

Universidad Nacional de Cuyo Facultad de Ingeniería



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

Capacitación para técnicos aspirantes a operadores
de una refinería de petróleo

2023

REFORMADO E ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA

Docente: Ing. Jorge Nozica



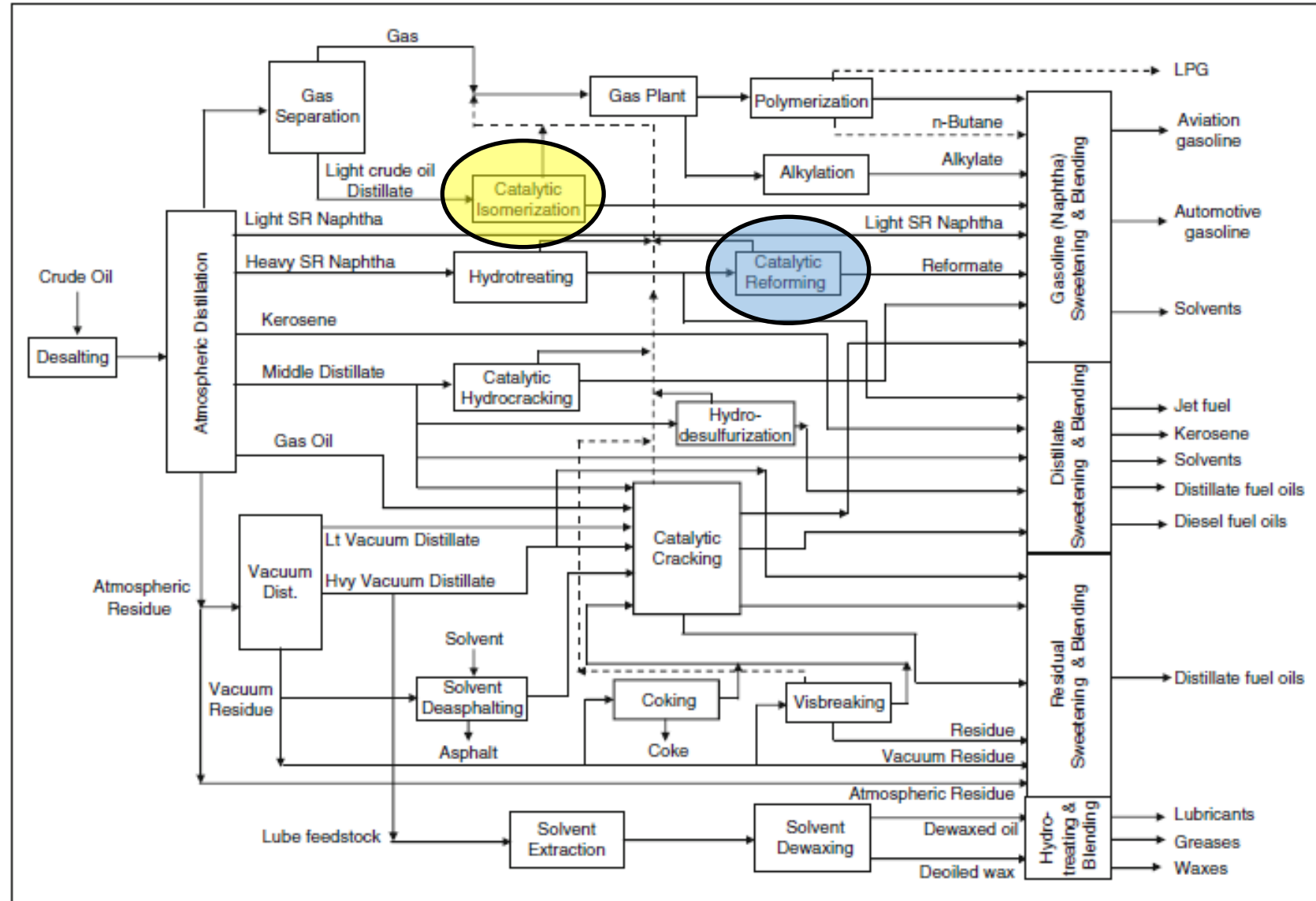
REFORMADO CATALÍTICO

Proceso de transformación de hidrocarburos de C7-C10 con bajo n° de octano en aromáticos e isoparafinas de alto octanaje.

Altamente endotérmica, con gran consumo de energía

El proceso de conduce en dos direcciones, con alta severidad se produce gran conversión a aromáticos (80-90% de aromáticos), con destino petroquímico, y en modo intermedio, se produce gasolina de alto octano (70% de aromáticos)

