotarlo del recipiente. Antes de llegar a la velocidad crítica tendríamos una fase densa, el lecho en "ebullición" y una fase diluida sobre el mismo, semejante a los vapores de la ebullición del líquido en la parte inferior de la Fig.55.

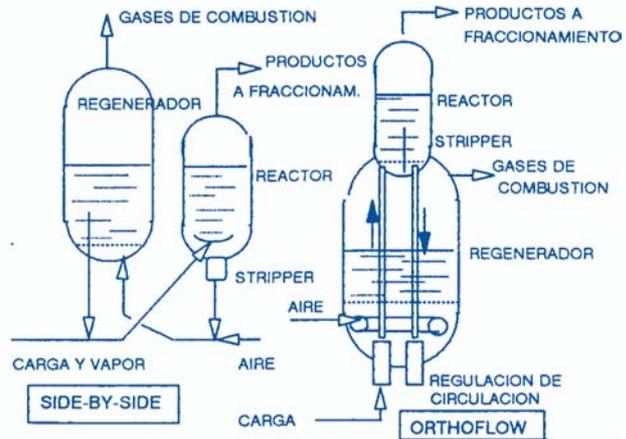
El comportamiento similar a los líquidos del lecho fluido permite utilizarlo para producir la circulación del catalizador, finamente dividido, entre dos recipientes, uno de reacción (fluidizado con la carga a cracking) y otro de regeneración por combustión del carbón depositado sobre el catalizador (fluidizado con el aire de combustión).

Fig. 55- Analogía entre la fluidización de un sólido finamente dividido y el diagrama de equilibrio en la vaporización de las sustancias partiendo de un sólido



El sistema de circulación mencionado puede observarse en los esquemas de la Fig.56. La mayor conversión se produce en la línea de transferencia del regenerador al reactor, hecho que es valorado en las modernas instalaciones, que se diseñan para maximizar la tecnología del craqueo en línea o "Raiser Cracking", representadas en forma general por la Fig. 57.

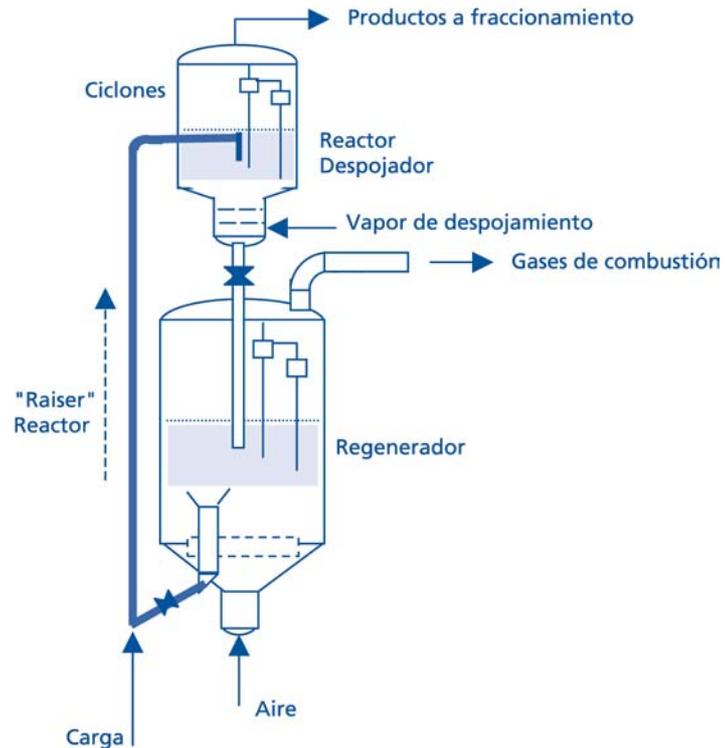
Fig. 56- Sistema Reactor - Regenerador en CC



Previo a la transferencia del catalizador del reactor al regenerador, se le aplica una operación de despojamiento ("stripping"). La porosidad de las partículas hace que arrastre una considerable cantidad de hidrocarburos adsorbidos, que no constituyen el clásico carbón producido durante el proceso.

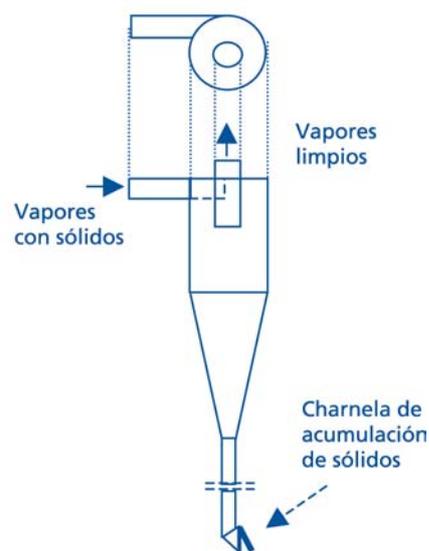
El aire de quemado es suministrado por máquinas soplantes centrífugas (compresores de aire de baja presión y alto caudal).

Fig. 57- Diagrama general de un CC con Craqueo en línea



Todos los sistemas de lechos fluidizados requieren separadores de sólidos, tanto en los vapores de hidrocarburos como en los gases de combustión. El equipamiento más comúnmente usado es el de ciclones, generalmente de dos etapas, como el mostrado en la Fig. 57. En la Fig.58 se muestra un esquema simplificado de una etapa de separación ciclónica.

Fig. 58- Separador de Sólidos Ciclónico



Además de la separación de partículas sólidas en el interior de los equipos de proceso, se requieren separadores de polvos en las emisiones al exterior, como los gases de combustión del regenerador. En estos casos son comunes separadores electrostáticos de alto rendimiento, a fin de disminuir la contaminación ambiental.

El catalizador para lechos fluidos tiene una granulometría aproximada de:

0 - 20 micrones	0%
0 - 40 "	8%
0 - 74 "	89%
0 - 105 "	97%
0 - +105	100%

La operación deteriora los catalizadores, los cuales pueden sufrir daños reversibles e irreversibles.

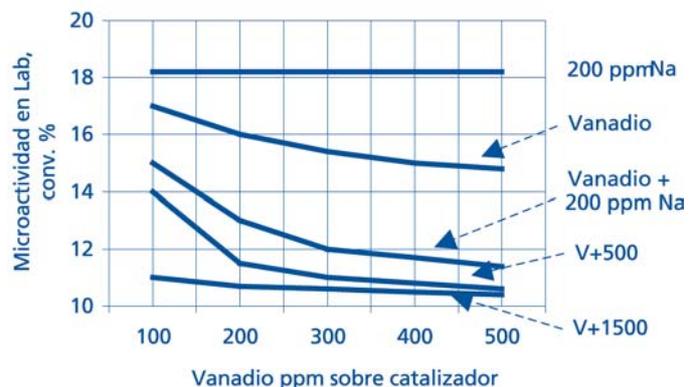
La acumulación de carbón propia del craqueo resulta en una contaminación reversible, por quemado del mismo en el regenerador, donde entra con un 0,6 a 0,9% y sale con un 0,3 a 0,5%. Entre las contaminaciones irreversibles se encuentra la introducción de sodio y metales pesados en la matriz.

Las Figuras. 59 y 60, tomadas de un trabajo del autor en colaboración con el Dr Dardo Zucherino(5.2.3.), se muestra la variación de la actividad de un catalizador (Conversión % en equipo laboratorio), en función de la contaminación con sodio, vanadio y combinada.

Fig. 59- Microactividad de catalizado en función de la contaminación con sodio



Fig. 60- Microactividad de cataliz. contaminado con Na y V



Efectos similares se encontraron en el trabajo mencionado para contaminaciones con cobre y hierro.

Otro tipo de daño permanente es el denominado efecto de "sintering", o fusión en la superficie del catalizador, con sellado de los poros y la consiguiente pérdida de actividad. Una operación defectuosa o algún problema mecánico, pueden causar temperaturas anormalmente altas en el regenerador, ya sean generalizadas o localizadas. En la Bibliografía (5.2.3.) se estudio este fenómeno, concluyéndose que los catalizadores contaminados con sodio son más afectados, puesto que el mismo presenta un efecto fúndente.

En la Bibliografía (5.2.4/5.), en un trabajo del autor y otros, se comenta un caso donde

las temperaturas localizadas se produjeron por la rotura del anillo de aire del regenerador, produciendo la pérdida total del inventario de catalizador de la unidad. Las Figuras 61, 62, 63, tomadas del mencionado trabajo, muestran el anillo de aire roto, el reemplazo que se colocó en esa oportunidad y microfotografías de catalizadores vírgenes y en equilibrio (circulantes).

Fig. 61- Anillo de aire de un regenerador de CCLF dañado

Fig. 62- Anillo de aire que reemplazó al dañado de la Fig. 61



DURANTE el paro se comprobó que el anillo de distribución de aire al regenerador, estaba dañado, Fig. 1.

Fig. 61



Fig. 62

La presencia de metales pesados en la carga a CC es la fuente de contaminación más frecuente por estos elementos, por esta razón son evaluados, pudiendo causar deprecio de los petróleos que los contienen en demasía. El sodio generalmente es aportado por el vapor de agua inyectado, cuando se produce arrastre de líquidos del interior de las calderas en una mala operación de separación de nieblas.

Las inevitables pérdidas de finos, propios de la granulometría del catalizador o producidos por rotura en los choques del lecho, se compensan con agregado de material nuevo para mantener niveles. Cuando se detecta por análisis que la actividad ha bajado de un determinado límite, se procede a renovaciones parciales de catalizador para mantenimiento.

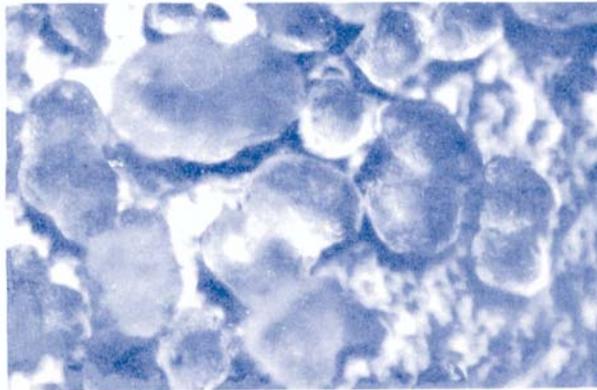
TABLA 19 ESTIMACIONES PARA PROCESOS TERMICOS Y CATALITICOS

PROCESO	LECHO	CATALIZ.	TEMP.	PRESION Kg/cm2,	CONV. A NAFTA %	Nº OCT. NAFTA
TERMICO			470-540	2,0 - 7,0	30-50	65-75
CATALIT.	FLUID.	ZEOLITA.	480-510	0,5 - 0,8	60-80	90

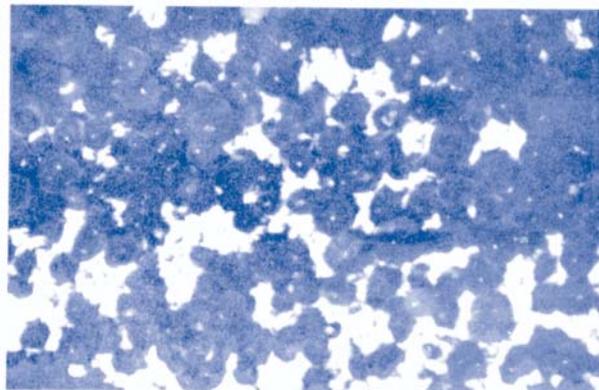
La *velocidad de circulación del catalizador* entre el reactor y el regenerador se estima utilizando gráficos similares a la Fig. 64 (5.2.1.), previa la determinación del *carbón quemado* con la Fig. 65 (5.2.1.). Como se observa los gráficos son funciones del análisis Orsat de los gases de combustión, de la diferencia de carbón entre el catalizador agotado y regenerado y del caudal de aire de la máquina soplante, en la bibliografía mencionada se da la deducción de las fórmulas de los gráficos, basadas en cálculos aproximados de la combustión.

Fig. 63- Fotografías de catalizador virgen y circulante de una unidad de CCLF. Las relaciones de tamaño han sido alteradas en la copia.

FOTOGRAFIA Nro. 2 : Catalizador virgen, Sílice-Alúmina 13 %/o – 1 cm: 26,3 micrones.-



FOTOGRAFIA Nro. 3 : Catalizador de equilibrio normal, Sílice-Alúmina 13 %/o – 1 cm: 55,2 micrones



Los regeneradores tienen un inyección de gas oil ("torch oil") para calentamiento por combustión en las puestas en marcha y ante dificultades operativas que disminuyan la temperatura del sistema. Mantener el balance térmico con "torch oil" puede resultar en daños al catalizador por sinterizado por alta temperatura localizada, el mismo efecto puede causar un anormalmente alto contenido de hidrocarburos no despojados sobre la superficie del catalizador agotado (5.2.4).

El trabajo de la bibliografía (5.2.4.) concluye que la correcta distribución de aire en el interior del regenerador, el control de los despojadores de hidrocarburos adsorbidos y limitar el uso de "torch oil", son esenciales para la combustión y la vida del catalizador.

Fig. 64- Cálculo del carbón quemado en el regenerador de CC en función del análisis Orsat de los gases de combustión y el caudal del soplante

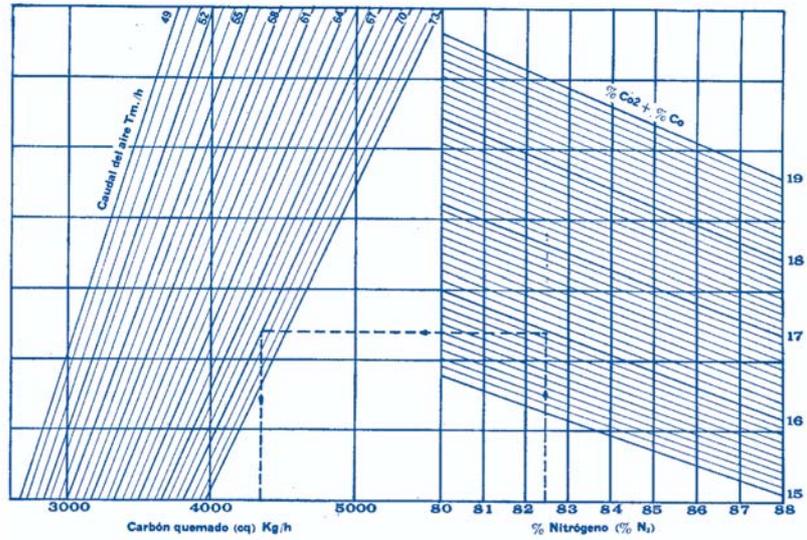
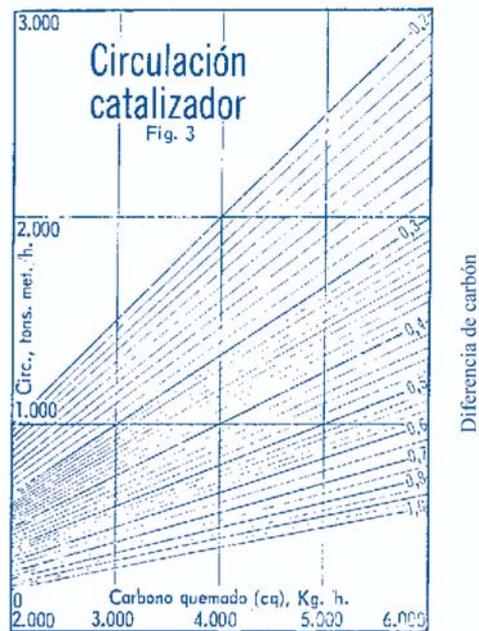


Fig. 65- Cálculo de la circulación de catalizador en una unidad de CCLF



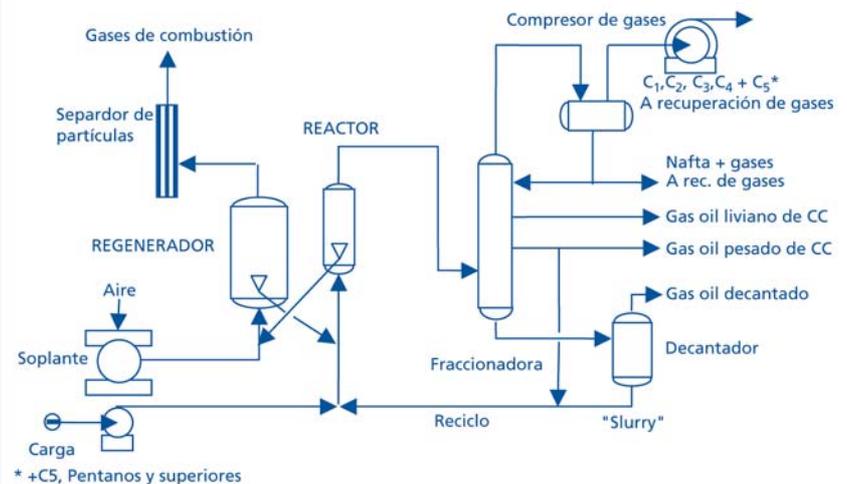
EN FUNCION del carbono quemado, y de la diferencia de carbono entre el catalizador agotado y el regenerado.

Unidad de Cracking Catalítico a lecho fluidizado modelo Side by Side, similar Fig. 56



En la Fig. 66 se esquematiza una planta simplificada de CCLF, el fondo de la torre fraccionadora acumula el catalizador arrastrado desde el reactor, el cual debe ser separado del aceite. Esta operación de decantación produce un gas oil decantado (carga de coque o fuel oil), y un reciclo de lodos ("slurry", aceite concentrado en catalizador) que retorna al reactor junto con el reciclo de segundo paso de craqueo. El gas oil liviano generalmente es carga de hidrogenación y el gas oil pesado componente del Fuel oil como depresor de viscosidad

Fig. 66- Unidad de Craqueo Catalítico a Lecho Fluido



El control de la circulación de catalizador está vinculado a la erosión que la abrasividad del catalizador puede causar. Los valores deben mantenerse dentro del diseño del sistema.

