

# 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



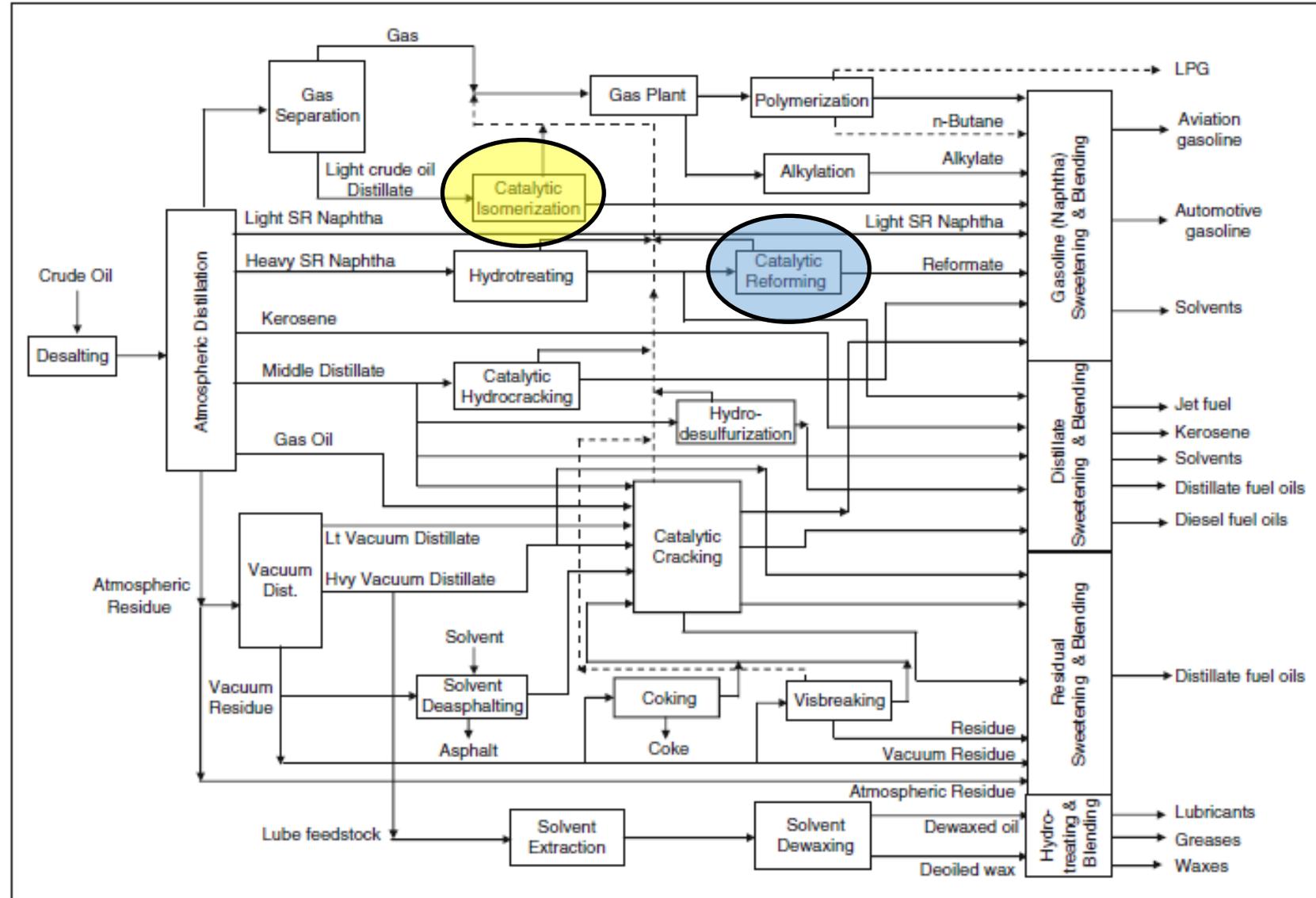
# REFORMADO CATALÍTICO

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)