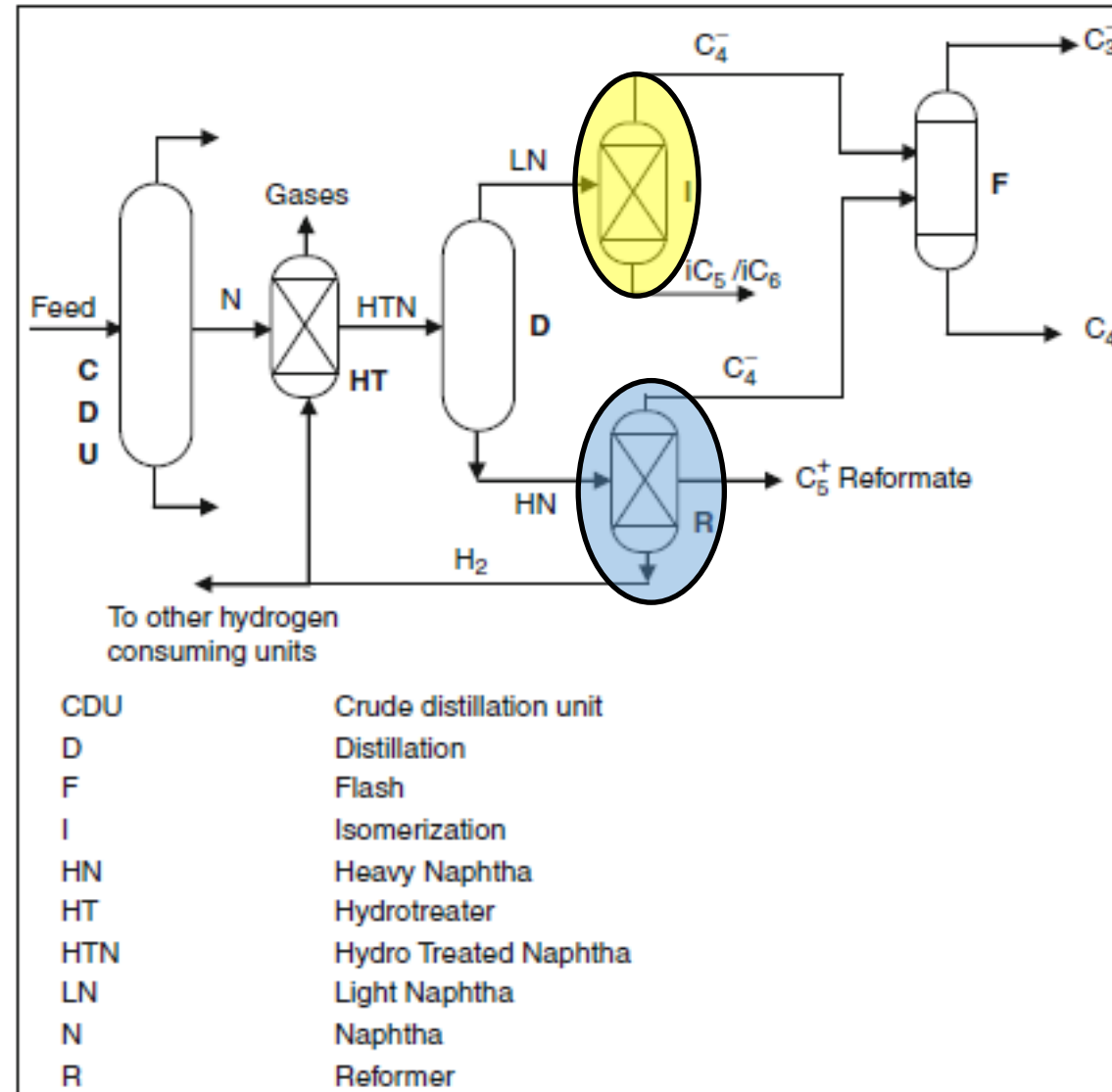
REFORMADO E ISOMERIZACIÓN



ALIMENTACION DE REFORMING

- La corriente de Nafta directa de la CDU es hidrotratada y separada en nafta liviana y nafta pesada.
- La corriente de Heavy naphtha (90-190°C) de IBP y EBP es usada como alimentación.
- Fracciones más livianas, tienden a hidrocrackear en el reformador
- C6 tienden a formar benceno, que no es deseado como combustible.

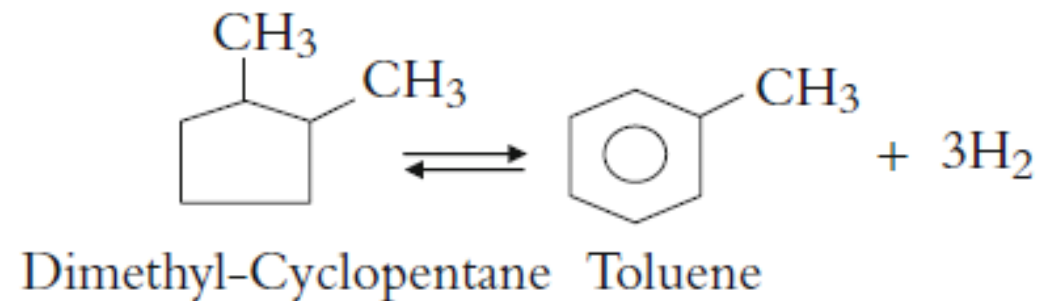
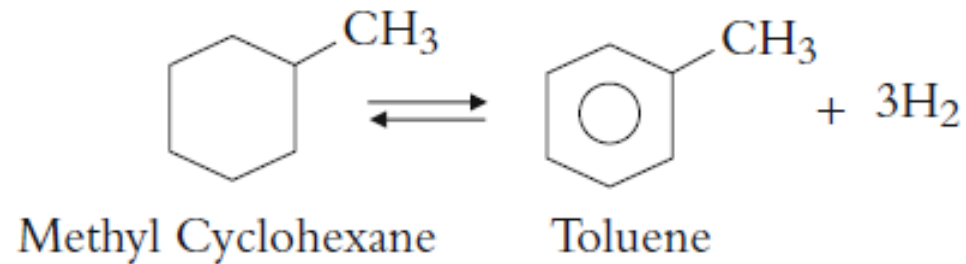
ROL DE REFORMING E ISOMERIZACION