Las cargas a CCLF pueden proceder de unidades de destilación conservativa o de transformación. Generalmente se trata de:

- GOP de Topping, con predominio de hidrocarburos parafínicos, nafténico y aromáticos.
- GOL de Vacío, nafténicos y aromáticos.
- GOP de Coque, olefinas y aromáticos.
- GOL o P de otras unidades térmicas, olefinas y aromáticos.

En cada caso se deben considerar las posibilidades de compuestos químicos formados por combinaciones de las series mencionadas, estimando los puntos de ebullición entre unos

200 a 500°C. A los hidrocarburos se suman las impurezas posibles en esos cortes, azufre, nitrógeno, metales pesados (Fe, V, Cu, Ni). Los metales alcalinos (Na, Ca), generalmente proceden de contaminaciones con agua en algún lugar del circuito.

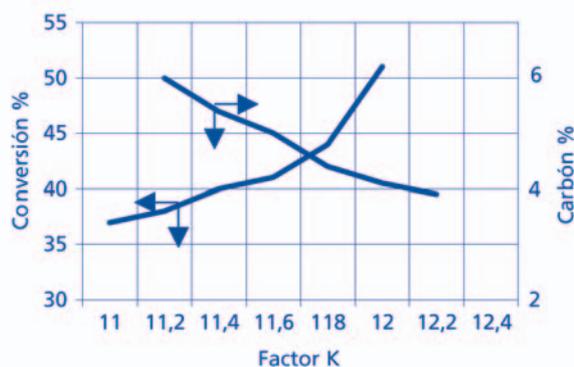
Del envenenamiento (disminución de la actividad) por sodio y metales pesados ya se hizo alguna referencia. Fundamentalmente ocurre que los metales son catalizadores de deshidrogenación y condensación de aromáticos, aumentando la producción de hidrógeno y carbón, disminuyendo la de nafta. Los metales se depositan prácticamente en su totalidad sobre el catalizador. El hierro es además catalizador de la combustión de CO a CO₂ en el regenerador, alterando el balance térmico requerido.

El nitrógeno es un veneno que neutraliza los centros ácidos del catalizador, pero resulta temporal puesto que se quema en el regenerador, no causando daños permanentes. El azufre no causa mayores daños al catalizador, pero resulta en un importante contaminante de la nafta producida, de los gases de hidrocarburos con SH₂ y del ambiente por el SO₂ o SO₃ de los gases de combustión al quemar el carbón con azufre en el regenerador.

Es posible en algunos casos aumentar la actividad de los catalizadores agregando *promotores*, sustancias que en pequeñas cantidades mejoran alguna propiedad del mismo. Se conocen los promotores estructurales, como las tierras raras que aumentan la superficie específica mejorando la cristalización, y los químicos. Estos últimos cambian la composición química en la superficie incrementando los centros activos, como por ejemplo el óxido de renio, que mejora la selectividad a motonaftas.

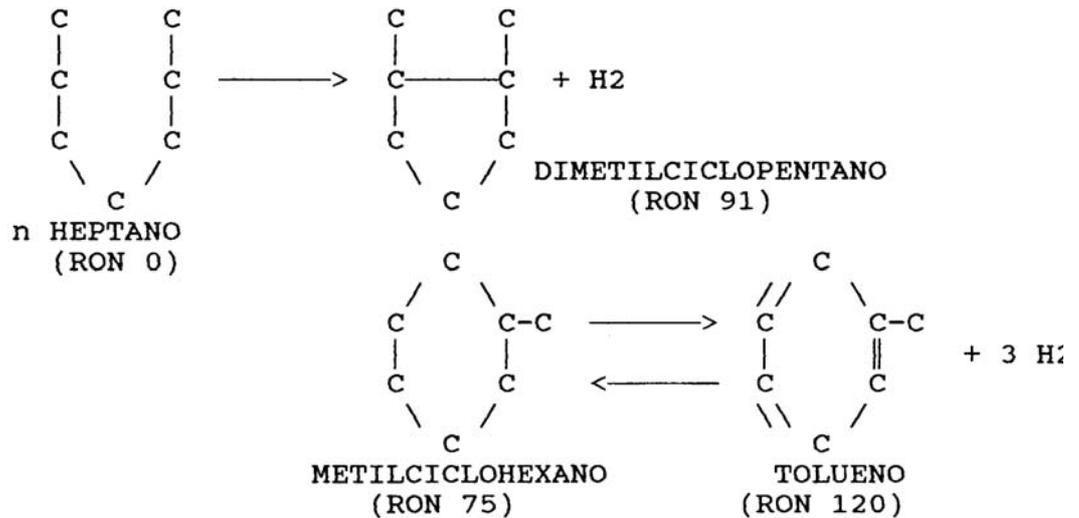
Con respecto a la calidad de la carga para el craqueo se han propuesto diversos métodos para evaluarla, todos vinculados al sistema multicomponente de hidrocarburos que la forma. Resulta evidente que la facilidad de "cracking" depende de la composición química media, considerando: parafínicos > nafténicos > aromáticos. El Factor K es un buen índice químico de un sistema, apareciendo como adecuado dentro de las limitaciones propias de los sistemas multicomponentes estudiados. En la Fig. 67 se muestran relaciones entre la conversión y la producción de carbón en laboratorio, con respecto al Factor K. Se trata de ensayos a condiciones operativas constantes.

Fig. 67- Conversión y producción de carbón Vs Factor K



2.3.3.4. REFORMACION CATALITICA, "Platforming". Catalizadores de óxido - reducción

Entre los procesos catalíticos que más han aumentado su presencia en los últimos tiempos se encuentra el "reforming" con catalizador de platino o "Platforming". Su principal objetivo es convertir los hidrocarburos de bajo número de octano presentes en los cortes tipo nafta, fundamentalmente en nafténicos y aromáticos. Como subproducto aparece una importante producción de hidrógeno que generalmente se deriva a procesos de hidrogenación. Las reacciones químicas se pueden simplificar en la siguiente forma:



Como puede observarse, de un hidrocarburo como el n-heptano de número de octano cero, se puede obtener una mezcla de hidrocarburos aromáticos y nafténicos de mayor número de octano. Modernamente este proceso se combina con una extracción de benceno y tolueno, que lo hacen económicamente más atractivo por su relación con la petroquímica. Es de considerar que la presencia de hidrocarburos aromáticos en las naftas es objetable desde el punto de vista de la contaminación ambiental, por lo cual su recuperación para otros fines se hace indispensable.

Los componentes clásicos de las cargas a reformación son las naftas de "topping", generalmente en el corte denominado pesado (nafta pesada de destilación directa) de unos 80 a 220 °C, más la nafta de coque u otros procesos térmicos, que podrían haber sufrido un "hidrocacking" previo.

En términos generales podemos decir que un análisis PONA (Ficha Técnica N°3) de la carga y el producto de reformación responderá aproximadamente a:

	Carga	Producto
Hidrocarburos Parafínicos	50%	30%
" Olefínicos	05%	00%
" Nafténicos	35%	10%
" Aromáticos	10%	60%

Las reacciones químicas principales del proceso son la *deshidrogenación*, la *isomerización* y el *hidrocraqueo*. Durante la eliminación de hidrógeno de la molécula ocurre ciclización, proceso denominado *deshidrociclización*. La *severidad* de la operación se mide según el número de octano del producto obtenido.

A las reacciones queridas se superponen, como en todo proceso complejo, las indeseables. En las condiciones de reacción ocurre craqueo con formación de hidrocarburos livianos, C₁, C₂, C₃ y C₄, que se hidrogenarán sin aparecer como olefinas y que deberán ser minimizados por una adecuada selección de condiciones de operación.

Las reacciones más importantes en reformación son las de deshidrogenación, hidrogenación y deshidrociclización, todas emparentadas con el equilibrio parafina - olefina - cicloparafina - aromático - hidrógeno.

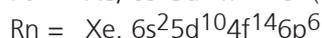
Como mecanismo para las reacciones catalíticas que involucran pérdidas o ganancia de hidrógeno de los hidrocarburos, se acepta el tipo *óxido - reducción*. Este tipo de catálisis tiene como centros activos metales del grupo de *transición* (Co, Mo, Ni, Re, ...Pt), soportados sobre sílice, alúmina o una mezcla de ambos.

Los metales de transición tienen la característica de encontrarse completando sus orbitales $3d$, $4d$ y $5d$, Fig. 68, en su estructura atómica, en busca de la estabilidad del gas noble correspondiente (Kr, Zn y Rn).

Fig. 68- Tabla periódica reducida, mostrando la configuración electrónica y la ubicación de los metales utilizados como catalizadores de óxido - reducción

1 H 1s																		2 He 1s
3 Li 2s	4												5	6	7	8	9	10 Ne
11 Na 3s	12												13	14	15	16	17	18 Ar
19 K 4s	20	21	22	23	24 Cr	25	26	27 Co	28 Ni	29	30	31	32	33	34	35	36 Kr	
37 Rb 5s	38	39	40	41	42 Mo	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54 Xe	
55 Cs 6s	56	57 *La	72	73	74	75 Re	76	77	78 Pt	79	80	81	82	83	84	85	86 Rn	
87 Fr 7s	88	89 *Ac	104	105	106													
		58 *Ce	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
		90 *Th	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			

Por ejemplo tomando el *platino*, la configuración electrónica en comparación al gas noble siguiente sería:



Los elementos de la izquierda de la tabla, alcalino y alcalinos térreos, tienen tendencia a perder electrones tomando la configuración del gas noble anterior, formando cationes. Los de la derecha de la tabla, como los alógenos, ganan electrones tomando la forma electrónica del gas noble siguiente, formando aniones:



Ya sea que se encuentre en solución como ion, o sólido en el cloruro de sodio, el metal, alcalino se encuentra como catión $1+$.

En el caso de los elementos de transición, tomar la estructura de un gas noble no es probable, dado que les faltan o sobran muchos electrones por su ubicación intermedia en la tabla.

Es conocido en química que los iones metálicos no permanecen libres en las soluciones, formando *complejos* con el solvente, generalmente el agua, en un fenómeno conocido como solvatación:



La fuerza con que el catión retiene las moléculas de agua depende de la relación N° atómico (carga positiva)/radio iónico, conocida como (q/r) . La molécula de agua es un dipolo y la atracción puede llegar a ser tal que sea expulsado un protón, actuando el catión como un ácido de Brønsted.



La formación de complejos de coordinación y su explicación resulta simple en el caso de los cristales iónicos, como el cloruro de sodio, formados por cationes neutros.

Actualmente se ha llegado a la conclusión que los cationes son ácidos o neutros, dependiendo la acidez de la fuerza de repulsión sobre el protón. Tomando la tabla de la Fig. 68, resulta que la acidez de los metales de transición crece de izquierda a derecha, con el número atómico, colocando al platino como un catión ácido pleno. Esta característica hace que el platino no permanezca en solución si no existe un medio ácido muy fuerte. De las valencias químicas del platino como catión, $4+$ ó $2+$, la más estable resulta Pt^{4+} por tener menor radio y más carga. En el caso del Na^{1+} , se trata de un catión neutro, con q/r bajo.

La química de los complejos, denominados *complejos de coordinación*, ha tenido en los últimos tiempos un gran desarrollo tecnológico. Se considera como reacción de formación de *complejos de coordinación* a la sustitución de moléculas de agua por otra especie química, denominada *ligando*, que se unirá al catión central, formando un nuevo complejo. Los ligandos (L), reemplazan a las moléculas de agua, atrapando(mordiéndolo) al ión metálico (M) en el centro de una molécula más grande.

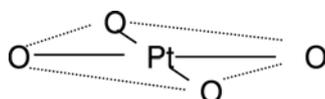


La cantidad máxima de moléculas de agua que el *ligando* puede reemplazar, depende de una propiedad química del catión, denominada *número de coordinación*. El ligando deberá ofrecer en su molécula pares de electrones apareados libres, como $:NH_3$, $:OR$, $:ClR$, etc.. Si los electrones donantes resultan un par, se dice que el ligando es *monodentado*, si son dos o más, *polidentado*, resultando estos últimos los más estables. Además el ligando puede ser una molécula neutra o un ion, dando un complejo neutro o con carga.

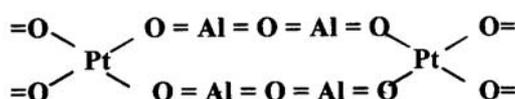
Los complejos de coordinación que tienen ligandos polidentados reciben el nombre de complejos *quelatos*, siendo el ligando el *quelante*.

En el estado metálico, considerando el platino(de transición), no resulta simple aplicar la química de los complejos de coordinación. Se estima que los iones negativos de los cristales iónicos(Cl^- en el $ClNa$), son reemplazados en los cristales metálicos por una nube de los numerosos electrones de valencia. La capa de valencia en el caso del platino tiene dos electrones $6s$ y ocho $5d$, aunque se ha demostrado que un electrón $6s$ dada su proximidad energética con la subcapa d , toma esa configuración, quedando $6s^1 5d^9$. La capa d incompleta permite la formación de compuestos de coordinación con ligaduras σ o π , lo que facilita el ataque por ácidos fuertes como el agua regia, a pesar de la alta acidez del metal. Por evaporación de la solución de agua regia se obtiene un muy bien conocido complejo, el ácido hexacloroplatínico, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, muy soluble en agua.

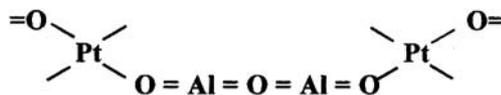
Una forma de coordinación para el platino hidratado, precipitado por burbujeo de ácido sulfhídrico de una solución acuosa de ácido cloroplatínico, sería:



En el complejo de coordinación el *platino* actuaría con número de coordinación 4. Si la precipitación ocurriera en un ambiente de un donante ligante bidentado como la alúmina(Al_2O_3), que daría un complejo más estable, esta última reemplazaría al agua.



Pasando durante el secado del sólido precipitado un reductor como el H_2 , el quelato formado se reduce en número de coordinación, pasando a dos. El sólido resultante se encuentra *incompletamente coordinado*, presentando orbitales atómicos *d* disponibles en los núcleos ocupados por el metal, los que se conocen como agujeros, constituyendo centros activos:

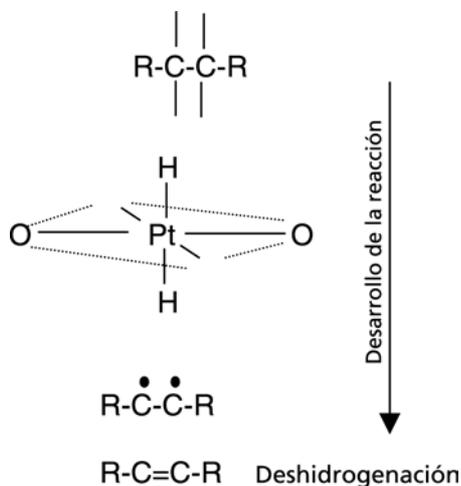


Si bien la preparación industrial de catalizadores de platino para reformación es motivo de patentes y secretos químicos, todas las técnicas son variantes de un patrón general:

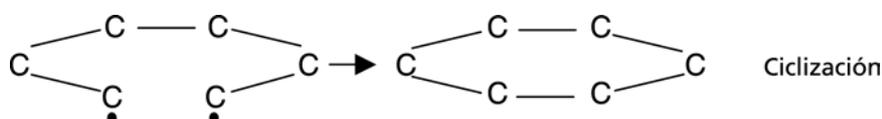
- Precipitación de la alúmina de una solución de cloruro de aluminio.
- Agregado de ácido clorhídrico o fluorhídrico.
- Mezclado del resultado de los dos pasos anteriores con una solución de platino coloidal, obtenido por pasaje de SH_2 a ácido cloroplatínico.
- Secado del resultante con pasaje de H_2 hasta llegar a unos $500^\circ C$.

La cantidad de platino metálico, depositado como esponja de platino, estará entre un 0,1 a 1%, muy finamente dividido por el método de preparación, presentando "valencias" de coordinación libres.

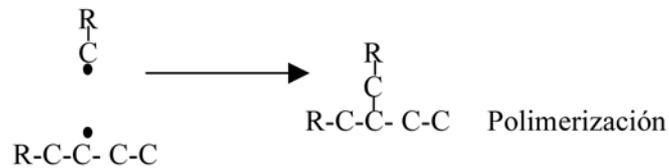
En los centros activos se producen reacciones de oxidación reducción por transferencia de electrones con los hidrocarburos, formando partículas neutras, similares a los radicales libres.



La deshidrogenación de las parafinas da una mezcla de olefinas isómeras, dado que todos los enlaces C-H equivalentes tienen las mismas oportunidades. Los radicales libres absorbidos en el catalizador pueden dar distintas reacciones, considerando que el electrón no apareado de cada carbono puede ser de la misma o de dos moléculas distintas:



El ciclohexano del ejemplo podrá continuar la deshidrogenación a benceno. En el caso de moléculas distintas:



Si el polímero es de bajo peso molecular, se tendrá un hidrocarburo ramificado de mejor número de octano que las parafinas. Si el grupo *R* es grande, podrá transformarse en carbón, depositándose sobre el catalizador, desactivándolo.

La clasificación de los catalizadores en *ácido - base* u, *Oxido reducción*, no explica las características del Al_2O_3 -Pt y las reacciones que promueve. La moderna tecnología los cataloga como bifuncionales, donde la alúmina actuaría como ácido de Lewis, y el *platino* como un metal con un número de coordinación incompleto. Sobre la alúmina se producirían reacciones semejantes al craquéo catalítico, con una serie de ciclos en las fronteras de los dos catalizadores, que involucran radicales y carbonios. Las olefinas que no ciclen, se hidrogenarán o polimerizarán, no apareciendo los productos con la inestabilidad clásica de los hidrocarburos no saturados.