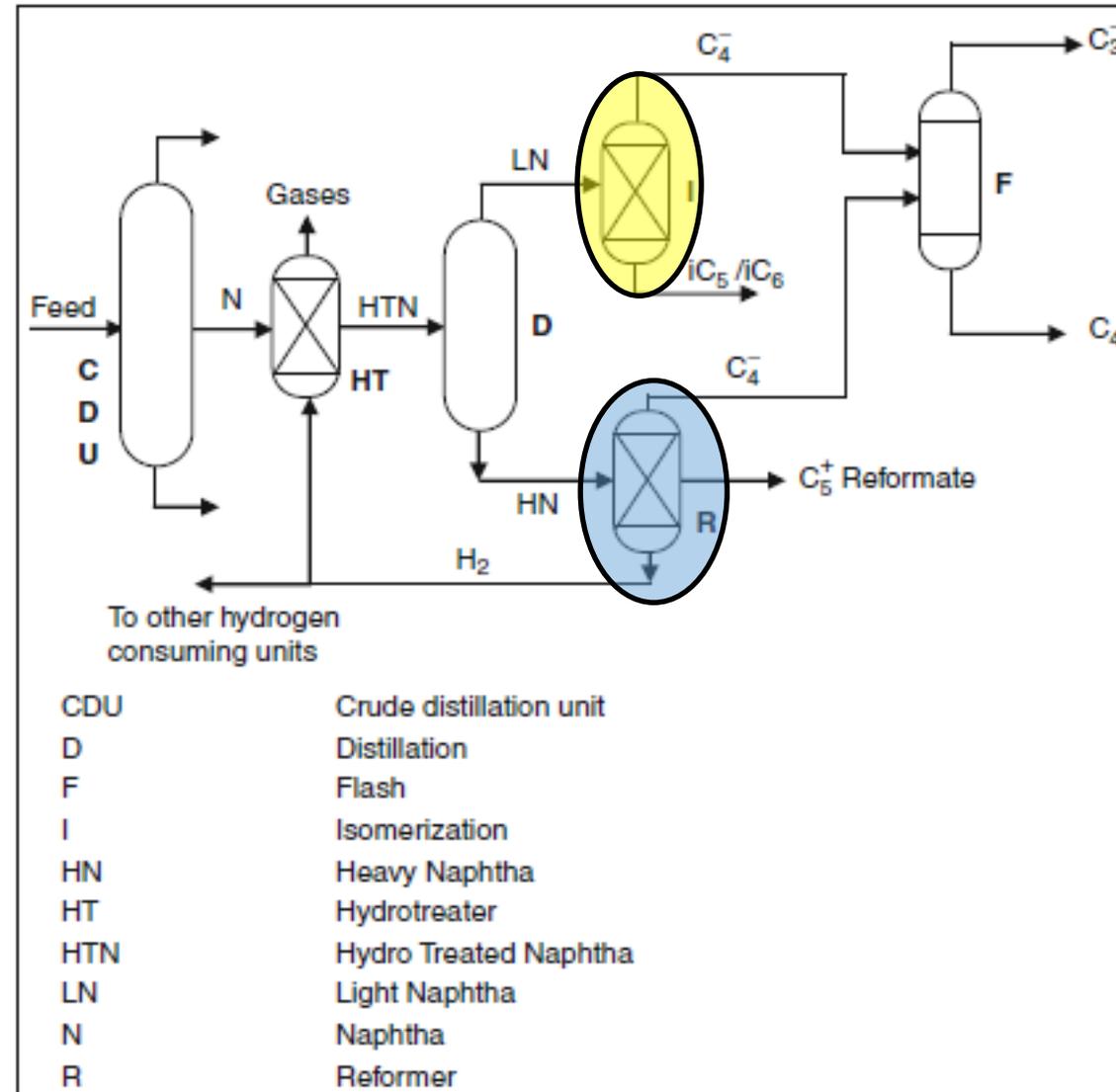
# REFORMADO E ISOMERIZACIÓN



# 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.

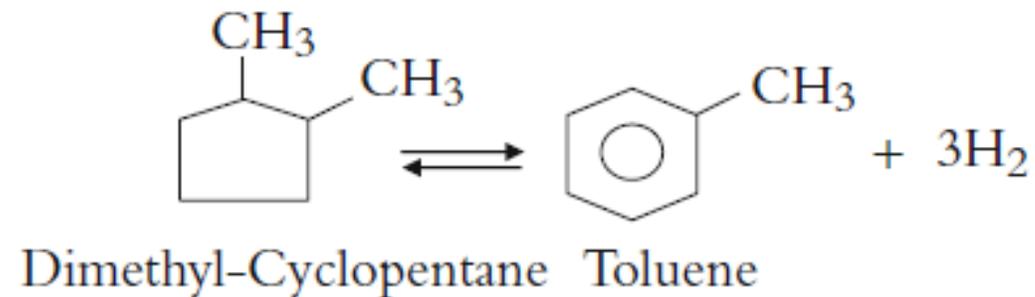
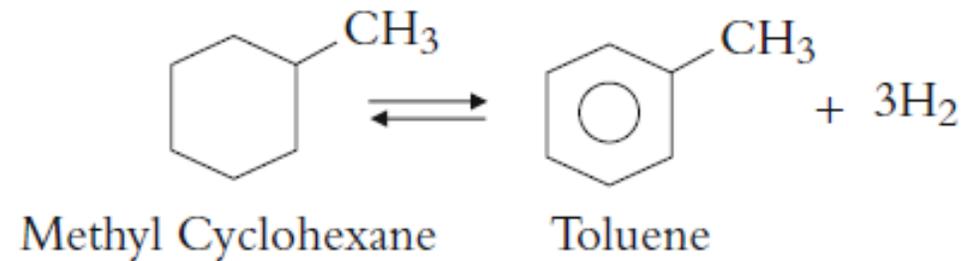
# ROL DE REFORMING E ISOMERIZACION