REACCIONES QUIMICAS

1-DESHIDROGENACIÓN DE CICLOALCANOS O NAFTENOS

Producen aromáticos

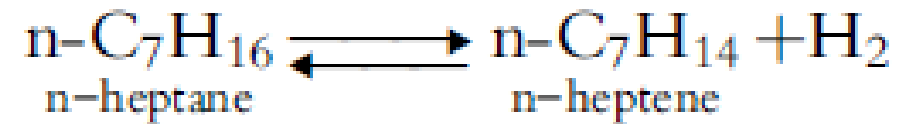


ENDOTÉRMICAS

REACCIONES QUIMICAS

2-DESHIDROGENACIÓN DE n-ALCANOS O n-PARAFINAS

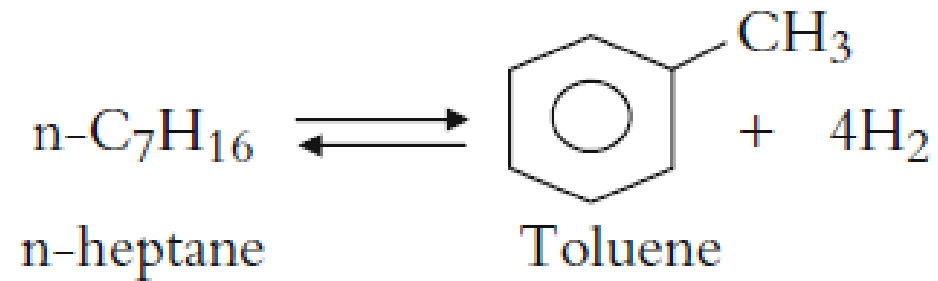
Producen n-alquenos o n-olefinas



ENDOTÉRMICAS

REACCIONES QUIMICAS

3-DEHIDROCICLACIÓN

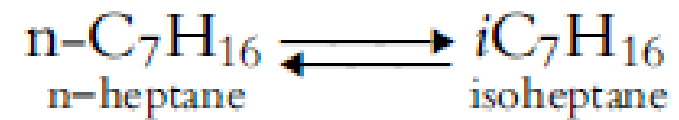


ENDOTÉRMICAS

REACCIONES QUIMICAS

4-ISOMERIZACIÓN

Incrementa N° Octano



MEDIANAMENTE EXOTÉRMICAS

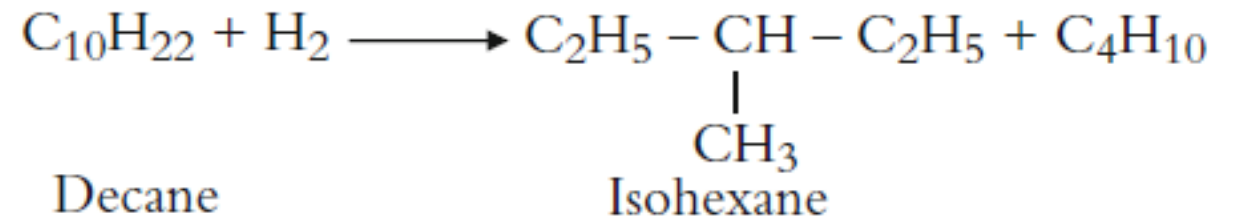
REACCIONES QUIMICAS

5-HIDROCRACKING

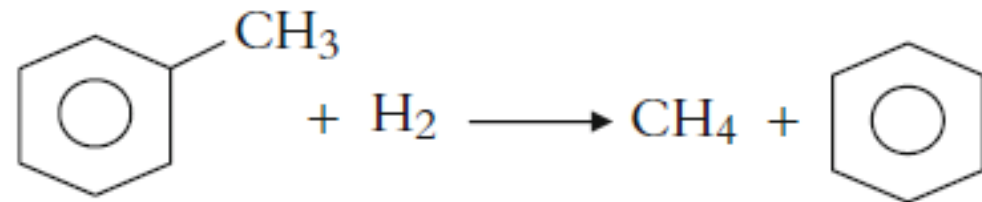
Mayor fuente de HC C4 (C1 a C4)

Consume H₂

Disminuye rendimiento reformado



Hydrocracking of aromatics



ALTAMENTE EXOTÉRMICAS

REACCIONES QUIMICAS

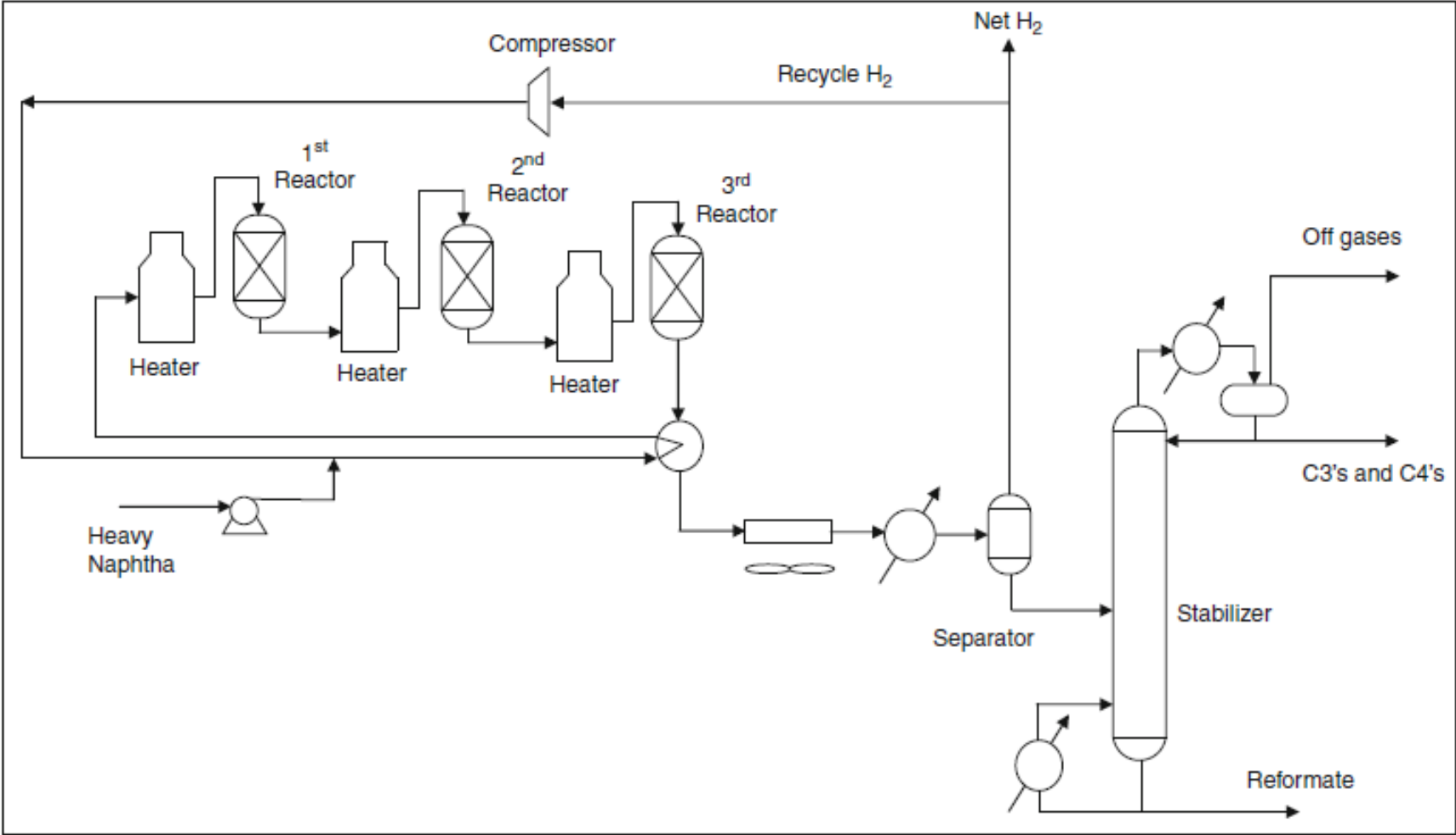
6-DEPOSICIÓN DE COKE

- El coke se deposita sobre el catalizador, desactivándolo, sobre todo en reacciones de hidrocracking.
- Se favorece la formación de coke operando a baja presión parcial de H₂
- Se opera reactor en presiones bajas, 5-25 atm, no muy baja para evitar deposición de coque ni muy alta para favorecer el hidrocracking.

TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

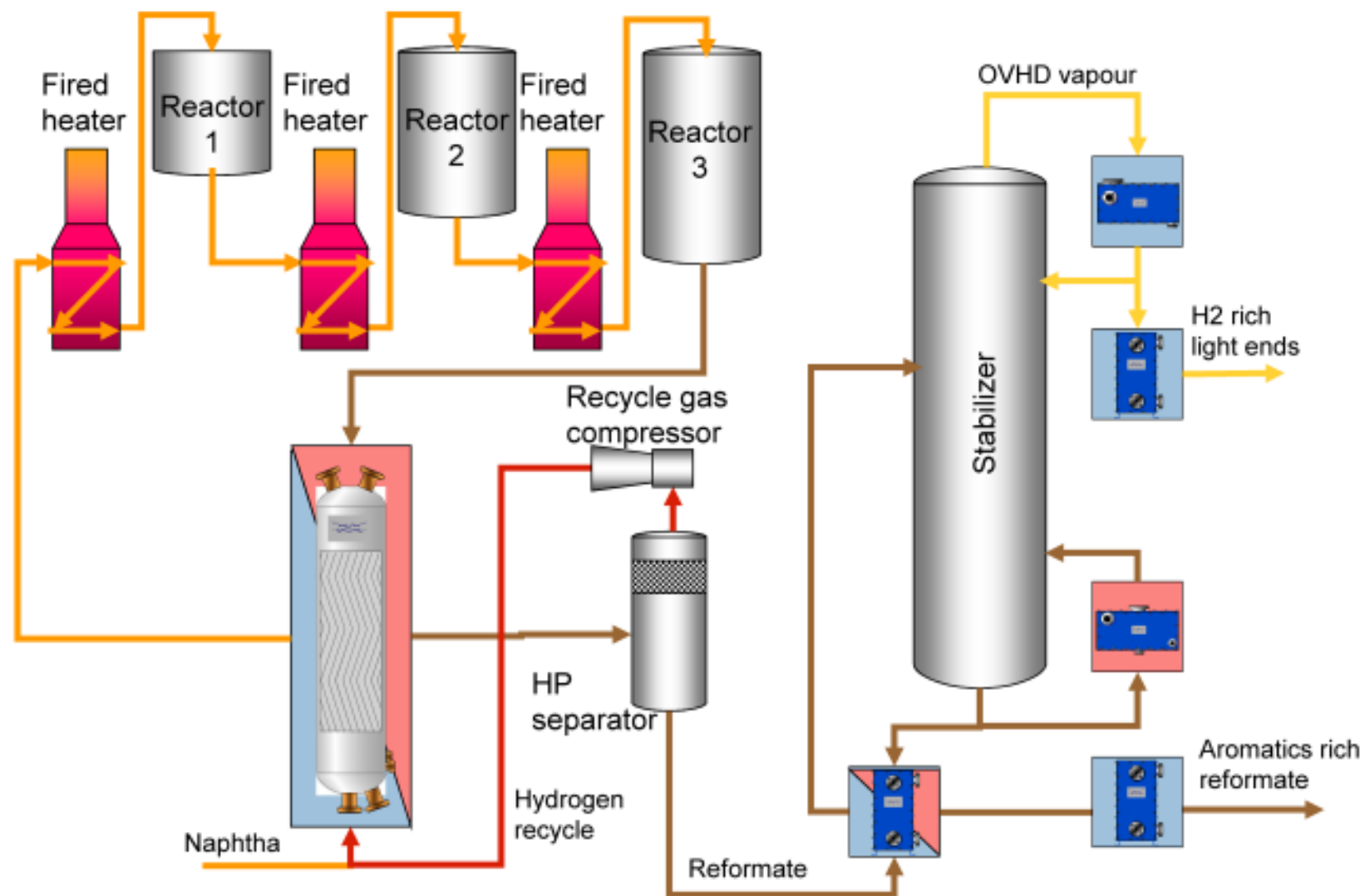
- La reacción de deshidrogenación es la principal y más buscada, ya que produce la mayor cantidad de producto reformado.
- Es muy endotérmica, por lo que se utilizan reactores en serie, con calefacción intermedia.
- La deshidrogenación es reversible, el equilibrio se establece en función de la presión y temperatura.
- Para favorecer la conversión en aromáticos, se recomiendan 500 °C y baja presión parcial de hidrógeno