En los catalizadores industriales se suele agregar otros metales de la familia de los de transición, como el *Renio*, denominándolos entonces bimetálicos(o polimetálicos), que mejoran alguna propiedad como la estabilidad, la selectividad o el rendimiento, permitiendo bajar la presión del proceso. La acidez de la alúmina es mejorada con el agregado de promotores, como el flúor o el cloro, que a su vez colaboran a la dispersión del platino con quien forman complejos.

Durante la operación se produce la desactivación del catalizador, resultando venenos del mismo, el agua, compuestos de azufre y nitrógeno, arsénico y otros metales, como el carbón propio del proceso.

Previo al reactor de reformación se procede a un pretratamiento de hidrogenación, con el mismo hidrógeno del proceso y catalizador de sacrificio de menor costo, de alúmina - cobalto - molibdeno. El agua se adsorbe sobre el catalizador, los metales se depositan, depurándose la carga para preservar el costoso catalizador de platino.

El agua en la carga produce pérdidas de cloro, que se desprende como cloruro de hidrógeno, produciendo corrosión al condensar. La reposición de cloro se hace por agregado a la carga de algún cloruro orgánico, como dicloroetano. El contaminante propio del proceso, el carbón depositado, se elimina periódicamente por quemado controlado del mismo.

Previo al quemado del carbón se deben desconectar todas las posibles entradas de carga o hidrogeno al reactor, proceder a lavar el sistema con un gas inerte, como el nitrógeno, el cual se irá reemplazando por aire paulatinamente desde un 0,5% a un 2%, mientras la temperatura sube desde unos 250 a 300 °C. El control de la temperatura es sumamente importante tanto desde el punto de vista del catalizador, que puede dañarse, como de la propia instalación por el quemado de los metales de los tubos.

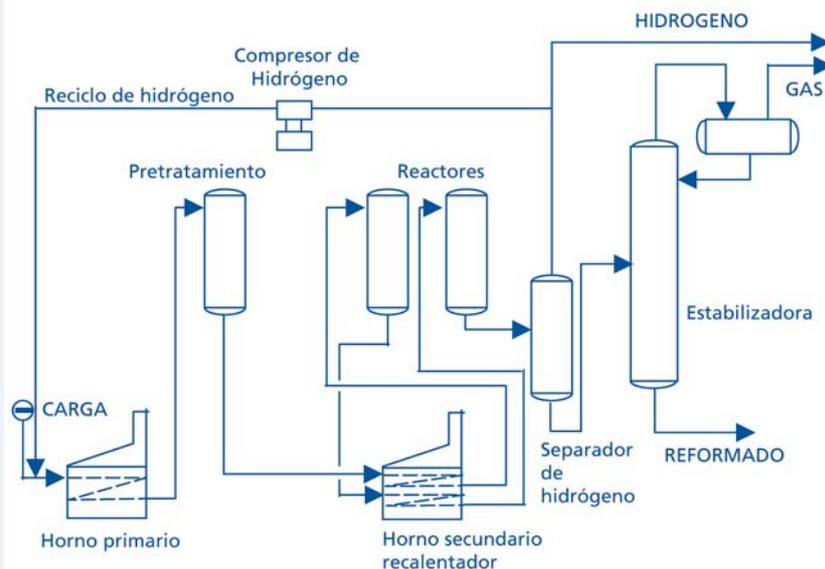
El catalizador se va agotando con el uso, de tal forma que las sucesivas regeneraciones no lo llevan a los niveles iniciales de rendimiento. Por un lado se produce sinterización de la alúmina, agrandamiento de los cristales de platino y reducción de la superficie específica con la correspondiente disminución de centros activos. Llegando a unos valores acordados por los técnicos de las plantas, se procede a la renovación total del inventario, colocando una carga de reemplazo. La carga agotada se envía a los fabricantes de catalizadores, los cuales evalúan el contenido de platino y otorgan un crédito sobre el costo de una nueva carga.

El hidrógeno producido en la operación de reformación constituye un 1% de la carga en volumen, empleándose en el pretratamiento y en la recirculación a los reactores. El

remanente, que suele ser una cantidad apreciable, un hidrógeno técnico de un 90% de concentración, se utiliza para procesos de hidrogenación de naftas, gas oíl o lubricantes.

Industrialmente se construyen tres tipos fundamentales de "catalytic reforming", agrupados según la forma de regenerar el catalizador, los continuos, los cíclicos y los semirregenerativos.

Fig. 69- Esquema unidad de "Platforming" de alta presión.



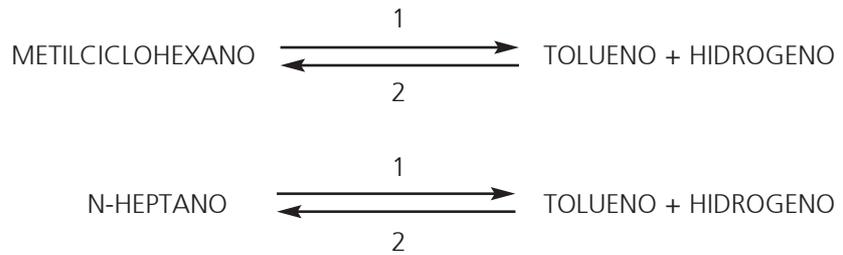
Los procesos continuos permiten retirar el catalizador de la zona de reacción para regenerarlo, devolviéndolo en forma continua con alta actividad. La casi permanente alta actividad permite trabajar a baja presión, produciendo menos carbón por los bajos tiempos de contacto y mayores rendimientos, por eso, otra de las denominaciones con que se los puede encontrar es de *baja presión*. En contraposición aparece un costo mayor de instalación, mantenimiento y operación, que se debe evaluar al tomar decisiones.

Como proceso cíclico se conoce a aquellos que disponen de un reactor alternativo a los dos en operación, el cual se encuentra en regeneración. Sin sacar de servicio la unidad se alterna la regeneración y la operación de forma de hacer continua la producción. El cambio se hace al llegar a un nivel de actividad acordado, que generalmente permite ciclos de 24 a 48 hs. Si bien trabaja a algo más de presión que el anterior, es considerado de baja presión, con sus mismas propiedades. El costo de instalación, mantenimiento y operación también es alto.

El tercer proceso, de *alta presión o semirregenerativo*, es una catálisis típica heterogénea, sólido - gas de lecho fijo. En la Fig.69 se ha representado esquemáticamente una unidad clásica, las que resultan de bajo costo con respecto a las anteriores. El primer horno u horno primario, se utiliza para llevar la carga a la temperatura de reacción, alrededor de 500°C, contactándola con un catalizador de cobalto - molibdeno, que oficia de purificador de la carga. Luego de pasar por el reactor de pretratamiento, el material es llevado al horno secundario o recalentador, para devolverle los 500°C, dado el proceso endotérmico ocurrido. En el primer reactor la reacción principal es la deshidrogenación, muy endotérmica, por lo cual la temperatura baja, haciéndose necesario un nuevo paso de recalentamiento a 500°C, antes de pasar al segundo reactor.

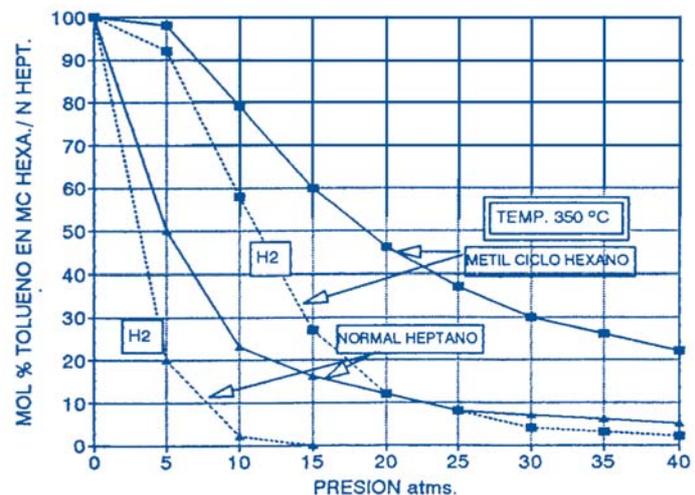
El tiempo de operación entre regeneraciones de catalizador depende de la severidad del proceso, resultando entre unos 3 a 24 meses. La formación de carbón sobre los centros activos se gobierna con la presión de hidrógeno reciclado (por eso se llaman de alta presión).

Si consideramos la conversión de *n Heptano y metilciclo hexano a tolueno*, mostrada en la Fig.70, vemos el efecto de la presión y la concentración de hidrógeno sobre el equilibrio de las reacciones: (ver páginas 51 y 52)



Puede concluirse que la baja presión y la alta temperatura favorecen las reacciones en el sentido 1, aunque estas condiciones también favorecen otras no queridas, que son formadoras de carbón sobre el catalizador. La formación de carbón se minimiza haciendo que la reacción ocurra en atmósfera de hidrógeno, lo que por otro lado retarda la deshidrogenación, haciendo que el equilibrio tienda al sentido 2. La atmósfera de hidrógeno se obtiene reciclando el H₂ formado al reactor. Las condiciones reales de operación serán una relación de compromiso entre estas alternativas, buscando aquellas con las que se obtengan los mayores beneficios.

Fig. 70- Equilibrio termodinámico entre Metil Ciclohexano y n Heptano en la reformación a tolueno



El corte de nafta utilizada como materia prima depende de las necesidades primarias de la refinería que se trate. Si la prioridad es obtener benceno, el límite de ebullición debería ser entre unos 60 a 85 °C, para tolueno, de 85 a 105 °C y para xilenos, 105 a 140 °C. Las naftas con alto índice octano se obtienen de cortes entre 85 y 180 °C, minimizando benceno y aumentando tolueno y xilenos. La forma de obtener una mezcla completa de nafta con benceno y otros aromáticos, es utilizar cortes de 60 a 180 (ó 220)°C. Procesar hidrocarburos por debajo de 60 °C de punto de ebullición, con numero de carbonos menor que seis, no produce aromáticos, aumenta el rendimiento de gases y, además, suelen tener por sí mismos un *numero de octanos* apreciable (RON 70). Por encima de 180 °C debe ser evaluado procesar, aumenta el carbón (disminuye tiempo de operación), aumenta el hidrógeno y puede disminuir el numero de octanos del producto con respecto a procesar hasta 180 °C.

Como se mencionó, las reacciones de deshidrogenación son endotérmicas, para el caso de las cicloparafinas del orden de 400 a 700 kJ/Kg y para las parafinas de 300 a 380 kJ/Kg. Dado que el primer reactor recibirá todas las cicloparafinas de la carga, a efectos de lograr uniformidad en el efecto térmico, los primeros reactores tienen menos catalizador.

La temperatura del proceso puede variar entre unos 470 a 525 °C. A igual presión y velocidad volumétrica, con el aumento de temperatura disminuye el rendimiento de nafta reformada, aumenta el rendimiento de gas y carbón y aumenta el numero de octanos.

FICHA TECNICA Nº 3

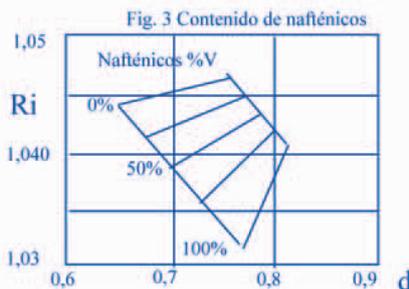
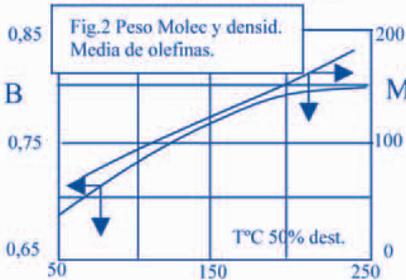
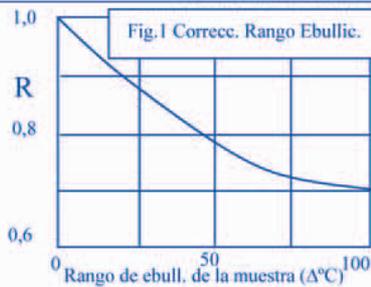
Técnica Combinada de ensayo para petróleo y sus productos.

DETERMINACION: Análisis PONA (Parafínicos – Olefínicos – Nafténicos – Aromáticos)**METODO:** ASTM: D 1159 – 98 “Número de Bromo”

Técnica : Extracción con ácido sulfúrico.(ASTM D 2002/2003, discontinuados)

METODO: ASTM: D 2159 – 93 “Nafténicos por Intercepción Refractiva”**REFERENCIA:** 1999 Annual Book of ASTM Standards, Volume 05.01

1940 Conversion of Petroleum, Sachanen, Reinhold P C.



Alcance: Se estima aplicable a productos de petróleo en el rango de las naftas, dado que los derivados totalmente sustituidos del benceno, presentes en los querosenos, son estables al ácido sulfúrico.

Sumario: Sobre la muestra original se determina el Número de Bromo, que es una indicación de insaturación por contenido de olefinas. Sobre la muestra original se extraen olefinas y aromáticos con ácido sulfúrico. Por diferencia se calculan los hidrocarburos aromáticos.

Sobre el refinado de la extracción con ácido sulfúrico, se determinan los nafténicos por Intercepción Refractiva. Por diferencia se determinan los hidrocarburos parafínicos.

Descripción de Métodos y técnica:

1°. **Número de Bromo:** Una cantidad pesada de muestra se disuelve en diclorometano(solvente), se enfría a 5°C, se acidifica y se titula con una solución valorada de bromuro – bromato de potasio.



Técnicamente el numero de Bromo es el numero de gramos de Bromo que reaccionan con 100 g de muestra.

$$\text{Olefinas (peso \%)} = \text{RBr} \cdot \text{M} / 160 = \text{C}$$

R = Corrección Rango ebu. muestra, fig.1

Br = Numero de Bromo

M = Peso molecular medio olefinas, fig.2

$$\text{Olefinas (Vol \%)} = (\text{A/B})\text{C}$$

A = Densidad de la muestra

B = Densidad promedio de las olefinas fig.2

2°. **Extracción de olefinas y aromáticos con ácido sulfúrico:** Se ha demostrado experimentalmente que con tres volúmenes de ácido sulfúrico concentrado por volumen medido de muestra, agitando por dos horas, se extraen cuantitativamente las olefinas y los aromáticos en el extracto. El volumen de refinado sobrenadante contiene los nafténicos y parafínicos.



3°. **Nafténicos por Intercepción Refractiva:** Se determina el índice de refracción y la densidad en la muestra de refinado de 2°, la *intercepción refractiva* se calcula:

$$\text{“Refractivity Intercept” } R_i = n - (d/2)$$

n = Índice de Refracción a 20°C

d = densidad

Con los valores de *n* y *d* aplicados en la fig.3, se obtiene el porcentaje de nafténicos en el refinado. Los parafínicos representan la diferencia. Se deben llevar los porcentajes a 100 de la muestra original.

Este método es una aplicación de los sistemas multicomponentes de hidrocarburos(ver páginas 8 – 11)

PRECISIÓN: Se estima un 3 ó 4% de desviación

La presión, que en definitiva significa presión de hidrógeno sobre las reacciones, al aumentar permite mayores tiempos de operación por menor carbón y disminución en el rendimiento de gas y aromáticos. La disminución de la velocidad espacial, h^{-1} , (Kg/hora de carga/Kg de catalizador) produce disminución de rendimiento y aumento de gas, carbón y número de octanos por aumento de aromáticos.

Las condiciones aproximadas de reacción para distintos catalizadores de reformación se muestran en la TABLA 20:

TABLA 20 PROCESOS DE REFORMACION CONDICIONES OPERATIVAS POR TIPO DE CATALIZADOR

CATALIZADOR	PRESION Kg/cm2	TEMPERATURA °C	VELOCIDAD ESPACIAL P/h/P
Platino	10 - 40	450 - 510	1,5
Molibdeno	10	480 - 510	0,5
Cromo	12	510 - 560	0,7
Co - Mo	30	430 - 480	1,0

En las Figuras 71 y 72 se muestran algunas relaciones de importancia en la operación de reformación sobre catalizador de platino.