# REACCIONES QUIMICAS

## 1-DESHIDROGENACIÓN DE CICLOALCANOS O NAFTENOS

Producen aromáticos

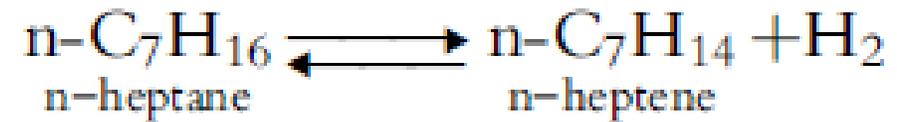


**ENDOTÉRMICAS**

# REACCIONES QUIMICAS

## 2-DESHIDROGENACIÓN DE n-ALCANOS O n-PARAFINAS

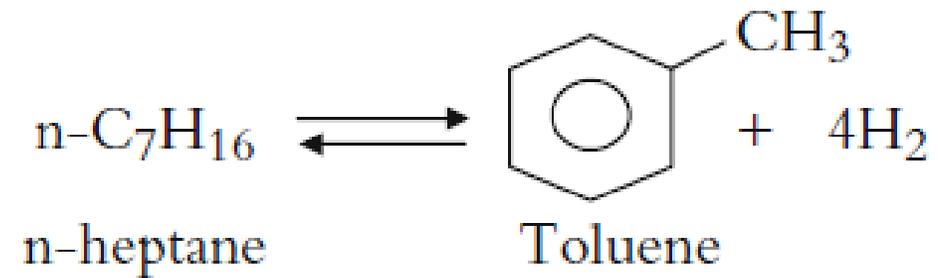
Producen n-alquenos o n-olefinas



**ENDOTÉRMICAS**

# REACCIONES QUIMICAS

## 3-DEHIDROCICLACIÓN

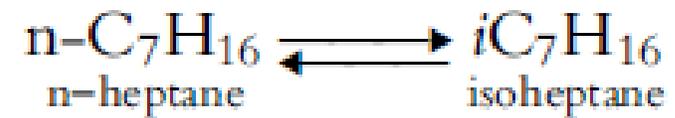


ENDOTÉRMICAS

# REACCIONES QUIMICAS

## 4-ISOMERIZACIÓN

Incrementa N° Octano



**MEDIANAMENTE EXOTÉRMICAS**

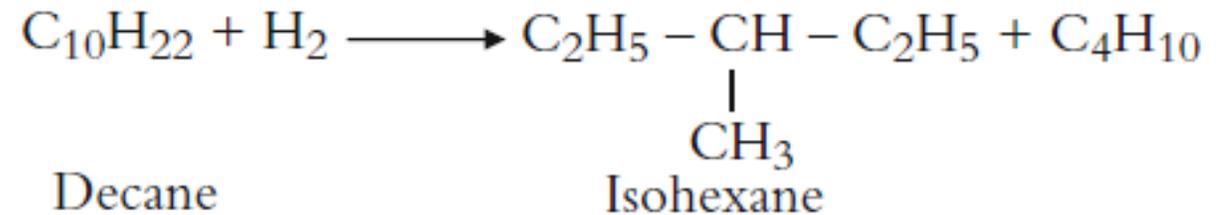
# REACCIONES QUIMICAS

## 5-HIDROCRACKING

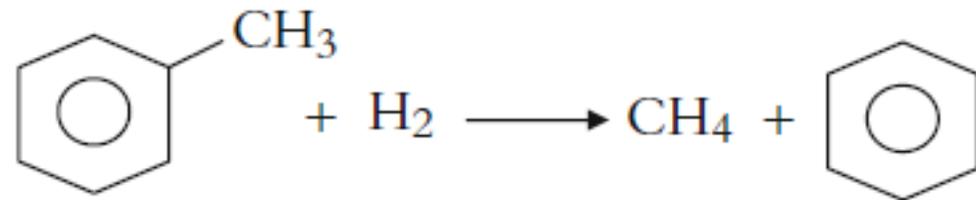
Mayor fuente de HC C4 (C1 a C4)