PROCESO SEMI REGENERATIVO – LECHO FIJO

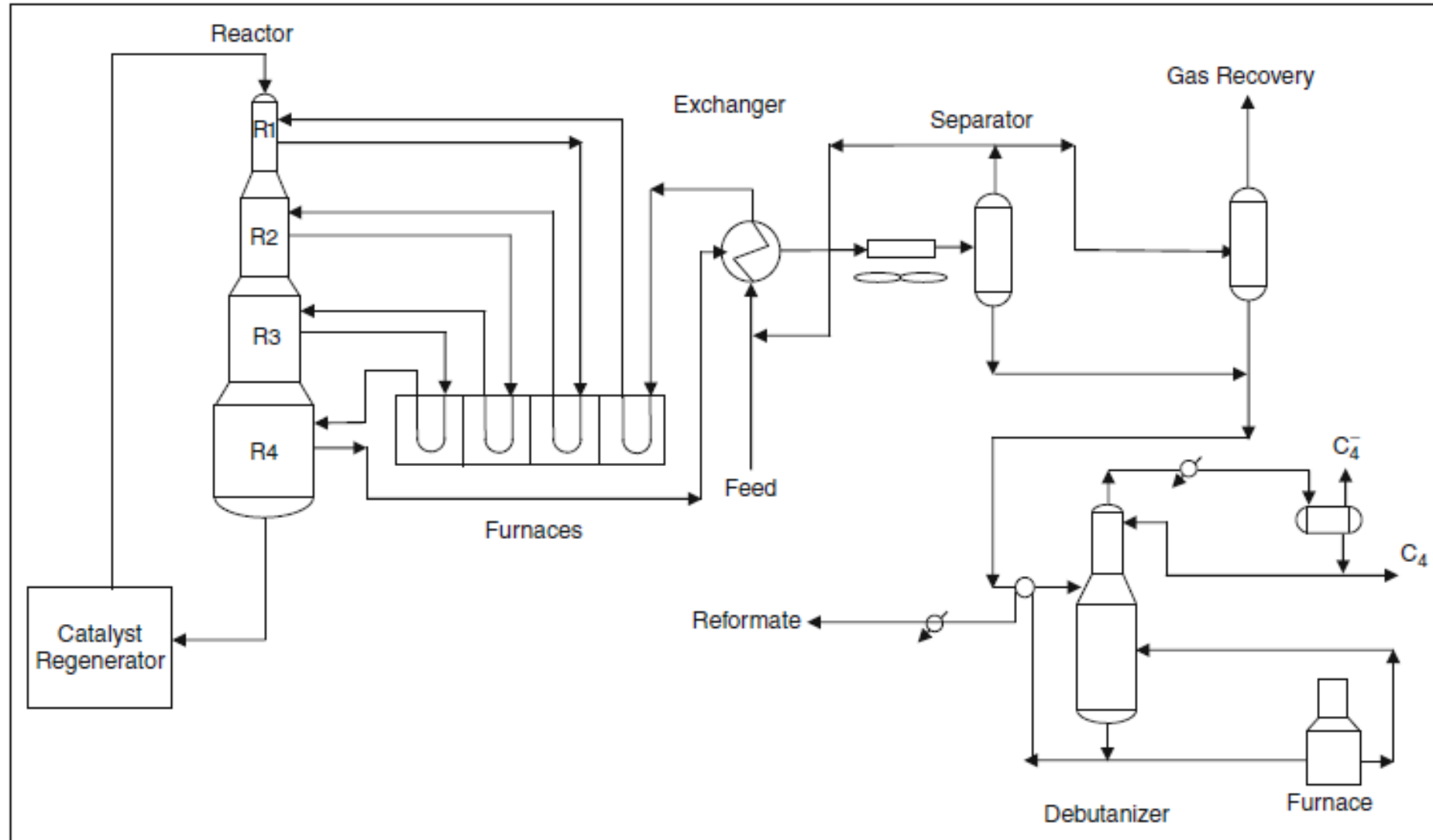


Catalytic Reforming

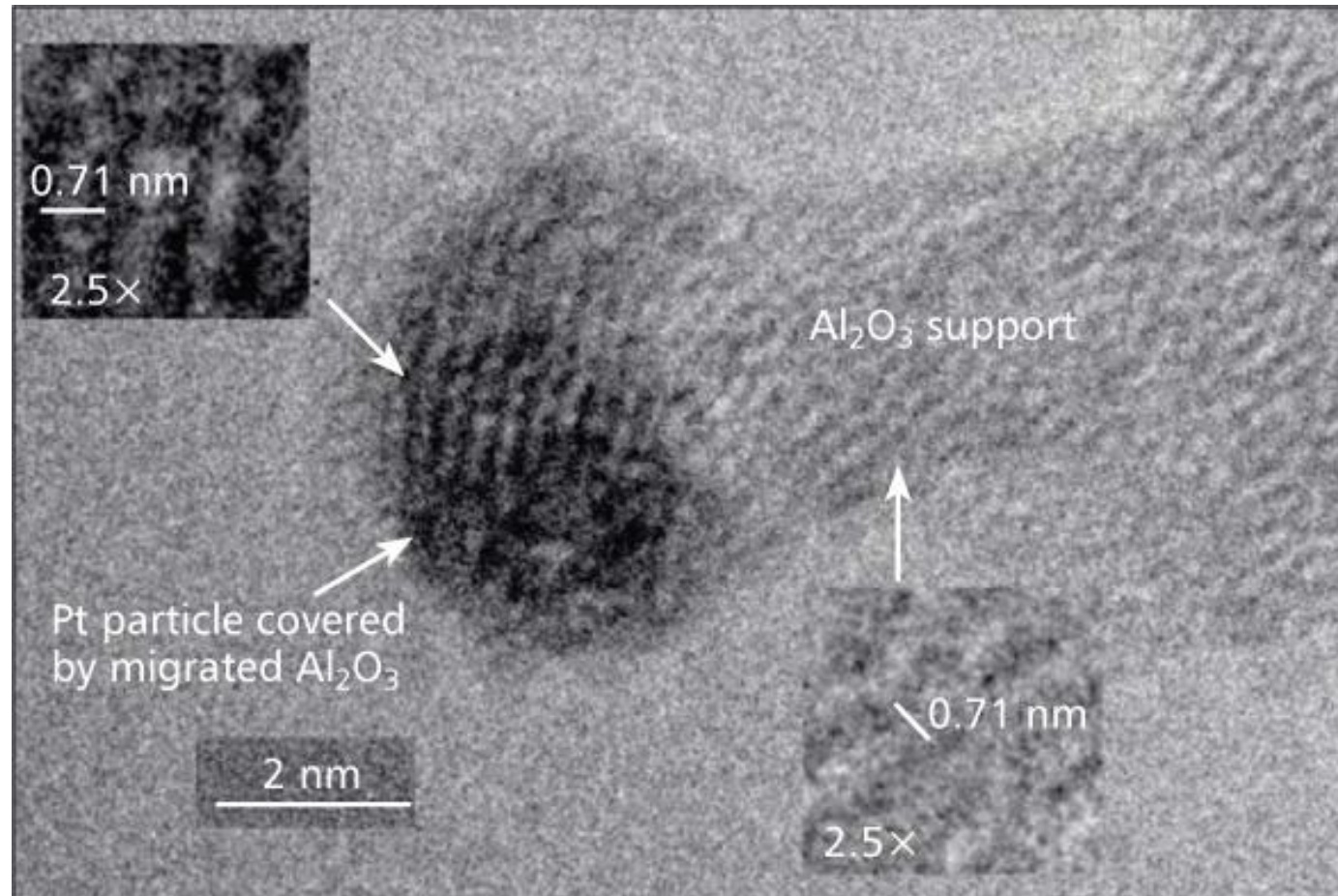
LECHO FIJO



CCR – Continuous Catalyst Regeneration -UOP



REFORMADO - CATALIZADOR DE ALÚMINA Y Pt



REFORMADO - CATALIZADOR DE ALÚMINA Y Pt

La Alúmina activada es un tipo de óxido de aluminio Al_2O_3 , que ha sido deshidratado de manera controlada logrando perder moléculas de agua dentro de su estructura cristalina, formando una red tridimensional