Fig. 71- Rendimiento en reformado Vs. N° octano

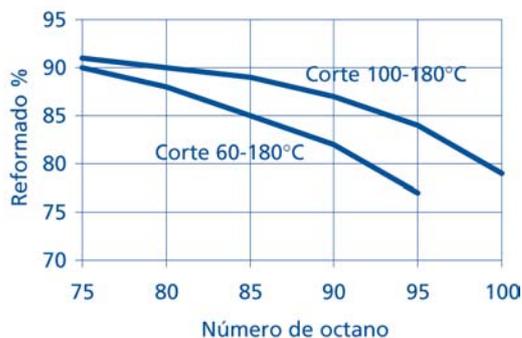
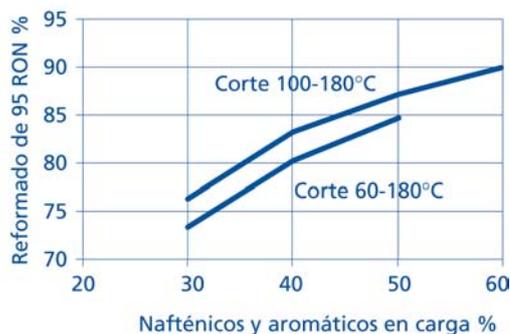


Fig. 72- Rendimiento en reformado Vs. composición de la carga



2.3.3.5. ISOMERIZACION CATALITICA

La isomerización es un caso particular de reformación, donde los hidrocarburos parafínicos normales isomerizan a ramificados, mejorando sustancialmente el número de octano. Las cargas más aptas son los cortes de menos de 70 °C de punto de ebullición, compuestos fundamentalmente por pentanos y hexanos. La reacción química típica sería:



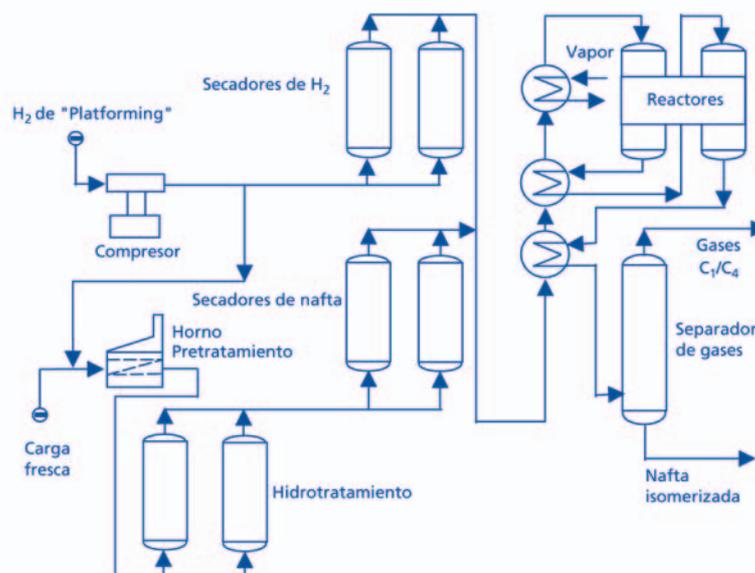
Además del uso en la industria del petróleo como mejorador de las mezclas para motonaftas, el proceso de isomerización tiene amplia aplicación en petroquímica, como por ejemplo en la obtención de isopreno (producción de caucho sintético), por deshidrogenación del isopentano. En las refinerías suele isomerizarse el normal butano para obtener isobutano, carga de unidades de alquilación.

Las reacciones de isomerización de parafinas de bajo peso molecular son termodinámicamente probables a bajas temperaturas (100 - 150 °C), aunque la velocidad de reacción es muy baja. El uso de catalizadores permite poner los parámetros de selectividad y rendimiento dentro de valores tecnológicamente razonables.

Los primeros catalizadores usados eran compuestos con cloruro de aluminio, siendo abandonados por su falta de selectividad al dar reacciones secundarias como el craqueo, y corrosión por formación de ácido clorhídrico. Los catalizadores bifuncionales del tipo $\text{O}_3\text{Al}_2\text{-Pt}$ (o paladio), de buena selectividad, requieren temperaturas del orden de 300 - 400 °C, para lograr buenos rendimientos.

Los procesos modernos utilizan catalizadores de alúmina clorada, en atmósfera de hidrógeno, bajo presión de 30 Kg/cm² y temperatura moderada, 140 °C. Bajo estas condiciones operativas se consigue maximizar la isomerización y minimizar el hidrocraqueo. El catalizador pierde cloro como *HCl*, que debe ser repuesto agregando *percloro - etileno*.

Fig. 73- Unidad de isomerización



Las impurezas de las cargas a isomerización, como compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno, dañan el catalizador y deben ser eliminadas previamente. La materia prima es sometida a una depuración por hidrot ratamiento sobre catalizadores de cobalto - molibdeno, utilizando parte del hidrógeno del "platforming". La humedad provoca pérdidas importantes de actividad por descloración del catalizador, siendo por lo tanto necesario minimizarla.

Tanto la corriente de hidrógeno como la materia prima, son pasadas por tamices moleculares para eliminar el agua.

En la Fig. 73 se muestra una unidad de isomerización típica, de lecho fijo, sin reciclo de hidrógeno, con el aprovechamiento del calor de reacción para precalentar la carga.

Los gases separados, productos de reacciones secundarias, contienen pequeñas cantidades de ácido clorhídrico, debiéndose neutralizar con soda cáustica. La reposición de cloro es mínima, estando en el orden de 70 Kg/día para una carga diaria de 700 Tm de corte C₅/C₆.

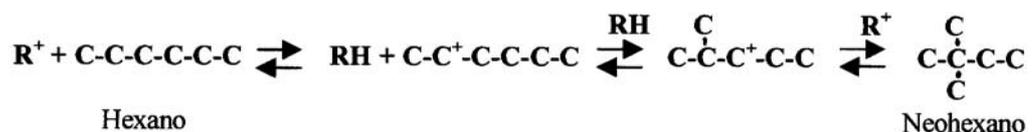
En la TABLA 21 se dan análisis típicos de la carga fresca y el producto isomerizado en una unidad como la de la Fig. 73.

TABLA 21 Análisis típico de carga y producto en una operación de isomerización

Hidrocarburo	Moles %	
	Carga fresca	Isomerizado
Normal butano	4,3	1,5
Iso butano	0,4	0,3
Normal pentano	21,8	10,7
Iso pentano	21,8	35,8
Ciclo pentano	2,3	1,7
Normal hexano	17,8	4,3
Iso hexano	18,3	37,0
Metil ciclo pentano	7,2	3,9
Ciclo hexano	2,5	3,9
Benceno	2,6	-
Normal heptano	1,0	-
2.2.Dimetil pentano	-	0,9
Total	100	100
Número de octano, RON	70	83

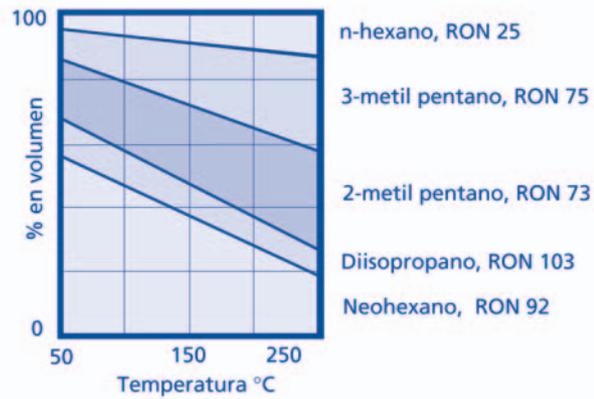
La isomerización de las parafinas es exotérmica, involucrando unos 6 a 8 KJ/mol, mientras que la energía de activación es del orden de 40 KJ/mol. El equilibrio termodinámico se desplaza hacia los reactivos(n-parafinas) con el aumento de la temperatura.

En presencia de catalizadores ácidos el mecanismo de reacción responde a la teoría de los iones carbonio(R⁺), produciéndose en la continuidad de la cadena de reacciones el desplazamiento de los radicales metilo. Las bajas temperaturas y la presión del proceso impiden se profundicen las reacciones como en el CC o el "platforming":



El equilibrio aproximado para la isomerización del hexano con la temperatura se muestra en la Fig. 74, la mezcla de todos los isómeros posibles, de acuerdo a sus probabilidades termodinámicas, será el resultado final de la operación.

Fig. 74- Composiciones de equilibrio del Hexano



Los catalizadores bifuncionales como los de platformación también son utilizados en procesos de isomerización, con temperaturas del orden de los 400 °C. La interpretación del mecanismo de reacción, en este caso, sitúa primero la formación de un alqueno por deshidrogenación sobre el metal y su posterior transformación en ión carbonio sobre la parte ácida del catalizador.

2.3.3.6. HIDROGENACION E HIDROCRAQUEO

El gran desarrollo de las unidades de "platforming" en los últimos años, produjo una económica disponibilidad de hidrógeno. Esto ha favorecido proyectos de unidades de hidrogenación, para mejorar productos de petróleo poco aptos para consumos específicos. Puede mencionarse como ejemplo la hidrogenación de cortes tipo gasoil como los de "cracking" catalítico o coque, que por su inestabilidad química son poco recomendables para motores Diesel ligeros, para transformarlos en un combustible de calidad superior para el mismo destino.

Los procesos de hidrogenación se conocían desde finales de los años '20, aunque como la mayoría de las actuales tecnologías, tuvieron su pico de desarrollo durante la segunda guerra mundial. Las primeras aplicaciones de significación lo fueron en el orden de obtener gasolinas de aviación y, posteriormente, combustibles para aviones a reacción.

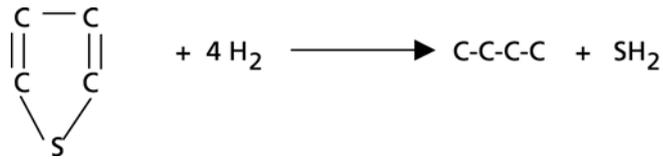
Contactando hidrógeno con fracciones de petróleo se pueden producir varias reacciones, según la carga y las condiciones operativas:

Saturación de olefinas y diolefinas

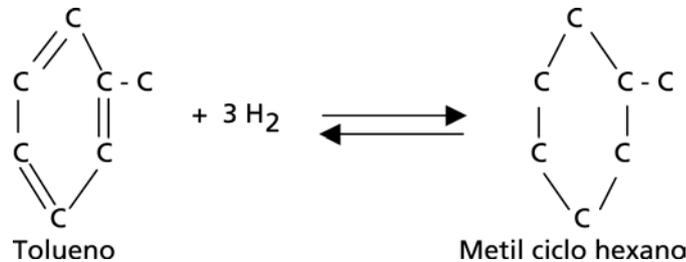


Desulfurización de mercaptanos, sulfuros y tiofenos

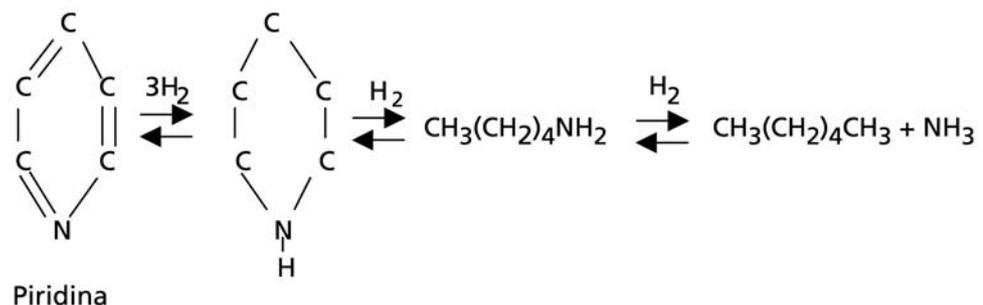
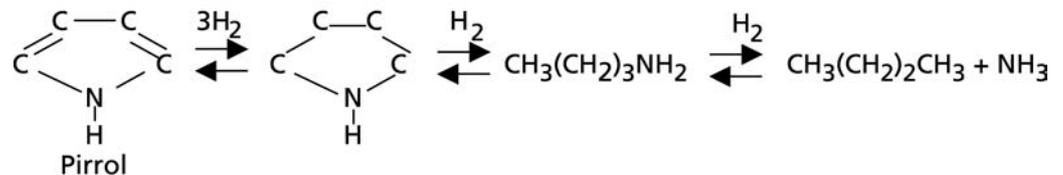




Saturación de aromáticos



Las reacciones de saturación de enlaces múltiples de hidrocarburos, son conocidas en química como de adición. Los compuestos de *azufre* sufren una hidrogenólisis (ruptura del enlace C-S), con posterior adición de H_2 a los fragmentos formados. Los compuestos de *nitrógeno* como el pirrol o la piridina hidrogenan con cierta facilidad, más que los azufrados, si bien la última y su familia (nitrógeno en la estructura cíclica tipo bencénica), presentan más dificultades.



Los compuestos *oxigenados* como fenoles, ácidos nafténicos, peróxidos, se hidrogenan al hidrocarburo correspondiente y agua. En los *organo metálicos* el metal se reduce a su estado metálico, depositándose sobre el catalizador, liberándose el hidrocarburo asociado.

La saturación de aromáticos es una reacción reversible, cuyo punto de equilibrio depende de las condiciones de reacción, según se observa en la Fig. 76, donde la conversión a metil ciclo hexano a partir del tolueno (MCH/TOL), aumenta con la temperatura y la presión. Si la temperatura del proceso se lleva a valores tales que ocurre craqueo de la carga, estamos en presencia de otro proceso, denominado "Hidrocraqueo". En la Fig. 77 se muestra el desarrollo de las reacciones de hidrogenación y craqueo para el naftaleno, las que combinadas adecuadamente, según las condiciones operativas del proceso, permiten explicar el hidrocraqueo de la carga.

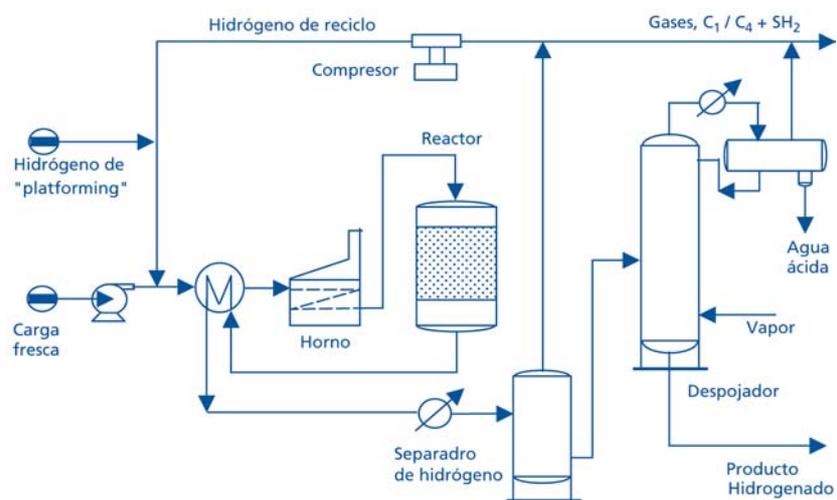
Las condiciones de reacción para la hidrogenación dependen de la carga al proceso y los productos que se desean obtener. Las variables más importantes son la temperatura y la presión.

Con la temperatura aumentan tanto las reacciones de hidrogenación como las de "cracking", pero hasta los 450 °C las de craqueo prácticamente no son significativas. La presión puede variar entre rangos muy amplios, llegando a 100 Kg/cm² o superiores, dependiendo de que se trate de cargas pesadas o livianas y de las características de los catalizadores utilizados. Se debe considerar que a mayor peso molecular y mayor insaturación, se necesita mayor presión en el hidrogeno del proceso.

Los catalizadores mas utilizados corresponden a metales tales como cobalto, molibdeno, níquel o platino, combinados según las patentes de los fabricantes, soportados en sílice - alúmina sintética.

La Fig. 75 esquematiza una unidad típica de hidrogenación con recirculación de hidrógeno. El suministro de hidrógeno se hace por medio de compresores de alta tecnología, que lo aportan a la presión de trabajo del proceso.

Fig. 75- Unidad de hidrogenación catalítica



La hidrogenación de hidrocarburos puede ser utilizada como una depuración de cargas a otros procesos, eliminando compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y órgano metálicos, saturando ligaduras múltiples. Así mismo puede tener como objetivo primario "terminar" combustibles y lubricantes, mejorando condiciones químicas y aspecto. El gas oil, combustible para motores Diesel ligeros, adquiere Números de Cetano próximos a 70 por hidrogenación de un gas oil de coque de menos de 50.

El hidrocrackeo de hidrocarburos se aplica a cortes del tipo gas oil, ya sea de destilación directa o algún proceso de "cracking", para obtener naftas de alto numero de octanos y estables por no contener dobles ligaduras. Las unidades son mecánicamente similares a la hidrodepuración, diferenciándose en la mayor temperatura y menor presión de trabajo. La zona de destilación de los productos del reactor es más completa, para permitir la separación y rectificación de los gases, nafta y gas oil obtenidos.

Además de los destilados, modernamente se somete a hidrocrackeo a residuos no destilados. Los procesos se encuentran en desarrollo, presentando problemas de contaminación de los catalizadores por las impurezas de los no destilados. La obtención de residuos de menor viscosidad y cantidad de contaminantes, como el azufre, es uno de los objetivos cumplidos. Las aplicaciones para obtener livianos, como naftas, o sea un hidrocrackeo profundo de residuos, si bien se han construido algunas unidades, aún están en pleno desarrollo.