Estructura Cristalina

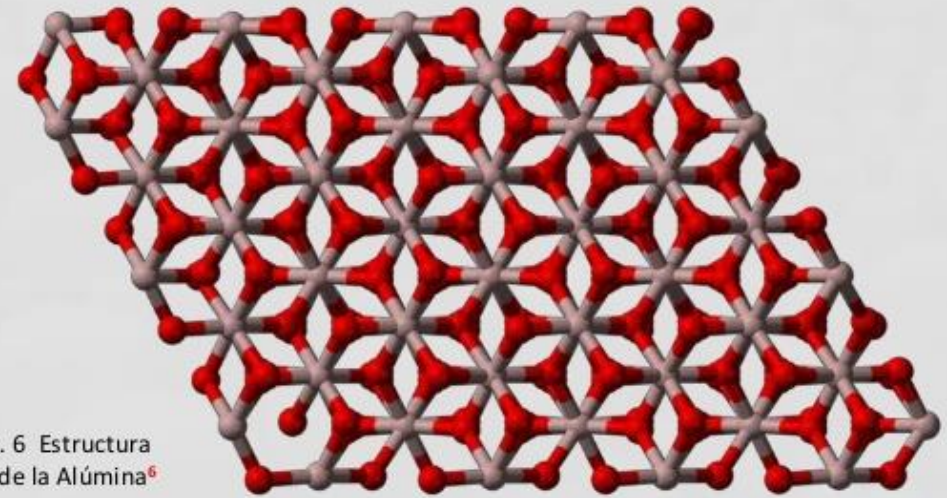
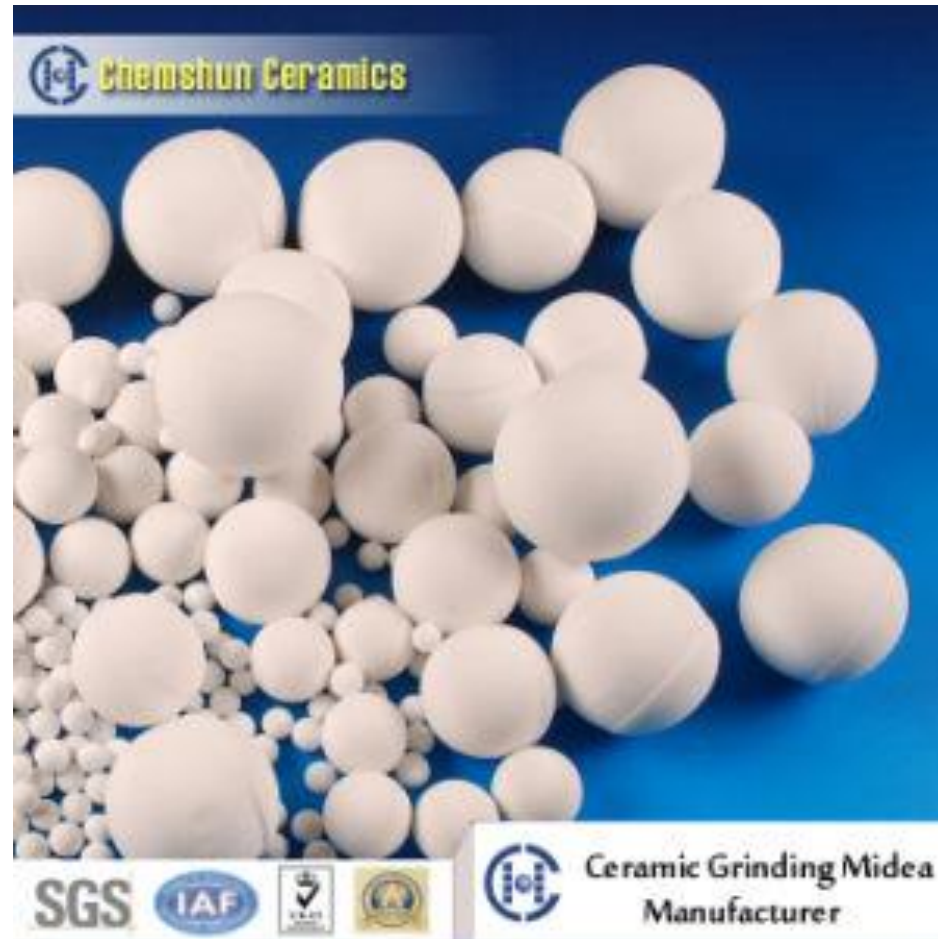


Fig. 6 Estructura Cristalina de la Alúmina⁶

REFORMADO - CATALIZADOR DE ALÚMINA Y Pt



REFORMADO -
CATALIZADOR DE
ALÚMINA Y Pt



MATRIZ DE ALUMINA

Propiedades⁷

Alúmina (99.8% de pureza)

Propiedades Físicas	Magnitud/Descripción
Densidad	3.92 g/cm ³ , or 244 lb/ft ³
Apariencia	Sólido blanco
Olor	Inodoro
Estructura cristalina	Trigonal
Dureza Vickers	1500-1650 kgf mm ²

Propiedades Térmicas	Magnitud
Capacidad calorífica específica	860 J/kg-°K
Conductividad térmica	30 W/m-°K
Expansión térmica 20 @ 1000°C	8.2 μm/m-°K
Punto de recocido	2100 °C
Temperatura máxima de uso continuo	1700 °C

MATRIZ DE ALUMINA

Propiedades (Cont.)

Alúmina (99.8% de pureza)

Propiedades Físicas como Soporte Catalítico	Magnitud
Superficie específica	100-300 $\text{cm}^3/\text{g}^{-1}$
Volumen de poros	0.4-0.5 $\text{cm}^2/\text{g}^{-1}$
Tamaño de poros	6-40 nm

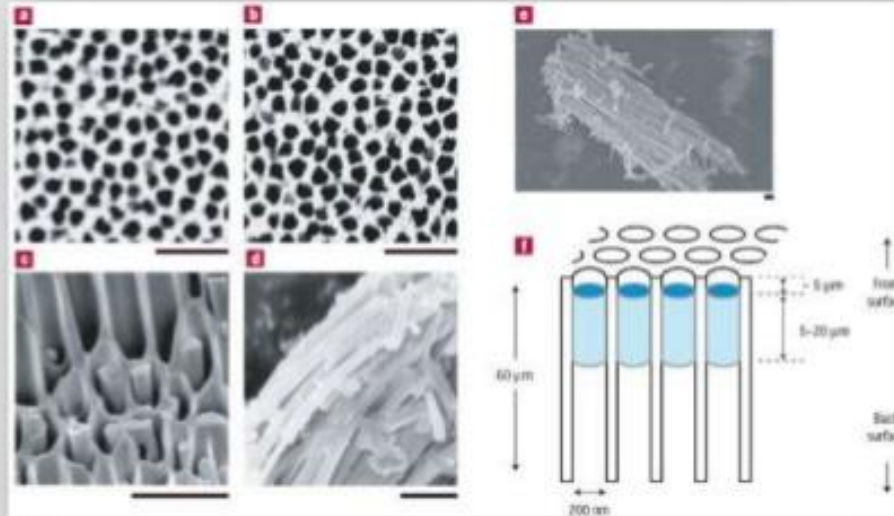


Fig. 7 Imagen (SEM),
tomada de
Nature Materials⁸

Procesos Patentados

Licenciarios	Nombre del Proceso	Aplicaciones	Tipo de Proceso
UOP	Platforming	◆ Naftas de alto RON ◆ Aromáticos	◆ Semi regenerativo ◆ Continuos
IFP	Catalyst Reforming	◆ Naftas de alto RON ◆ BTX, LPG	◆ Semi regenerativo ◆ Continuos
Chevron	Rheniforming	◆ Naftas de alto RON ◆ Aromáticos	Semi-regenerativos

ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA

Proceso en el que cadenas cortas de parafinas con bajo RON (C6, C5, C4), son transformadas en compuestos de similar número de átomos pero con ramificaciones laterales y alto RON.