Fig. 76- Equilibrio para la reacción Metil ciclohexano - Tolueno

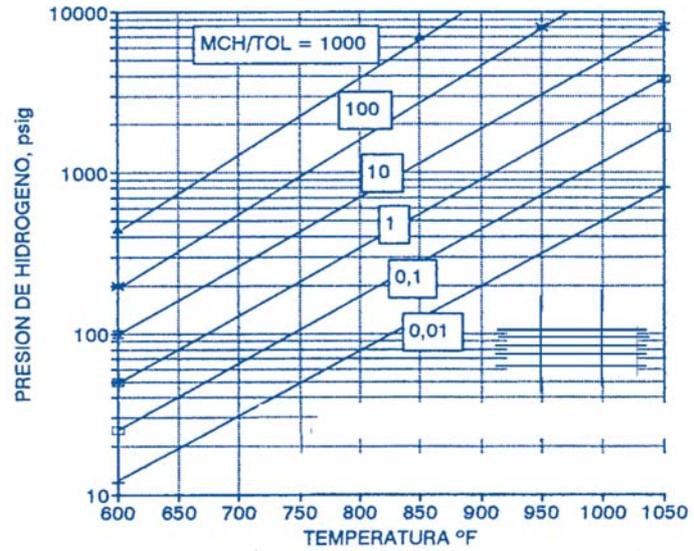
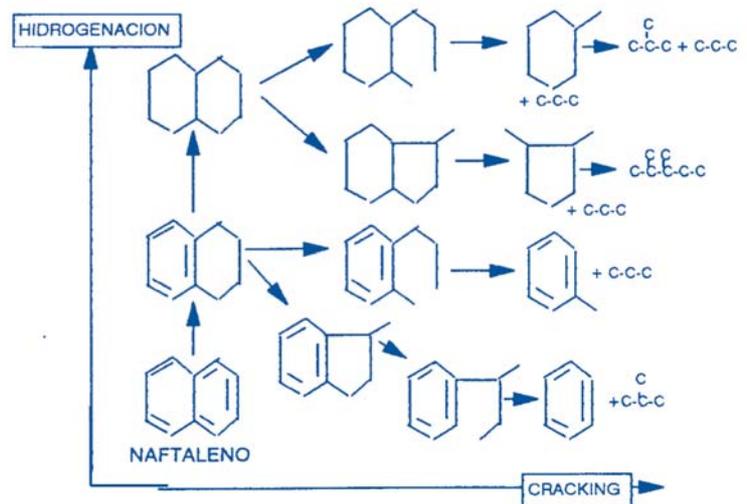


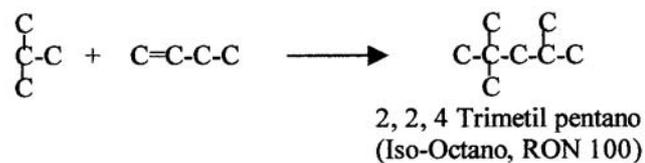
Fig. 77- "Hidrocracking" del naftaleno



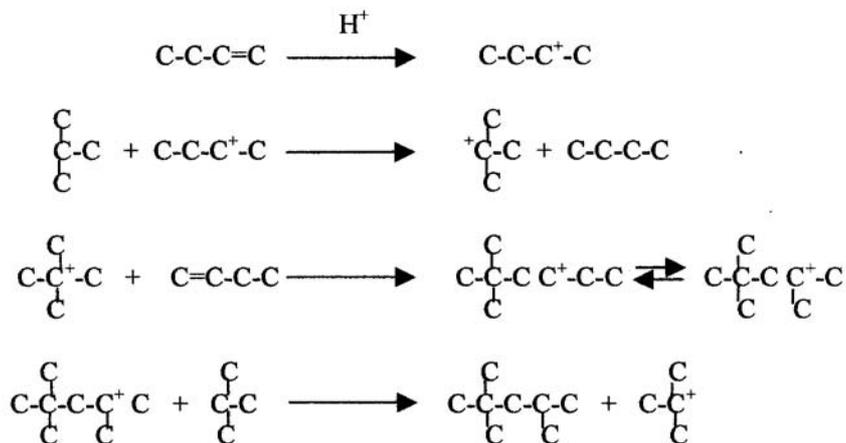
2.3.4. RECONSTRUCCIÓN DE HIDROCARBUROS. Alquilación y Polimerización

Los procesos de reconstrucción de hidrocarburos nacieron como una necesidad de transformar en cortes tipo nafta la gran cantidad de gases, propanos y butanos, formados por el craqueo de hidrocarburos pesados. Estos gases son ricos en olefinas reactivas y por tecnologías apropiadas pueden ser transformados en productos líquidos de más valor.

La alquilación de una olefina (buteno), con una iso parafina (iso butano), recibe el nombre de "Alkilation"(Alquilación), y responde a la siguiente ecuación química:



El mecanismo de reacción mas aceptado es el de formación de iones carbonio, en un medio catalizado por ácidos, según:



En la última etapa se regenera el ion carbonio, continuando la cadena de reacciones. La reacción final es una adición de un alqueno a un alcano, pudiendo producirse entre propanos o, entre butanos y propanos, según la carga, dando una mezcla de hidrocarburos parafínicos ramificados de buen número de octanos.

Los catalizadores más usados para alquilación son el ácido sulfúrico y el fluorhídrico, siendo una reacción exotérmica, en un reactor líquido - líquido. El ácido sulfúrico no debe bajar su concentración de 85% para no perder cantidad y calidad de productos y el fluorhídrico debe mantenerse entre 85-92%. Ambos procesos son a baja temperatura, debiendo refrigerarse el que usa sulfúrico, mientras que con fluorhídrico se mantiene a temperatura ambiente sin refrigeración. La Fig.78 nos muestra un esquema simplificado de una planta comercial de alquilación con ácido sulfúrico. La TABLA 22 nos da una hoja de operación típica de una planta de "alkilación". Puede observarse en la TABLA 22 que no se ha seleccionado la carga a la unidad, utilizándola directa del "cracking" catalítico, obteniéndose un rendimiento del 56,8 % en la operación.

Los procesos con una carga seleccionada, próxima a las concentraciones teóricas para una reacción particular, por ejemplo *Buteno - Isobutano* estequiométrico, permiten mayores rendimientos, según se observa en la TABLA 23, donde el rendimiento de líquidos superiores a los pentanos es del 91%. La producción del hidrocarburo teórico de la reacción, el 2,2,4 trimetilpentano, llegó al 24,3 %, resultando el mayor volumen de un hidrocarburo particular obtenido. La razón entre el iso octano a los otros productos alquilados, es una medida de la selectividad del sistema. El rendimiento se calcula sobre el total de pentanos y superiores(C5+) obtenidos con respecto al carga, resultando otra medida más práctica de la selectividad el número de octanos del alquilado. En la TABLA 24, se dan análisis típicos de productos provenientes de procesos de alquilación. Cuando se hace referencia a número de octanos limpio, se refiere a la determinación sobre el producto puro sin agregado de antidetonantes. El número de octano mencionado en la TABLA 24 como F4, es una determinación clásica de las aeronaftas, relacionado a la máxima potencia obtenible en un motor estándar de ensayo. El TEL es un compuesto antidetonante de plomo.

Los procesos de alquilación por ácido sulfúrico producen muchas reacciones secundarias, entre las cuales se encuentra el ataque por el ácido de los hidrocarburos, con formación de sulfatos ácidos de alquilo(SO₄H-R), que se acentúa al subir la temperatura. El efluente que resulta de drenar el ácido agotado para mantener concentración, es un material muy contaminante de difícil disposición. El ácido fluorhídrico, en cambio, no da prácticamente reacciones secundarias, siendo menos sensible al aumento de la temperatura, pudiendo ser regenerado por destilación para mantener concentración. Tanto el ácido sulfúrico como el fluorhídrico requieren cuidados e instalaciones especiales por su agresividad y peligrosidad. En el caso del fluorhídrico se deben extremar los controles de fugas por su volatilidad y la alta toxicidad de sus vapores.

Fig. 78- Alquilación por ácido sulfúrico

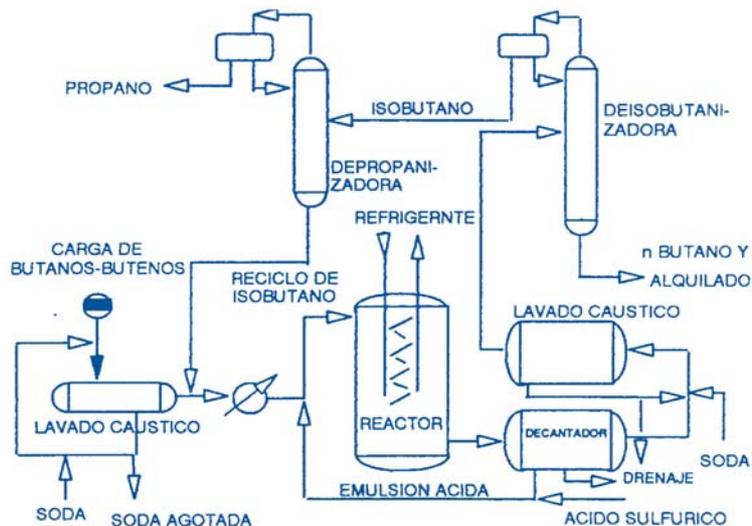


TABLA 22 ALQUILACION CON ACIDO FLUORHIDRICO OPERACION TIPICA

CARGA PROVENINTE DE UN CRAC.CATAL.	% VOL.
PROPANO	0,9
PROPILENO	0,9
BUTILENOS	32,5
ISOBUTANO	40,2
n BUTANO	25,5
TOTAL	100
RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS	
PROPANO	0,9
ISOBUTANO	1,1
n BUTANO	25,5
ALQUILADO (C5 y SUP)	56,8
RENDIMIENTO TOTAL	84,4
PROPIEDADES DEL ALQUILADO DEBUTANIZADO	
DENSIDAD	0,706
DESTILACION ASTM °C	
1° GOTA	71
50 %	107
MAXIMO	200
RON ASTM	
+ 0 TEL	93,1
+ 1 TEL	101
+ 3 TEL	105

Para la disposición de ácido sulfúrico agotado, que como se mencionó es un problema de difícil y costosa solución, generalmente se procede a devolverlo a las fábricas de ácido fresco para su recuperación. Normalmente se lo quema, entrando como SO₂ al proceso de fabricación.

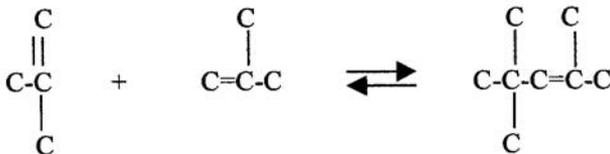
TABLA 23 ALQUILADO TÍPICO PARA UNA CARGA BUTENO-ISOBUTANO SELECCIONADA

PENTANOS E INFERIORES	8,9 %VOL.
EXANOS	6,2 "
HEPTANOS	6,4 "
OCTANOS VARIOS	36,7 "
2,2,4 TRIMETIL C5	24,3 "
NONANOS	5,4 "
SUPERIORES Y PERDIDAS	12,1 "

TABLA 24 ANALISIS TÍPICOS DE ALQUILADOS

	PROCESOS C/H ₂ SO ₄	PROCESOS C/HF
DENSIDAD	0,705	0,700
DEST.ASTM °C		
10%	91	93
50%	107	107
90%	127	130
MAXIMO	182	200
NUMERO DE OCTANO		
RON, LIMPIO	95	93
F4 + 4,6 cm ³ TEL	155	154

En la POLIMERIZACION, otro de los procesos de reconstrucción de hidrocarburos, se produce la combinación de dos olefinas, para dar una molécula mayor, según



La reacción es satisfactoriamente explicada por la teoría del ion carbonio, dado que se necesita un medio ácido para su desarrollo. El catalizador más utilizado es el ácido fosfórico soportado en algún material inerte. En la Fig. 79 se muestra un esquema de una unidad de polimerización, cuyas condiciones de reacción son unos 200-260 °C y una presión de 35 Kg/cm². Los rendimientos del proceso varían entre el 75 y el 95 %.

El mayor valor de la polimerización estriba en el alto número de octano del producto obtenido (RON prox.100) y su buen comportamiento en mezclas por la susceptibilidad al TEL que presenta, TABLA 25. Como negativo se puede mencionar su inestabilidad química, por ser no saturado. En la actualidad la instauración se corrige sometiendo a la nafta de polimerización a procesos de hidrogenación, con lo cual el producto toma el carácter de un alquilado.

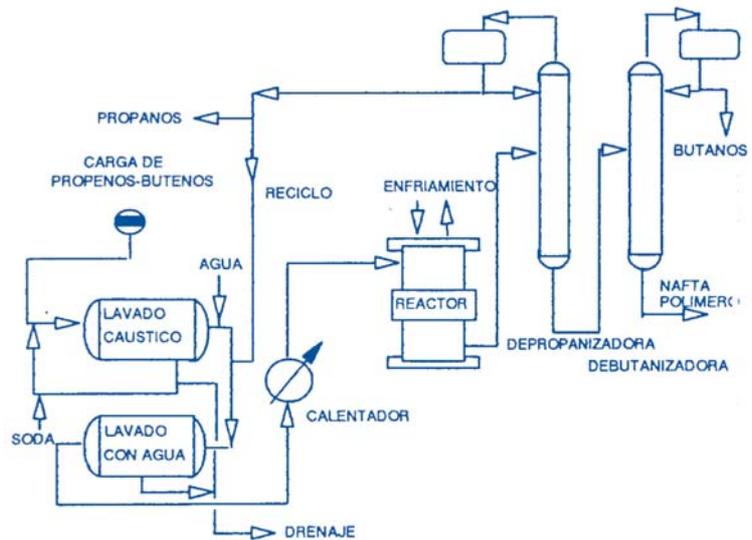
En comparación con la alquilación, la polimerización es un proceso de menor costo, tanto de las instalaciones como de la operación. Si la carga de olefinas contiene ácido sulfhídrico o mecaptanos, deberán ser eliminados por ser venenos del catalizador.

A los efectos de producir la ionización del ácido del catalizador, se agrega a la carga a polimerización una pequeña cantidad de agua, del orden de 400 ppm.

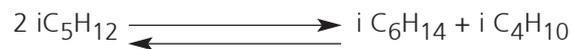
TABLA 25 ANALISIS DE GASOLINAS DE POLINERIZACION

CARGA	PROPENOS	BUTENOS	MEZCLAS
DEST.ASTM °C			
19 GOTA	105	60	56
10%	131	99	97
50%	155	111	133
90%	194	183	189
MAXIMO	209	228	226
NUMERO DE OCTANO			
RON LIMPIO	93	99	97
+ 3 cm ³ TEL	99	106	101

Fig. 79- Unidad de polimerización con ácido fosfórico



En la polimerización, al igual que en todas las reacciones catalizadas por ácidos, en las cuales el intermediario es el ión carbonio, ocurre una reacción llamada *dismutación* o *desproporción*, según la cual hidrocarburos del tipo del isopentano, se convierten en dos moléculas diferentes:



Tanto la *dismutación* como la *transferencia de hidrógeno*, otro fenómeno clásico de las catálisis ácidas, en el cual las moléculas absorbidas sobre el catalizador sufren una polimerización profunda, formando materiales alquitranosos, modifican la selectividad y los rendimientos esperados o teóricos. La polimerización que ocurre en la superficie del catalizador, libera hidrógeno, el cual satura dobles ligaduras o destruye iones carbonio, modificando el camino primario de la reacción. El carbón formado, acorta la vida del catalizador.

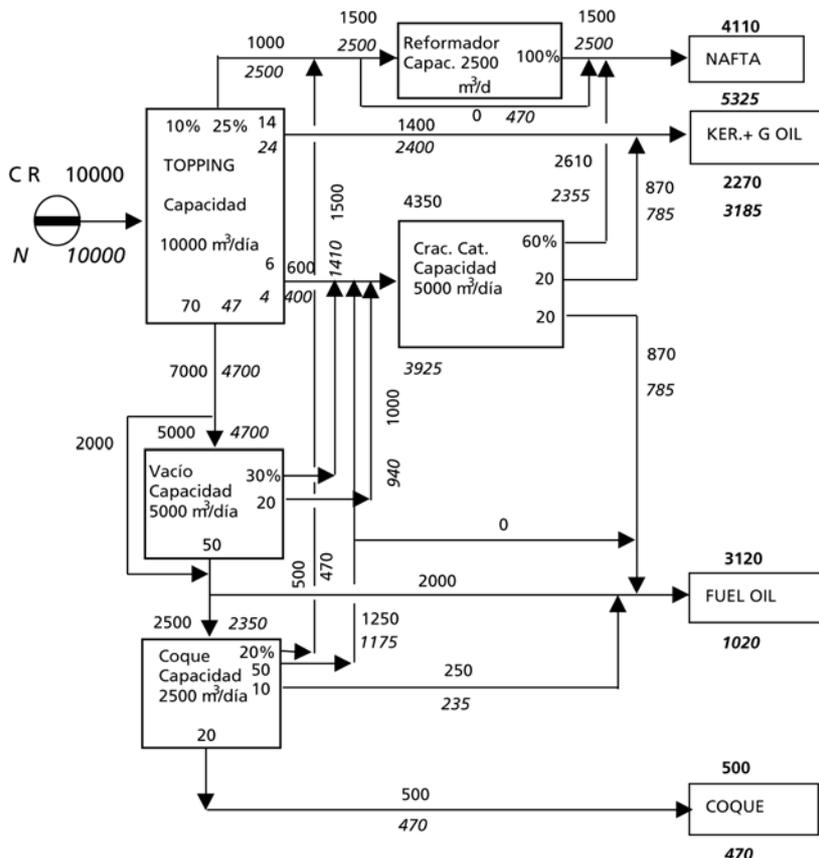
El denominado *carbón*, mencionado antes, ya dijimos trata de moléculas grandes con un alto porcentaje de carbono sobre hidrógeno. Es de destacar que en pequeña medida, durante las catálisis ácidas, la *dismutación* puede llegar a producir carbono libre:



3. ASPECTOS ECONOMICOS DE LA REFINACION

EJEMPLO 4: Optimización de una refinería por Programación Lineal(método Simplex).

1º Refinería disponible. Capacidades máximas por planta, productos a obtener(facilitado).



2º Rendimientos promedios de las unidades* (volumen).

Vacio	Gas oil Liv. de vacío	30%
	Gas oil Pes. de vacío	20%
	Crudo red. de vacío	50%
Craqueo Catalítico**	Nafta	60%
	Gas oil	20%
	Gas oil decantado	20%
Coque Retardado**	Nafta	20%
	Gas oil liviano	50%
	Gas oil pesado	10%
	Coque	20%
Reformación Catalítica**	Nafta	100%

* A los efectos de facilitar el cálculo manual, no se han estimado pérdidas.

**No se consideran mínimos de carga a las plantas de elaboración, solo máximos.

No se ha considerado la producción de gases, C₁, C₂, C₃, C₄, los que podrían estar incluidos en la nafta.

3° Planteo.

a.- En la refinería disponible se pueden procesar los siguientes petróleos:

	Neuquen	C. Rivadavia
Densidad	0,866	0,915
% Nafta	25	10
% K + G.O.	24	14
% GOP Topp	4	6
Residuo	47	70
Precio \$/m ³	145	110

b.- La información de mercado indica las siguientes posibilidades de ventas en m³:

Nafta	≥ 5000
K + G O	≥ 2100
Fuel oil	≤ 2000
Coque	≥ 350
Petróleo a Topp.	10000

c.- Objetivo

Minimizar el costo de petróleo.