Nafta liviana o light naphtha, C5-80°C. es usada como alimentación

TERMODINAMICA DE LA ISOMERIZACIÓN

Las reacciones de Isomerización, son fuertemente exotérmicas y los reactores operan en modo de equilibrio.

No hay variación del número de moles y la reacción no se ve afectada por cambios en la presión.

Las mejores conversiones se logran trabajando a bajas temperaturas, 130°C y a altas relaciones de reciclo de parafinas

La conversión de la reacción, se evalúa a través del RON.

CARGAS Y PRODUCTOS DEL PROCESO

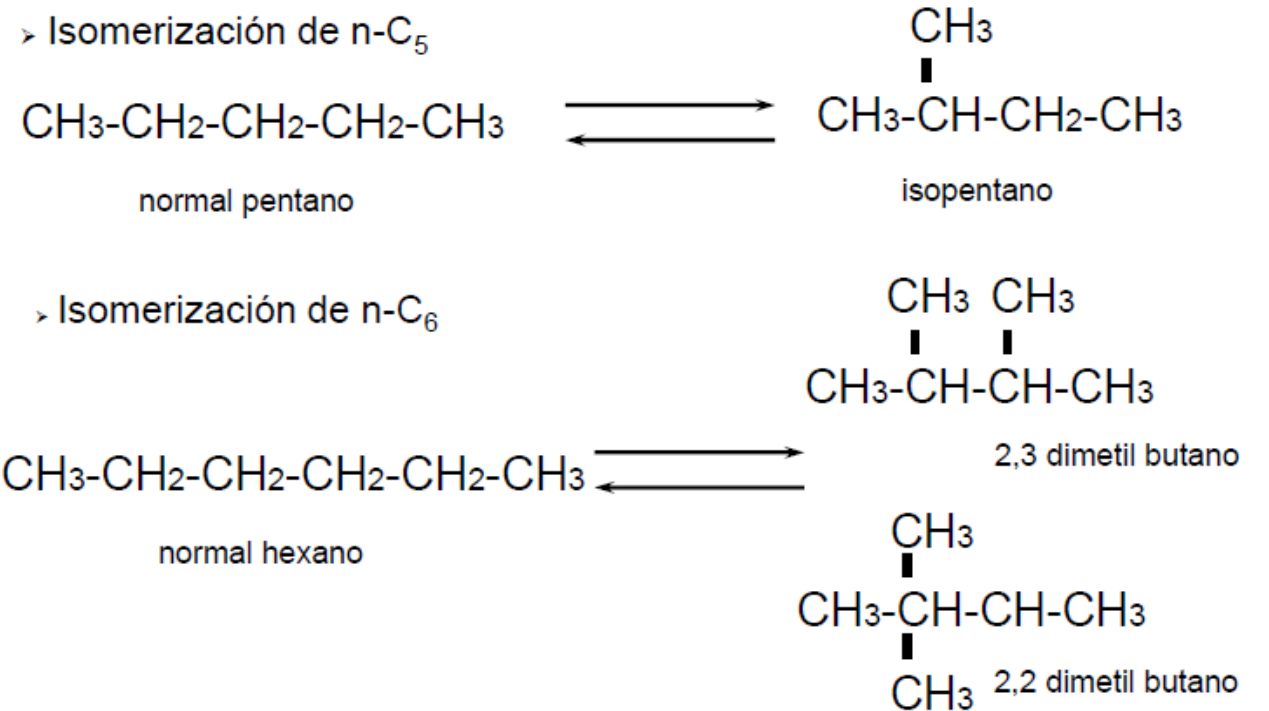
COMPONENTE	RON	MON
n-Pentano (carga)	62	61
Iso-Pentano (isom. obtenido)	93	90
Ciclopentano	101	85
n-Hexano (carga)	30	25
2,2-Dimetil butano (isom. obtenido)	93	93
2,3-Dimetil butano (isom. obtenido)	104	94
2-Metil pentano	73	73
3-Metil pentano	74	74
Metil ciclopentano	95	80
Ciclohexano	83	77

REACCIONES QUÍMICAS DE ISOMERIZACIÓN

Las reacciones de Isomerización, son fuertemente exotérmicas y REVERSIBLES

No se desarrollan a conversión total por la limitante de la conversión de equilibrio, mejoran disminuyendo la temperatura

Al operar a bajas temperaturas, disminuye la velocidad de reacción=>CAT. ALTA ACTIVIDAD



Isomerización catalítica

Se utilizan dos vías de reacción catalítica

Proceso Standard de Base de alúmina clorada con Platino: gran actividad y rendimiento en RON, muy sensible a contaminantes

Proceso de Base de Zeolita y Pt, menos activa por lo que necesita mayor temperatura y entrega productos de menor RON, pero mucho más robusta frente a contaminantes.

PROCESO DE ISOMERIZACIÓN Pt/Alúmina clorada

Utiliza un catalizador bi funcional, 8 a 15 wt% Cl₂ se utiliza para lograr la función ácida del catalizador, con adición constante de CCl₄. El Pt en presencia de H₂ previene la deposición de coke y mantiene la actividad del catalizador.

La reacción se desarrolla a 130°C mejorando el rendimiento de equilibrio, disminuyendo gastos energéticos

Muy sensible a la presencia de S, H₂O, necesita Hidrotratamiento previo y a las temperaturas de operación, la formación de ClH debido a la presencia de H₂, lo que generaron la necesidad de desarrollar otra vía catalítica

PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON ZEOLITAS

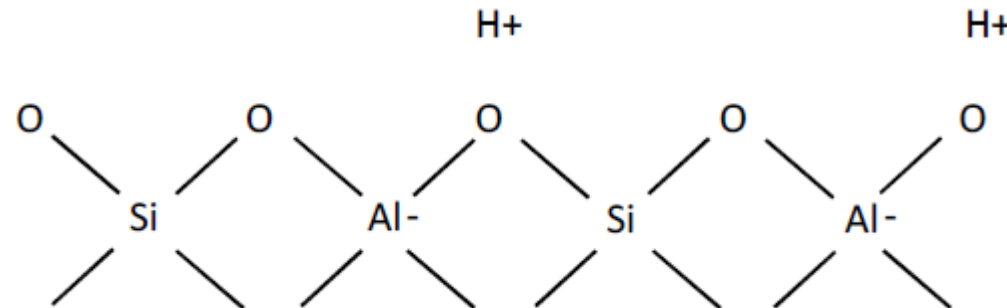
Utiliza un catalizador Pt adsorbido en la matriz de la Zeolita, quien presenta la función ácida

El catalizador resiste impurezas y no necesita pre tratamiento la alimentación.