4°.- Resolución por programación lineal método gráfico.

a.- Rendimientos de cada petróleo en la refinería(ver diagrama de flujo):

Petróleo	Comodoro Rivadavia m ³	Neuquen m ³
Motonafta	4110	5325
Kerosene + Gas oil	2270	3185
Fuel oil	3120	1020
Coque	500	500
Total	10000	10000

b.- Funcional objetivo

$$C_1 \cdot x_1 + C_2 \cdot x_2 = \text{MINIMO!}$$

Restricción

$$x_1 + x_2 = 10000$$

c.- Matriz de cálculo:

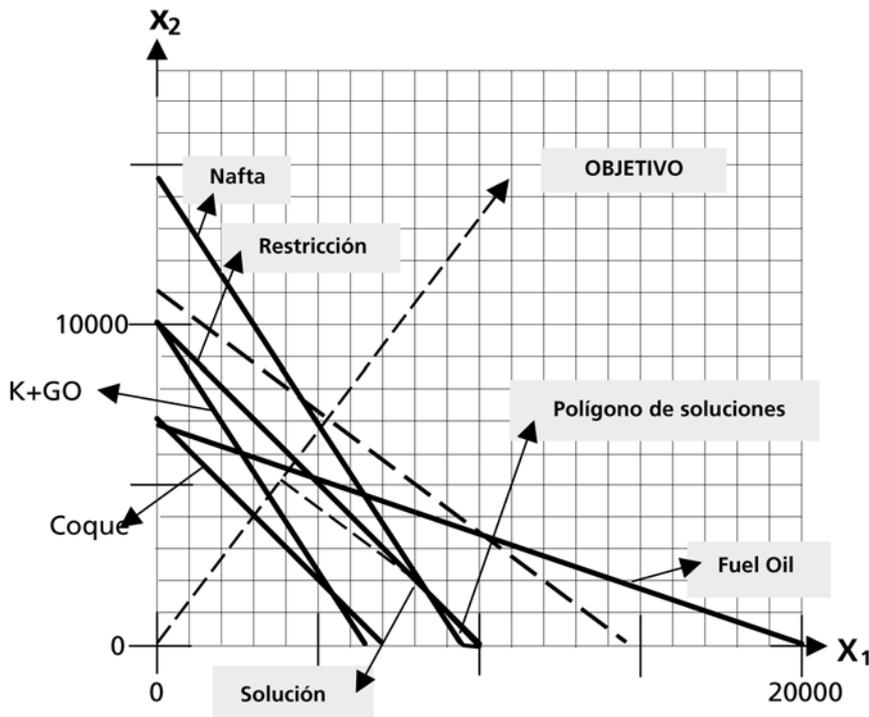
	Neuquen	C. Riv.	Programa
	a_1	a_2	b_1
Nafta	$0,53 x_1 +$	$0,41 x_2$	≥ 5000
K+GO	$0,32 x_1 +$	$0,23 x_2$	≥ 2100
Fuel O	$0,10 x_1 +$	$0,31 x_2$	≤ 2000
Coque	$0,05 x_1 +$	$0,05 x_2$	≥ 350
F. Obj	$C1 x_1 +$	$C2 x_2$	MINIMO!
Restric.	$x_1 +$	x_2	10000

d - Igualdades:

Si x_2 es igual a cero, $x_1 = b_1/a_1$

Si x_1 es igual a cero, $x_2 = b_1/a_2$

x_1	x_2
$0,53 \times 9434 = 5000$	$0,35 \times 14286 = 5000$
$0,32 \times 6562 = 2100$	$0,21 \times 10000 = 2100$
$0,10 \times 20000 = 2000$	$0,29 \times 6897 = 2000$
$0,05 \times 7000 = 350$	$0,05 \times 7000 = 350$
$x_1 = 10000$	$x_2 = 10000$



Nafta	$(0,53 \times 8000) + (0,41 \times 2000) = 5082$
K+GO	$(0,32 \times 8000) + (0,23 \times 2000) = 3002$
Fuel O	$(0,10 \times 8000) + (0,31 \times 2000) = 1440$
Coque	$(0,05 \times 8000) + (0,05 \times 2000) = 476$
F. Obj	$(140 \times 8000) + (110 \times 2000) = 1340000$
Restric.	$8000 + 2000 = 10000$

El polígono de soluciones resultaría si se corrige la restricción a $\leq 10000 \text{ m}^3$. Con los valores de representación gráfica y los redondeos del cálculo, no es apreciable la diferencia, sin embargo procesar menos petróleo cumpliría con los objetivos en forma más económica.

3.1.- SITUACIÓN LEGAL E IMPOSITIVA

Los combustibles líquidos y el gas natural en la República Argentina se encuentran gravados por el denominado *Impuesto a los Combustibles* (Título III de la Ley 23966). El *Decreto 74/98 del 22/01/98*, establece un único texto reglamentario que incluye las normas que regulan el gravamen. Los aspectos más salientes del Decreto 74 se pueden resumir:

- Las empresas que elaboren o fabriquen *hidrocarburos comprendidos en el régimen* (empresas petroleras), serán sujetos pasivos del impuesto, ITC o Impuesto a la Transferencia de Combustibles (autorizados a retener y liquidar el impuesto).
- Se establece un registro de *empresas petroleras*.
- Se establece un registro de *empresas comercializadoras*.
- Se consideraran sujetos pasivos los *importadores* por cuenta propia o de terceros.
- Se define al solo efecto fiscal los combustibles comprendidos (dejando a la *Secretaría de Energía*, las normas de calidad):
 - **Nafta** (se estima más conveniente motonafta): mezcla de hidrocarburos livianos para uso en motores Otto (no incluye aeronaftas).
 - **Nafta sin plomo**: máximo 0,013 gr/l de plomo.
 - **Kerosene**: mezcla de hidrocarburos intermedios para artefactos domésticos.
 - **Gas oil**: mezcla de hidrocarburos intermedios para uso en motores Diesel, con número de cetano mayor de 45.
 - **Diesel oil**: ídem, con número de cetano menor de 45.
 - **Solventes**: hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos sin plomo para uso industrial, químico o doméstico, con curva de destilación hasta 150°C.
 - **Aguarras**: ídem, con curva de 140 a 260°C.
 - **Gasolina natural**: hidrocarburos líquidos en condiciones estándar (1 atm, 15°C), obtenidos en la separación primaria líquido - gas, del gas natural.
 - **Nafta virgen**: mezcla de hidrocarburos livianos de destilación directa del petróleo, con un máximo de 225°C.
 - **GNC (Gas Natural Comprimido)**: gas natural distribuido por redes destinado a ser comprimido para uso automotor.
- Los productos cuyas especificaciones permitan clasificarlos en más de una categoría, serán gravados con el mayor monto del impuesto.
- La Administración Federal de Ingresos Públicos (AFIP), establece el régimen de inventario permanente para los responsables.
- La AFIP fija tolerancias por faltantes o excedentes.
- No están gravados los combustibles consumidos por el responsable en su propio proceso.
- Se puede descontar del impuesto a las ganancias, en determinadas circunstancias, el gravamen aplicado a la actividad minera o pesquera.

A modo de ejemplo sobre la incidencia de los gravámenes, en forma aproximada y a solo título ilustrativo, se puede decir sobre la motonafta especial o súper, estimada a la fecha a 1,05 \$/l (1,05 U\$/l) como precio de venta al público:

A - Al público	+1,0500	
B - Estación de servicios	-0,1050	Ax0,10. Estimado 10% comisión

C - Gravamen 1	-0,0236	Ax0,0225. Ingres. Brutos medios
D - Gravamen 2	-0,4865	Impues. Transferencia de Combust.
E - Gravamen 3	-0,1183	(A-D)x0,21, IVA
F - Transporte	-0,0556	Medio estimado
G - Empresa Petrolera	+0,2610	A-(B..F). Incluye:
		M. prima, Industrialización y comercialización.

En lo que respecta a la calidad, a la fecha, la última resolución de la Ex Secretaría de Obras y Servicios Públicos(hoy Ministerio), Resolución SO y SP N° 54 fija algunas pautas, principalmente en lo referente a la incidencia de la composición del combustible con respecto a las emisiones gaseosas contaminantes.

En los considerando de la Resolución 54, se hace mención al aumento del parque automotor, al aumento de las emisiones por tal motivo y a la contaminación no solo por la emisiones en sí , sino por la calidad de los combustibles que las producen. Señala el derecho constitucional de los habitantes del país "a gozar de un ambiente sano y equilibrado, apto para el desarrollo humano y de la economía en general".

En el Anexo I de la Resolución 54 se dan la especificaciones aceptadas, como por ciento en volumen, para los componentes oxigenados, mencionándolos como que *hacen a la calidad del aire*. En la TABLA 26 se resume el Anexo I, con el resto de las especificaciones.

**TABLA 26 ANEXO I, RESOLUCIÓN SO y SP N° 54
MOTONAFITAS**

Producto	Nivel Máximo	Nivel posible, advirtiendo que esalconafta*
MTBE(metil terbutil eter) %V	15	
Etanol %V	5	12
Alcohol isopropílico %V	5	10
Alcohol terbutílico %V	7	7
Alcohol isobutílico%V	7	10
Oxigeno total %P	2,7	3,7
Benceno %V	4	4
Aromáticos total %V	45	45
Plomo(naftas con Pb) gr/l	0,20	0,20
Plomo(naftas sin Pb) gr/l	0,013	0,013
RON (nafta común)	83 mínimo	83 mínimo
RON (nafta super)	93 mínimo	93 mínimo
GAS OIL		
Azufre %P	0,25	
N° de Cetano	48	
FUEL OIL		
Azufre %P	1,4	

*Se debe anunciar en el surtidor por tener menor poder calorífico.

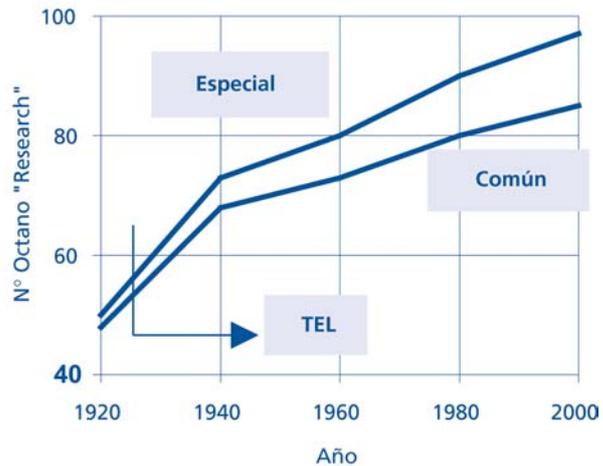
En un Anexo II de la Resolución 54, aparecen definiciones más completas de los combustibles, que se verán en el Segundo Tomo de esta obra al tratar los productos combustibles del petróleo. Los valores estipulados en el Anexo II hacen a las garantías de los consumidores

Las limitaciones a la composición química de los combustibles tienen marcada incidencia en la economía de fabricación. Consideremos el Número de octano de las motonaftas, cuyo crecimiento con el tiempo como consecuencia del aumento en la compresión de los motores se muestra, en forma aproximada, en la Fig. 80.

La obtención de números de octano altos requiere procesos de transformación de alto costo, tanto de instalación como de operación, tales como reformación, isomerización, alquilación, etc.

Hasta los años 70 - 80 una forma aceptada de elevar el Número de Octano de la mezcla era el agregado del antidetonante plomo tetra etilo (PTE o "TEL"), que comenzó a utilizarse en 1923.

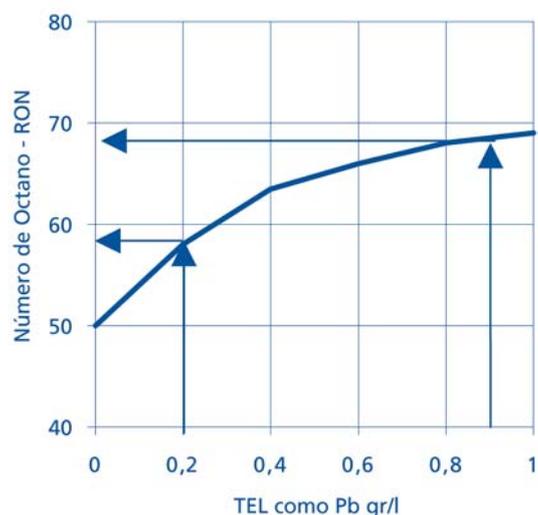
Fig. 80- Aumento del N° octano desde 1920



Aumentos de número de octano desde una nafta de "topping" de 45 - 50 RON, a 70 - 75 RON de las motonaftas de los años 60 - 70, se podían lograr en forma relativamente económica con el agregado de "TEL" (antidetonante que se verá en el TOMO II). El máximo aceptado en esa época del organometálico $(C_2H_5)_4Pb$, era 3 cc/galón, equivalente a 0,9 gr/l de plomo metálico. En la actualidad el máximo, TABLA 26, es 0,2 gr/l, con lo cual en la comparación generalizada que estamos haciendo, con una nafta de un crudo intermedio promedio, no llegaríamos a 60 RON, Fig. 81.

Si bien hoy en día se fabrican componentes de mezcla y antidetonantes permitidos, estos no son tan eficientes. Además los avances en el cuidado del aire llevan a preparara naftas con 0,013 gr/l de Pb, las denominadas *sin plomo*, lo que representa una contaminación sin efecto antidetonante.

Fig. 81- Suceptibilidad al Pb de nafta

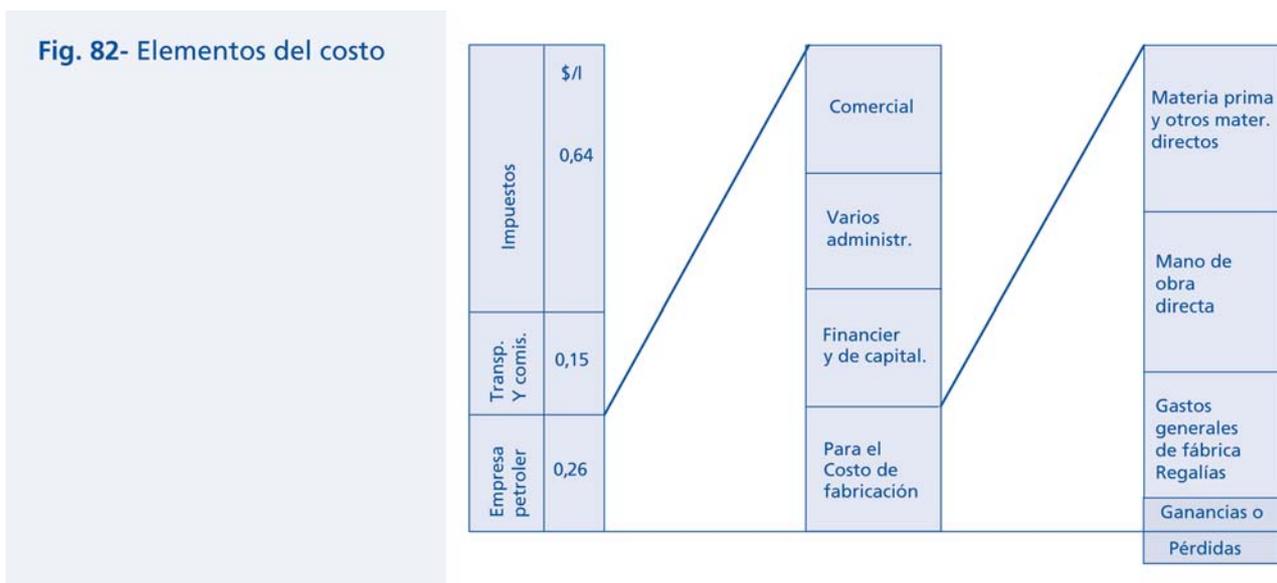


3.2.- ESTIMACION DE LOS COSTOS DE REFINACION

Un estudio detallado de la contabilidad o de los sistemas de costos no es el objetivo de estos escritos, solo se dará un extracto que abra la posibilidad de incursionar en las diversas alternativas que para los fines existen. Cada empresa tiene su propio sistema de reunir, procesar y controlar los costos de fabricación, basados en los elementos de la *Contabilidad Patrimonial*, la cual tiene como función específica ofrecer información financiera en términos monetarios a agentes externos a la empresa, como reparticiones públicas, bancos, accionistas, etc.

Interiormente a la empresa, los datos contables ampliados y generalmente asignados a áreas específicas, constituyen la denominada *Contabilidad analítica*, no obligatoria como la anterior. La contabilidad analítica basa su utilidad en la rapidez sacrificando exactitud e, inclusive, haciendo uso de ciertas aproximaciones o estimaciones. Mientras la contabilidad patrimonial puede considerarse histórica, basada en hechos consumados, la analítica permitirá tomar decisiones sobre sucesos futuros.

El precio de venta está formado por diversos elementos, como se vio en el caso de la motonafta de 3.1., donde se estimó que la empresa petrolera retenía del total el *rubro G* para comercialización y fabricación. El desdoble de los distintos elementos nos lleva a la Fig. 82, como una aproximación a la realidad.



Los elementos de la segunda columna de la Fig. 82 incluyen:

Comercial: comprende los costos de la estructura de ventas; vendedores, propaganda y todo aquello relacionado con la función de vender. (10% del Rubro G = 0,031 \$/l)

Varios administrativos: Oficinas generales centralizadas, investigación, desarrollo, relaciones públicas, etc. (5% del Rubro G = 0,015 \$/l)

Financieros, de capital, etc.: Intereses por préstamos externos, por capital. (5% del Rubro G = 0,015\$/l)

Estos últimos gastos se consideran *fuera de los portones de la fábrica*, el cuarto elemento representa el valor que cubrirá el verdadero *costo de fabricación*, el cual está bajo la responsabilidad del ejecutivo mayor de operación de la instalación industrial. Considerando constantes los datos de la primera columna de la Fig 82, la disminución de los gastos fuera de los portones, como los costos de fabricación adentro, aumentan las ganancias.

En la tercera columna de la Fig. 82 se han desarrollado los costos de fabricación, divididos en materia prima y otros materiales directos, como:

Petróleo
 Aditivos y componentes de mezclas
 Catalizadores
 Otros materiales de proceso

En mano de obra directa:

Mano de obra de fabricación
 Supervisión
 Considerando sueldos y cargas sociales

Servicios de asignación directa:

Energía
 Vapor
 Agua:
 Aire
 Combustibles y lubricantes

Por último los gastos generales de fábrica, que incluyen:

Mano de obra indirecta:
 Laboratorista
 Personal de mantenimiento
 Ingeniería
 Dirección y administración
 Materiales de trabajo indirecto(drogas de laboratorio)
 Servicios indirectos(calefacción de oficinas)
 Seguridad y vigilancia

Los elementos mencionados no agotan los listados, pero se consideran los más representativos.

Retomando el Ejemplo 4, en la Fig. 83 se ha representado el movimiento de costos para la refinería hipotética diseñada, sería una aproximación a la contabilidad patrimonial para los costos de fabricación.

Las simplificaciones son muchas, entre otras:

No se han supuesto saldos en las distintas cuentas.
 Que se vende lo que se fabrica, sin movimiento de "stocks".
 Que toda la producción se vende al equivalente de motonafta super, un solo producto un solo precio.
 Se han tomado para las distintas cuentas solo algunos conceptos representativos.
 Como en el Ejemplo 4, no hay pérdidas.
 Todas las cuentas se cobran en el período y todas se pagan.

El flujo de costos se ha representado según el denominado *asientos por partida doble*, con cuentas que crecen en el *Debe* y disminuyen en el *Haber*. Las líneas del cursograma indican la transferencia de dinero de cuenta a cuenta.

El proceso lo iniciamos en la *Cuenta 2, Materia Prima*.

Cuenta 2, Materia Prima: La MP directa, el petróleo, tiene un precio internacional, orientado por organismos y publicaciones internacionales (Platts Oil Gram), con cotización

hora por hora. Una de las formas de presentar los precios es sobre el Golfo de Méjico, tomando petróleos tipo como el Intermedio del Oeste de Texas(WTI), con lo cual se debe computar el transporte en las relaciones comerciales(o sobre el Golfo Pérsico). Los precios reales están sujetos a negociaciones que contemplen cantidad, calidad, forma de pago, anticipación en los negocios y oportunidad de la compra.

Los precios internos siguen las tendencias de los internacionales, dadas las alternativas a comprar importados existentes. Para el caso de la Fig. 83 se ha tomado la estimación libre del costo del Ejemplo 4, puesto en la refinería.

Otras MP, se refiere a catalizadores, ácidos, sodas, etc., necesarios para los distintos procesos, estimada en un 2% de la MP directa, si bien es una función de la complejidad de la refinería.

En lo que respecta a los catalizadores generalmente el costo de la carga inicial se incorpora a la inversión, considerándose como insumo la reposición por pérdidas o desgaste.

$$\begin{aligned} \text{MP directa} &= 1.340.000 \text{ \$/d (Ejm 4)} \times 30 \text{ d/mes} = 40.200.000 \text{ \$/mes} \\ \text{MP.indirecta} &= 40.000.000 \text{ \$/mes} \times 0,02 = 804.000 \text{ "} \end{aligned}$$

Cuenta 3, De Ventas: Las ventas se han simplificado reduciendo todos los productos posibles; motonaftas, kerosén, gas oil, fuel oil y otras especialidades, a la motonafta especial, utilizando el *Rubro G* del desarrollo del precio. Como no se estipularon pérdidas, se simplificó a multiplicar por el total de MP directa(10000 m³/día):

Las estimaciones para Comercialización, Varios y Administrativos y Financieros y de Capital, de la Columna dos de la Fig. 82, suman 0,061 del *Rubro G*, dejando para cubrir el *Costo de Fabricación* 0,20 $\$/l$ (0,026 - 0,06). Luego:

$$10000\text{m}^3/\text{d} \times 200 \text{ \$/m}^3 \times 30 \text{ días/mes} = 60.000.000 \text{ \$/mes}$$

Cuenta 5, Mano de Obra: La incidencia de la mano de obra en las modernas instalaciones muy automatizadas tiene relativa importancia, no obstante con la Fig. 84 se puede hacer una estimación grosera. La supervisión sobre la mano de obra directa se calcula como un porcentaje de la misma, que podrá estar entre un 5 y un 15%. En nuestro caso tomaremos 5% al suponer una refinería muy automatizada.

$$\begin{aligned} \text{De la Fig 84, para } 10000 \text{ m}^3/\text{d} &= 0,22 \text{ hh/m}^3/\text{d} \\ 0,22 \times 10000 &= 2200 \text{ hh/d} \\ 2200 \text{ hh/d} / 8 \text{ hh/d/hom} &= 275 \text{ hombres (operarios)} \end{aligned}$$

$$\text{Supervisión, } 275 \text{ Operarios} \times 0,05 = 14 \text{ Supervisores.}$$

La estimación en unidades monetarias depende de la zona de instalación y otras condiciones ambientales, tomaremos valores mensuales hipotéticos, sin distinción de categorías:

$$\begin{aligned} \text{Operarios: } &275 \times 1500 \text{ \$/mes/Operario} = 412.500 \text{ \$/mes} \\ \text{Supervisores: } &14 \times 3000 \text{ \$/mes/Superv.} = 42.000 \text{ "} \\ \text{Gerenciamiento, Administración, Otros} &= 50.000 \text{ "} \end{aligned}$$

$$\text{Total MO} = 504.500 \text{ \$/mes}$$

Cuenta 10, Regalías y otros: Regalías por procesos comprados. En otros se incluyen gastos bancarios, seguros, financieros directos de la fábrica, etc. Se ha estimado en un 1% de la materia prima directa. (0,40 M\$/mes).

Cuenta 11, Gastos Generales: Existen divergencias entre los criterios para considerar a los gastos como generales, dado que la dificultad que pudiera haber para asignarlos a determinado producto depende de cada empresa. En realidad se trata de todos aquellos que no se relacionan (o hay dificultades para relacionarlos) con la operación propiamente dicha.

En el caso en desarrollo hemos tomado a todos los servicios como generales, sabiendo que se pueden asignar parte en forma directa(energía, vapor, agua...). A los consumos promedio a capacidad normal se los denomina *consumo específico*, resultando ser los estimados en este trabajo. Los consumos que se producen en circunstancias especiales, puestas en marcha, emergencias, mayores que los estándar, son los *consumos pico*, que influyen en el diseño y el costo inicial de las instalaciones.

La *energía eléctrica* es un claro ejemplo de asignación, por un lado se encuentra la utilizada por el proceso y la iluminación de las áreas de proceso y por otro la utilizada en el resto de la fábrica. La estimación requiere de dos valores, el coeficiente de consumo (Kwh/m³) y el costo local de la energía por unidad. El costo local de la energía depende de factores ambientales, cantidad consumida y promociones industriales que puedan existir, como si es producción propia o compra externa. Los coeficientes de consumo se pueden estimar del diseño, si bien por lo general resultan de comparaciones de plantas similares, considerando la proporción de bombas accionadas por electricidad y por vapor. Por regla general se estima que el 80% de las necesidad de EE depende de la producción o está directamente vinculada a la producción, mientras que el 20% es fijo para iluminación, aire acondicionado, etc..

El *servicio de mantenimiento* generalmente se estima como un porcentaje constante de la inversión fija(2 a 4%), esta forma no contempla que los primeros años resultan de menor mantenimiento, cargando desproporcionadamente los proyectos.

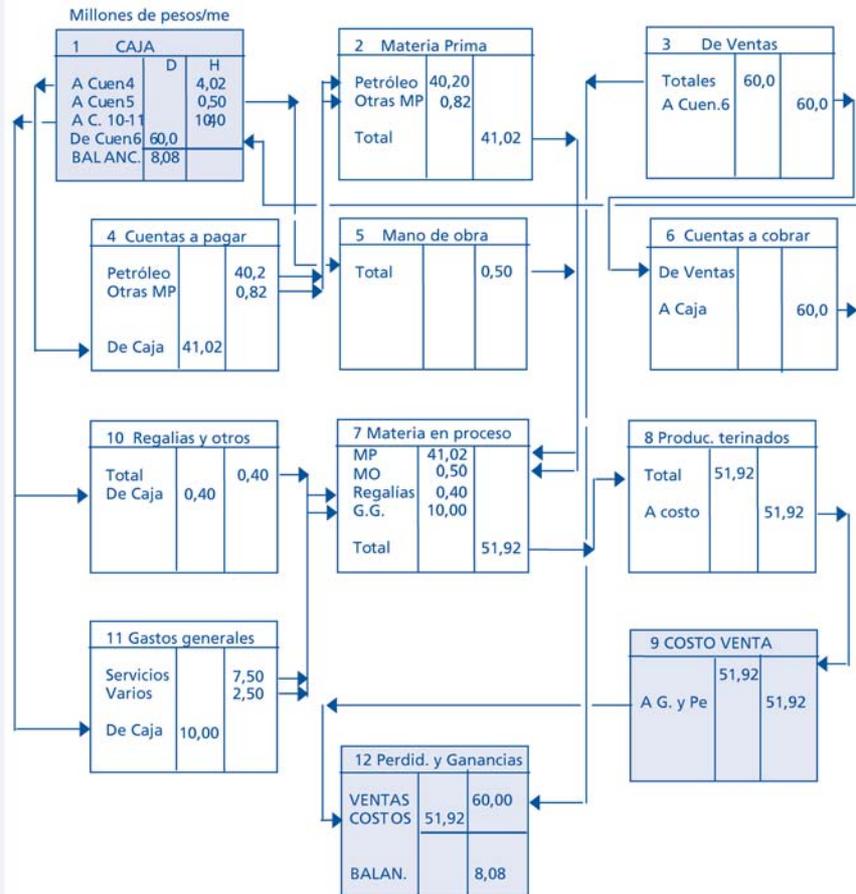
El total de los servicios se ha estimado en 12,5% del Costo de fabricación resultante del *Rubro G* (60 M\$/mes x 0,125 = 7,5M\$/mes), remitiendo a los interesados a la bibliografía por escapar un mayor análisis a estos escritos(4.1.22/23/24).

Cuenta 7, Materia en Proceso: Todos los gastos incurridos sobre cuentas tales como las 2, 5, 10 y 11, descargan sobre la cuenta de materia en proceso, también denominada de mercaderías o productos en proceso. Esta cuenta da origen a la Cuenta 8, de Productos Terminados y a la Cuenta 9 que registra el costo a agregar a la venta. Estas tres cuentas en nuestro ejemplo resultan iguales, por la simplificación de tomarlas sin saldos anteriores y agotarlas en el período considerado.

Vista nocturna de una refinería



Fig. 84- Cursograma de movimiento de costos de la refinería del Ejm. 4



Cuenta 12, Pérdidas y Ganancias: Esta cuenta cierra con dos asientos, el dinero entrado como parte de las ventas y destinado al proceso (interna a los portones), y el costo de las mercaderías vendidas, supuestas todas. La situación ideal que representa la falta de saldos acreedores o deudores en las cuentas, el haber cobrado el total de las ventas sin diferimientos o incobrables y las profundas simplificaciones usadas, hace que la diferencia represente la ganancia neta del período.

Aceptando alguna aproximación a la realidad de los números hallados en la Fig. 84, para la refinería hipotética del Ejm. 4, podemos resumir a modo de balance (TABLA 27):

Que la ganancia presumible representa el 13,47% de la asignación por ventas.

Comparado sobre el total recaudado, incluido impuestos, el 2,57%.

Sobre lo retenido por la empresa petrolera, sin impuestos, comisiones y transporte, 10,32%.

TABLA 27 Balance de la refinería del Ejm 4 / M\$ = Millones de pesos

	M\$/mes	%	%	
Ingreso total por ventas	315,00	100,00	100,00	
Impuestos	188,52	59,85		
Comisiones y transporte	48,18	15,30		
Empresa petrolera	78,30	24,86		100,00
Empresa petrolera	78,30	100,00		
Fuera portones fábrica	18,30	23,37		
Para costos fabricación	60,00	76,63	19,05	
Para costos fabricación	60,00	100,00		
Petróleo	40,20	67,00	12,76	
Otros	11,72	19,53		
Ganancia	8,08	13,47	2,57	10,32

La incidencia de las variaciones del precio internacional del petróleo sobre el precio final de venta de las motonaftas, es generalmente motivo de discusión. Como puede observarse de la TABLA 27, el costo del petróleo en nuestro caso hipotético representa el 12,76 de lo recaudado en total por ventas. Si dejáramos constantes todos los valores menos el precio del crudo y aplicáramos totalmente la disminución al precio de venta final, obtendríamos la Fig. 85, que partiendo del precio final que adoptamos, 1,05 \$/l, para una disminución del 20% en el precio del petróleo crudo, llegaríamos a un precio de venta de 1,023 \$/l (-2,5%).

Otra conclusión de valor, aplicable a los encargados de las operaciones de plantas de proceso, está vinculada con los ahorros posibles en los gastos. Suponiendo disminuciones de 1% en 1% en los gastos de proceso excluido el petróleo, se llega a la Fig. 86, donde un 1% de reducción produce un ahorro de 120000 \$/mes(m\$ = miles \$), años de sueldos del causante.

Fig. 84- Estimación M/O directa

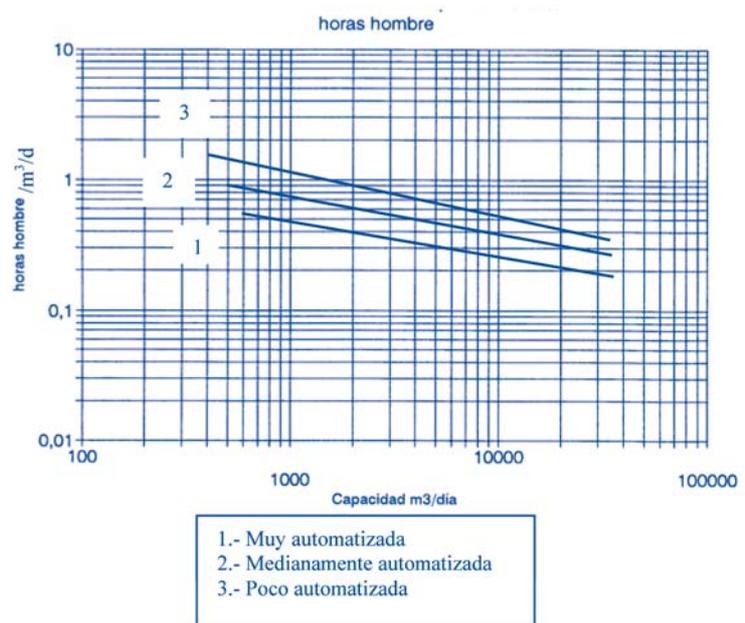


Fig. 85- Incidencia del costo del petróleo en el precio final de la motonafta

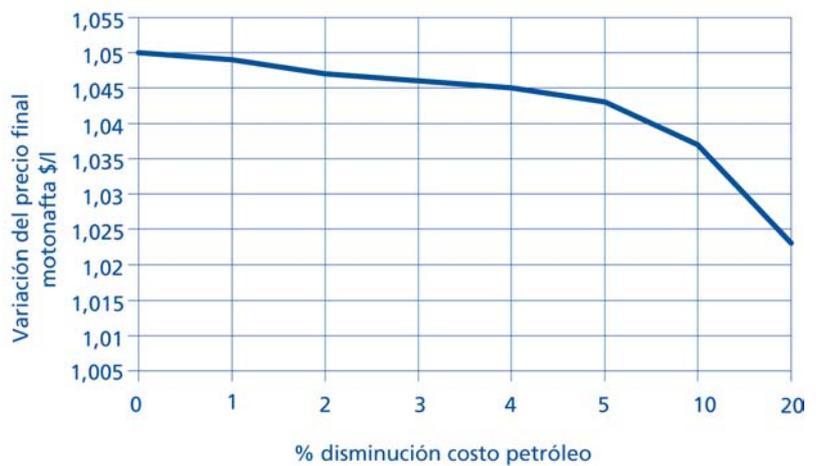


Fig. 86- Ahorros en refinería por disminución de gastos (excepto crudo) m\$/mes



4.- ADJUNTOS

4. 1.- TABLAS DE CONVERSION

Las tablas se han resumido de las presentadas en la Bibliografía (5.1.30), a las que se remite para una actualización en unidades de medida y mayor información.

TABLA 28 Conversión Peso Específico*(60/60 °F) - °API(60°F)

Peso Específico	°API	Peso Específico	°API
0,600	104,33	0,800	45,38
0,625	94,90	0,825	40,02
0,650	86,19	0,850	34,97
0,675	78,13	0,875	30,21
0,700	70,64	0,900	25,78
0,725	63,67	0,925	21,47
0,750	57,17	0,950	17,45
0,775	51,08	0,975	13,63
		1,000	10,00

En los países que emplean el sistema métrico la Densidad y el Peso Específico se expresan a 15°C.

En EEUU, la Gravedad API(°API), se expresa a 60 °F(15,56°C)

Cuando el Peso Específico se expresa con relación al agua a 4°C, el "número" resultante es equivalente a la Densidad.