Al presentar baja actividad el catalizador, necesita ser operada a 250°C y las reacciones secundarias, son ahora necesarias controlar con mayor atención

CATALIZADORES DE ZEOLITAS

- Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, formado por tetraedros de Si-O en los cuales se reemplazan átomos de Si⁺⁴ por Al⁺³ y esta sustitución provoca una carga formal en cada tetraedro de -1 que se balancea con un protón o un metal catiónico formando un sitio ácido



MATRIZ DE ZEOLITAS

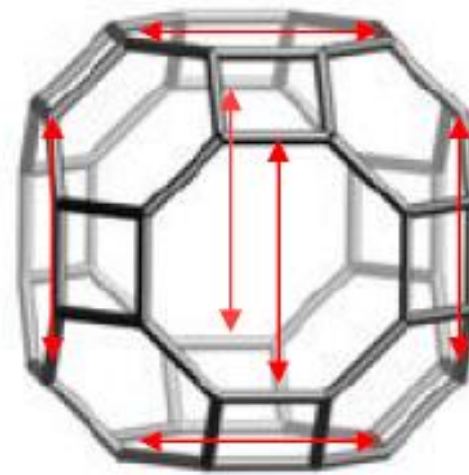
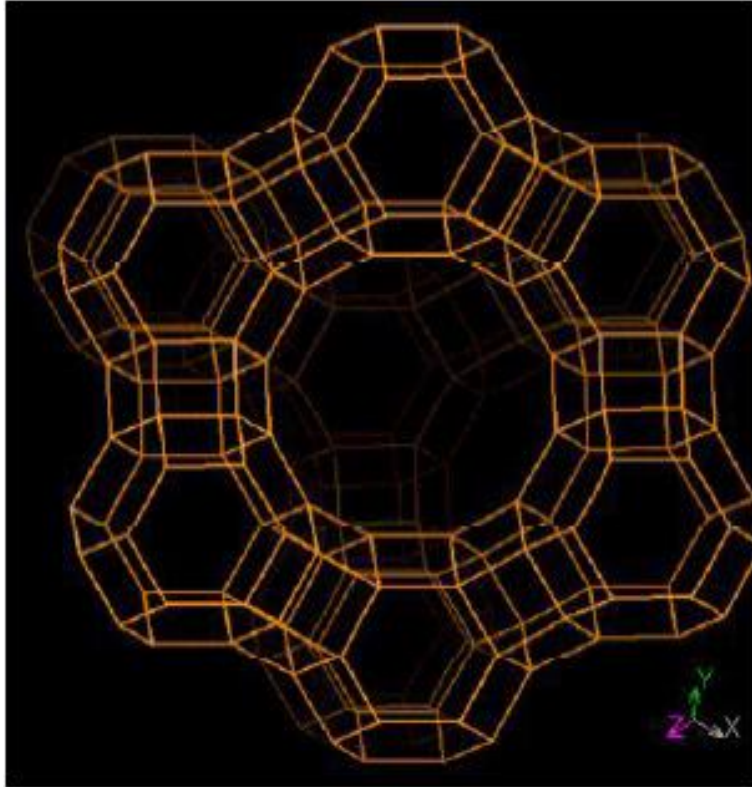
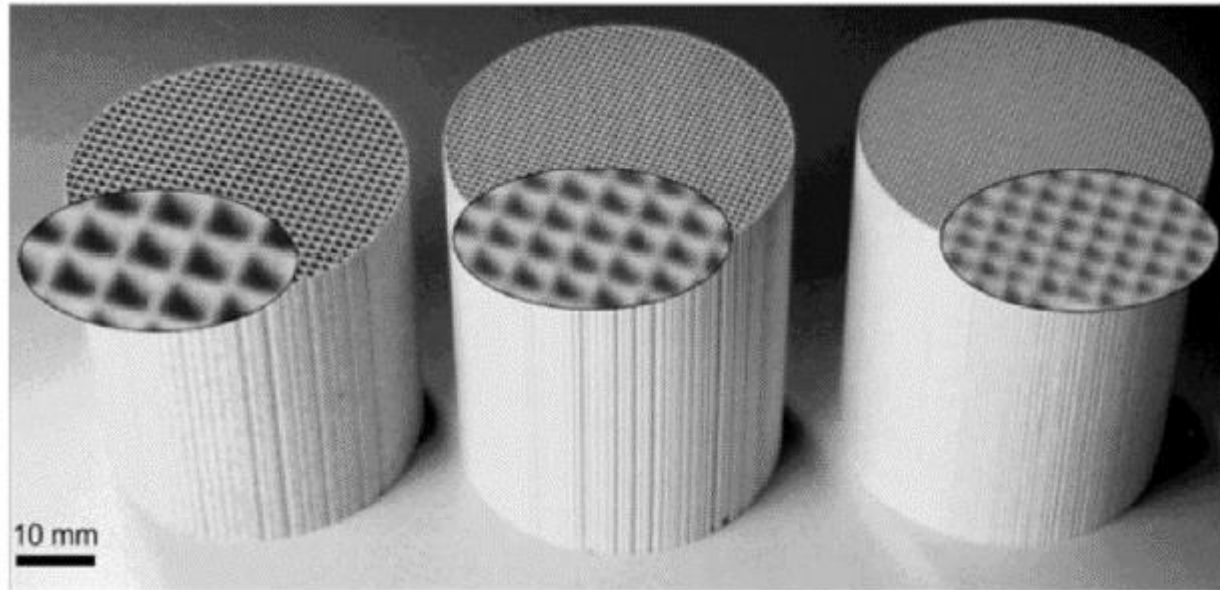


Figura I.8. Imagen de la cavidad “*- cage*” generada en la celda unidad. Las flechas indican las aperturas.

CATALIZADORES DE ZEOLITAS



CINETICA Y CATALISIS

CONDICIONES DE OPERACIÓN DE VIAS CATALÍTICAS

Operating condition	Pt/Chlorine	
	Alumina catalyst	Pt/Zeolite catalyst
Temperature (°C)	120–180	250–270
Pressure (bar)	20–30	15–30
Space velocity (h ⁻¹)	1–2	1–2
H ₂ /HC (mol/mol)	0.1–2	2–4
Product RON	83–84	78–80

Rendimiento de Isomerado

Component	Yield (wt %)
C ₃	0.348
iC ₄	0.619
nC ₄	1.770
C ₅ ⁺	97.261

PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON Pt/ZEOLITA