La relación, para un valor de referencia resulta:

Peso Especí. 60/60°F	Densidad a 15°C	D a 60 °F(15,56 °C)	°API a 60°F
0,700	0,699 8	0,699 3	70,64
0,800	0,799 6	0,799 2	45,38

TABLA 29 Conversión de temperaturas

°K	t°C	t°F	°R
0	-273,15	-459,67	0
50	-223,15	-369,67	90
100	-173,15	-279,67	180
150	-123,15	-189,67	270
200	-73,15	-99,67	360
250	-23,15	-9,67	450
273,15	0	32	491,67

En el Sistema Internacional de Pesas y Medidas(SI), la unidad termodinámica de temperatura es el Grado Kelvin, Kelvin o K, también representado como °K y °T. Además son de uso común las escalas:

Celsius(centígrado)	°C
Fahrenheit	°F
Rankine	°R

La relación entre las distintas escalas resulta:

$$^{\circ}\text{K} = 273,15 + t\text{ }^{\circ}\text{C} = (5/9)\text{ }^{\circ}\text{R} = (5/9)(459,67 + t^{\circ}\text{F})$$

$$t^{\circ}\text{C} = (t^{\circ}\text{F} - 32)/1,8$$

TABLA 30 Conversión de unidades de Fuerza

Multiplique ↓	Por ↓	Para Obtener ↓
Newton	$1,019\ 716 \times 10^{-1}$	kgf
[N]= kg . m . seg ⁻²	$2,248\ 089 \times 10^{-1}$	lbf
	10^5	dina
DINA	10^{-5}	N
g . cm . seg ⁻²	$1,020 \times 10^{-3}$	grf
	$2,248 \times 10^{-6}$	lbf
Kilogramo fuerza	9,806 650	N
kgm x 9,806 65m x seg ⁻²	$9,807 \times 10^5$	dina
	2,205	lbf

kgm = kilogramo masa

La relación entre fuerza y masa resulta de la segunda Ley de Newton:

$$F = k\ d(\mu)/dt$$

- Donde:
- F = fuerza
 - m = masa
 - u = velocidad
 - t = tiempo
 - k = constante función de dimensiones

De donde se deduce que la *fuerza* es el régimen de cambio de momento con el tiempo. Como:

$$F = ku\ dm/dt + km\ du/dt, \quad \text{a masa constante}$$

$$F = km\ du/dt = kma, \quad \text{Donde: a = aceleración.}$$

En los trabajos de ingeniería la fuerza se relaciona con la masa y con la aceleración de la gravedad, resultando los kgf el denominado *Peso* de los cuerpos. Por lo tanto el peso de un cuerpo, resulta ser la fuerza (kgf) que imprime al kgm la aceleración gravitacional local en metros por segundo por segundo.

$F = kmg$, Donde: g = aceleración de la gravedad.

Para hacer a F numéricamente igual a m , se da a k el valor $1/g$:

$F = g/gs m$ Donde: g = aceleración de la gravedad local.
 gs = Aceleración de la gravedad estándar, igual a $9,806\ 65(9,8) m \cdot seg^{-2}$

En las aplicaciones tecnológicas, g/gs se toma igual a la unidad, luego:

$F [kgf] = m [kgm]$, equivalente al *Peso en kg* en la práctica.

La *libra fuerza(lbf)*, es la fuerza que imprime a la *lbm* la aceleración estándar de 32,174 0 pies por segundo por segundo. Se ha determinado que dentro del territorio de EEUU, los valores máximos y mínimos de g/gs , son: 1,00006 y 0,9982, para un promedio de g de 32,2 pie seg^{-2} , lo que indica que para propósitos prácticos el valor de uno representa suficiente exactitud.

TABLA 31 Conversión de unidades de Presión

Multiplique	Por	Para Obtener
Kilo Pascal (kPa)	$9,869\ 233 \times 10^{-3}$	atm.
$k(N \cdot m^{-2})$	$1,019\ 716 \times 10^{-2}$	kgf/cm ²
	$1,450\ 377 \times 10^{-1}$	lbf/pulg ²
	10^4	DINA/cm ²
kgf/cm ²	$9,806\ 650 \times 10$	kPa
	$9,678\ 409 \times 10^{-1}$	atm
	$1,422\ 394 \times 10$	lbf/pulg ²
(kg/cm ²)	$9,806\ 65 \times 10^5$	DINA/cm ²
lbf/pulg ²	$6,805 \times 10^{-2}$	atm
	$7,030 \times 10^{-2}$	kgf/cm ²
(lb/pulg ²)	$6,895 \times 10^3$	Pa

La unidad de Presión principal es el Pascal (Pa), definido como un Newton(N) por metro cuadrado:

$$Pa = N/m^2 = 1,019\ 716 \times 10^{-1} (kgf/m^2) = 1,019\ 716 \times 10^{-1} (kgf/10000cm^2)$$

$$Pa = 1,019\ 716 \times 10^{-5} (kgf/cm^2)$$

$$kPa = 1,019\ 716 \times 10^{-2} (kgf/cm^2)$$

Por convención:

$$1 \text{ atm normal} = 1,013\ 250 \times 10^6 \text{ (dinas/cm}^2\text{)}$$

$$1 \text{ atm normal} = 1,013\ 250 \times 10^6 \times (1/9,806\ 65 \times 10^5) \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$$

$$1 \text{ atm normal} = 1,033\ 227 \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$$

$$1 \text{ atm normal} = 1,013\ 250 \times 10^6 / 10^4 \text{ (kPa)}$$

$$1 \text{ atm normal} = 1,013\ 250 \times 10^2 \text{ (kPa)}$$

1 atm normal = 1,013 250 x 10⁵ (Pa)

1 hecto Pascal = Pa x 10²

1 atm normal = 1.013 hPa

TABLA 32 Conversión de unidades de Calor

Multiplique	Por	Para Obtener
Caloría Internacional	10 ⁻³	kcal ó Cal
	4,186 800	J (Joule)
	3,968 32 x 10 ⁻³	BTU
	4,269 3 x 10 ⁻¹	kgf . m
cal	1,559 x 10 ⁻⁶	HP x h
Unidad Británica de Calor internacional	1,055 056 x 10 ³	J
	2,519 96 x 10 ²	cal
	1,075 9 x 10 ²	kgf . m
	7,781 7 x 10 ²	lbf . pie
BTU	3,929 x 10 ⁻⁴	HP x h

4.2. CORRELACIONES PROPIEDADES FISICO QUÍMICAS

Fig. 87- Calores específicos de petróleo y fracciones sobre la base del "Mid. Continent", con factor de corrección para otras bases

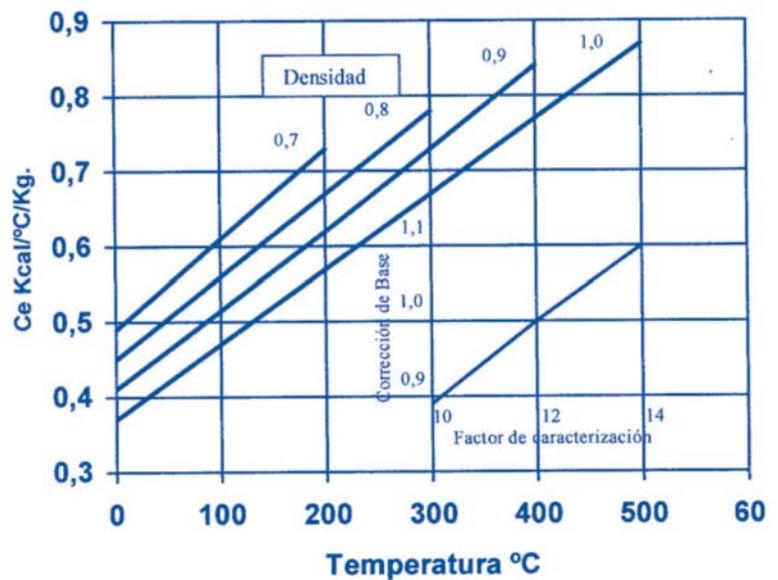
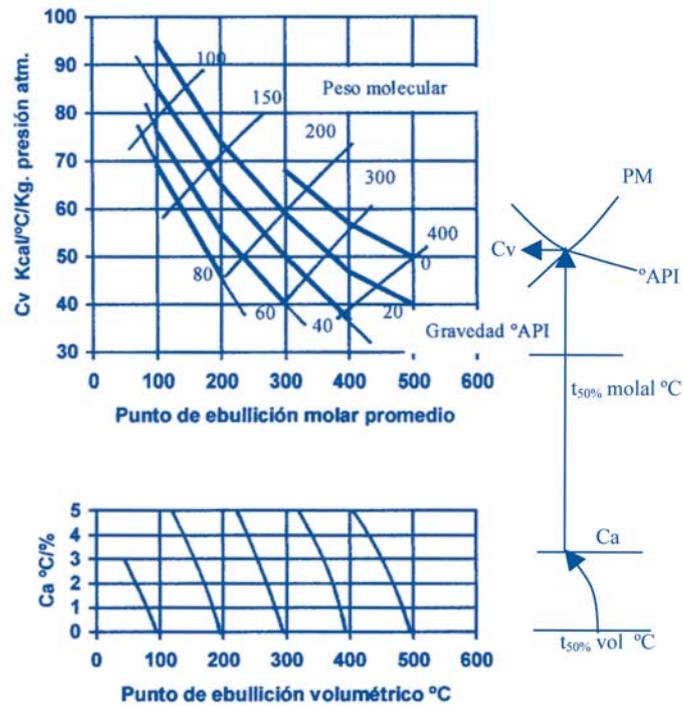


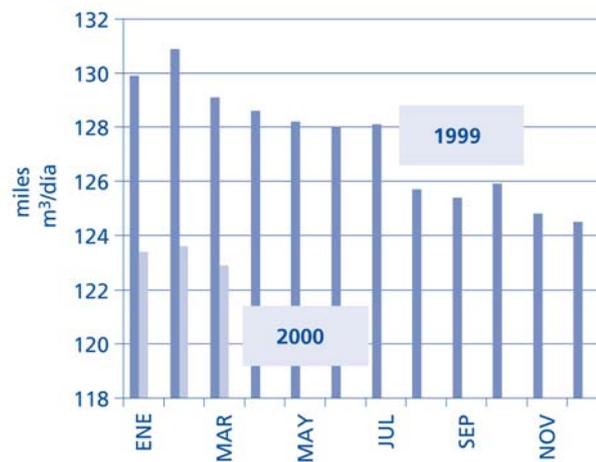
Fig. 88- Calor latente de vaporización y peso molecular en función de punto de ebullición volumétrico promedio y °API



Las figuras 87 y 88, son simplificaciones aproximadas de los gráficos de la bibliografía (5.1.4.), a la cual se remite para lograr la exactitud que los trabajos originales proponían.

4.3. ESTADÍSTICAS, ARGENTINA (5.2.6)

Fig. XX- Argentina. Producción de petróleo miles m³/día



PRODUCCIÓN DE PETROLEO MES DE MARZO DE 2000

Producción diaria por provincia

Chubut	17.729 m ³ /día	14,43 %
Formosa	651	0,53
Jujuy	87	0,07
La Pampa	1.389	1,13
Mendoza	16.871	13,73
Neuquen	44.748	36,41

Río Negro	7.704	6,27
Salta	2.218	1,81
Santa Cruz	26.625	21,66
Tierra del Fuego	4.872	3,96
Producción diaria total país	122.895 m ³	100 %
Producción mensual total país	3.808.756 m ³	
Producción media diaria por operador		
YPF S.A.	48.300 m ³ /día	39,30 %
P SAN JORGE	12.355	10,05
PERZ CONPANC	11.632	9,46
ASTRA	11.042	8,98
PAN AMERIC. E	10.275	8,36
TOTAL A	5.829	4,74
TECPETROL	5.096	4,15
VINTAGE O A	4.317	3,51
PLUSPETROL	2798	2,28
C.G.C. Q	2678	2,18
OTROS	8.573	6,99 (menos del 2% c/u)

PETROLEO ELABORADO Y PRODUCTOS OBTENIDOS

Mes de Marzo de 2000, m³/mes

Petróleo crudo nacional		2.396.986
Petróleo crudo importado		102.242
Otras cargas	Tn	239.427
Gas de Refinería	Mm ³	60.073
Gas Licuado	Tn	90.076
Motonafta Común		195.267
Motonafta super		423.005
Nafta Virgen		261.960
Solventes		4.904
Aguarrás		3.218
Kerosén		4.864
JP		174.791
Gas Oil		1.019.918
Diesi Oil		4.938
Fuel Oil	Tn	114.903
Lubricantes		19.430
Grasas	Tn	106
Asfaltos	Tn	59.631
Carbón Residual (Coque)	Tn	122.250
Otros Productos	Tn	283.662

VENTAS TOTALES PRINCIPALES PRODUCTOS POR EMPRESA

Mes de Marzo de 2000, m3/mes

	YPF	SHELL	ESSO	EG3	OTRAS	TOTAL
Motonafta Común	46.857	18.151	15.643	14.012	16.786	111.449
Motonafta Super	126.235	68.666	47.402	32.561	28.852	303.716
Kerosene	4.685	1.227	750	1.147	1.333	9.142
JP	79.337	35438	34.750			149.525
Gas Oil	475.712	177854	166.000	114.268	106.492	1.040.326
Diesel		54				54
Fuel Oil	Tn 3.142	34.045	2.155	5.099	16.610	57.051

Otras: DAPSA, REFINOR, REFISAN, RHASA, SOL PETROLEO

5. BIBLIOGRAFIA

5.1 General

1. Edmister - "Petroleum Refiner" - Gulf Publishing Co, 1949
2. Maxwell - "Data book on hydrocarbons" - Editortial D.Van Nostrand CO, 1950
3. Martinez de Vedia R. - "Motores Térmicos" - Editorial Reverte, 1957
4. Nelson W.L. -"Refinación de Petróleos" - Editorial Reverte, 1958
5. Hengstebeck R.J. - "Petroleum Processing" -Editorial McGraw-Hill, 1959
6. Schmidt Fritz A.F. - "Máquinas de combustión" (Motores y turbinas de gas) -Editorial Labor, 1960
7. I.P.Londres - "Moderna Tecnología del Petróleo" - Editorial Reverte, 1963
8. Bland F.W., Davidson R.L. - "Petroleum Processing Handbook" - Editorial Mcgraw Hill, 1967
9. Petreco Division, Petrolite Corporation - "Impurities in Petroleum", 1968
10. Martinez de Vedia R. - "Teoría de los Motores Térmicos, Conversión de la Energía" - Editorial Alsina, 1979
11. International Petroleum Encyclopedia - Penn Well Publishing Company, 1982
12. Martinez de Vedia R. - "Teoría de los Motores Térmicos, Turbinas de Gas" - Editorial Alsina, 1983
13. Drabkin A.E., Proskuriakov V.A. - "Química del Petróleo y del gas" - Editorial MIR, 1984
14. Giacosa Dante -"Motores Endotérmicos" -Editorial Omega, 1988
15. Erij V., Rásina M., Rudin M. - "Química y tecnología del Petróleo y del Gas" - Editorial MIR, 1988
16. Delgado Puche J., Lopez de Miguel F. - "Los Productos Petrolíferos. Su Tecnología" - Editorial G.T.S. Madrid, 1988
17. Martinez de Vedia R.- "Teoría de los Motores Térmicos, Dinámica de Gases" - Editorial Alsina, 1989
18. De Castro M. - "El motor Diesel en el Automóvil" - Editortial CEAC, 1992
19. De Castro M. - "Manual del Turbo" - Editorial CEAC, 1993
20. Gualtieri P.J.- "Turbo Compresores" - Editorial Cosmopolita, 1995
21. Alonso J.M. - "Tecnologías Avanzadas del Automotor" - Editorial Paraninfo, 1995
22. Peters Max S., Timmerhaus Klaus D. - "Plant desing and Economics for Chemical Engineers" - McGraw - Hill Kogakusha, Ltda. 1968
23. Krenkel, Naon, Sierra - "Evaluación de Proyectos de Plantas Químicas" - Asociación Química Argentina. 1969
24. Matar Sami, Hatch Lewis S. - "Chemistry of Petrochemical Processes" - Gulf Publishing Co. 1994
25. Germain J. E: - "Conversión Catalítica de Hidrocarburos" - Editorial Trillas 1980
26. Adams Orville - "Motores Diesel" - Editorial Gustavo Gili, S.A., 1980
27. Gould Edwin S. - "Mecanismos y Estructuras en Química Orgánica" - Editorial Kapelus 1967
28. American Society for Testing Materials "Annual Book of ASTM Standards" 1999
29. Gary James H, Handwerk E., "Petroleum Refining" - Marcel Dekker, Inc. 1994
30. Rikles Bernardo - "Tablas de Conversión".- Yacimientos Petrolíferos Fiscales, 1980
31. A.P.I. -"Technical Data Book", 1963

5.2 Especializada

1. Cerutti A. A., "Contribución al cálculo gráfico de la Combustión en el Regenerador de Cracking Catalítico", Boletín de Informaciones Petroleras (BIP), Nº 381, 1966.
2. Cerutti A. A., "Calcule Aquí sus Valores de Combustión", Petróleo Interamericano,

- Petroleum Publishing Co. EEUU. Nº 5, Enero 1967.
3. Cerutti A. A., Zuccherino D B, "Contribución al Estudio de la Contaminación por Sodio de catalizadores de Cracking Catalítico", Petrotécnica, Organo Oficial del Instituto Argentino del Petróleo, Año XIX, Nº 3, Junio 1969.
 4. Cerutti A. A., Jurado J P, Sarti F, Perlbach E, "Desactivación Térmica del Catalizador Sílice Alúmina de Cracking Catalítico", Publicación de la XV Reunión de Expertos, Chile 28 de Mayo de 1973, ARPEL.
 5. Cerutti A. A., Jurado J P, Sarti F, Perlbach E, "Anulan Desactivación Térmica de Catalizador", Petróleo Internacional , Petroleum Publishing Co. EEUU. Abril 1974.
 6. IAPG, Petrotécnica - Suplemento Estadístico - Año XLI Nº3 - Junio 2000