Consume H<sub>2</sub>

Disminuye rendimiento reformado



Hydrocracking of aromatics



**ALTAMENTE EXOTÉRMICAS**

# REACCIONES QUIMICAS

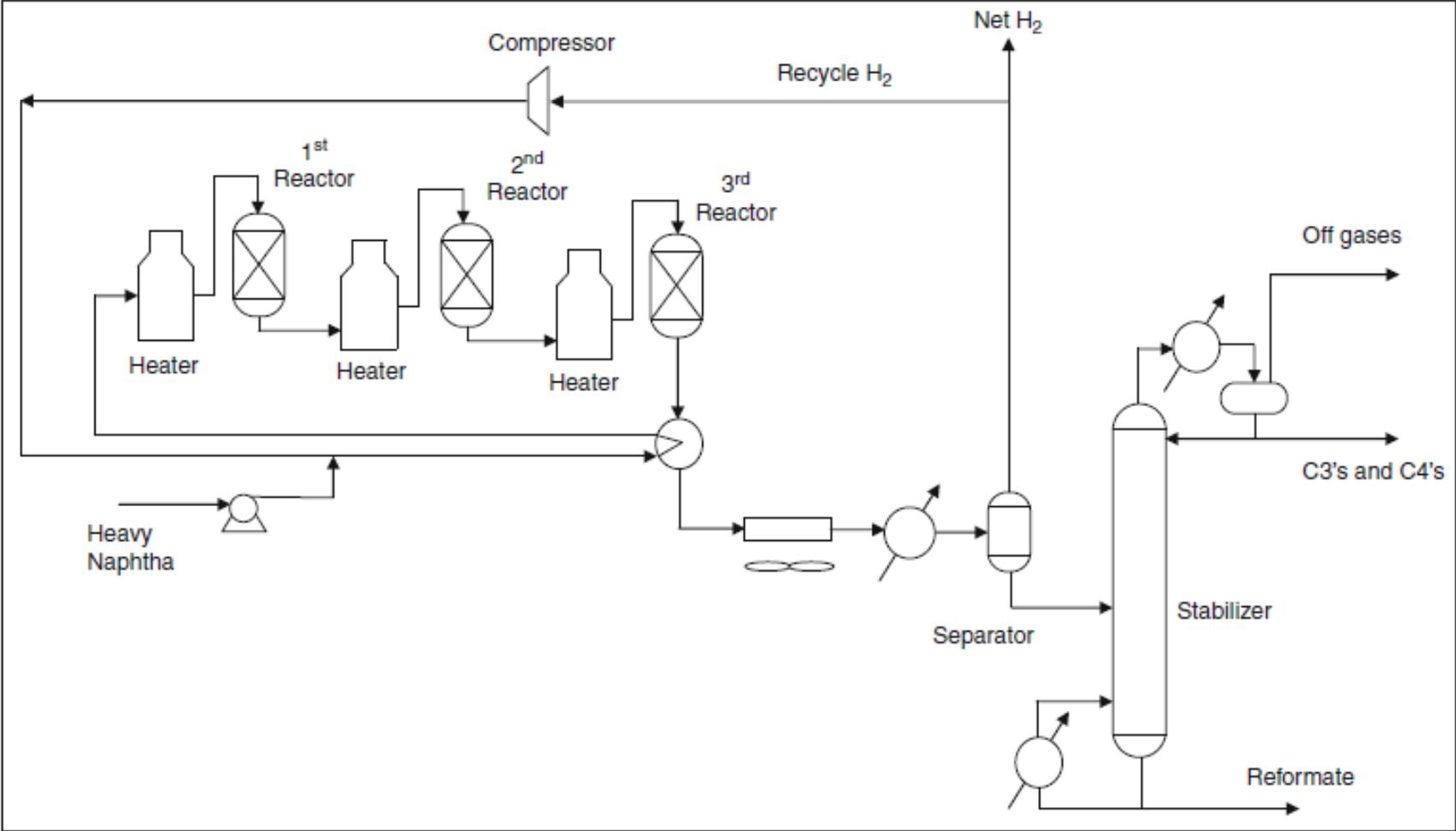
## 6-DEPOSICIÓN DE COKE

- 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  $H_2$
- 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

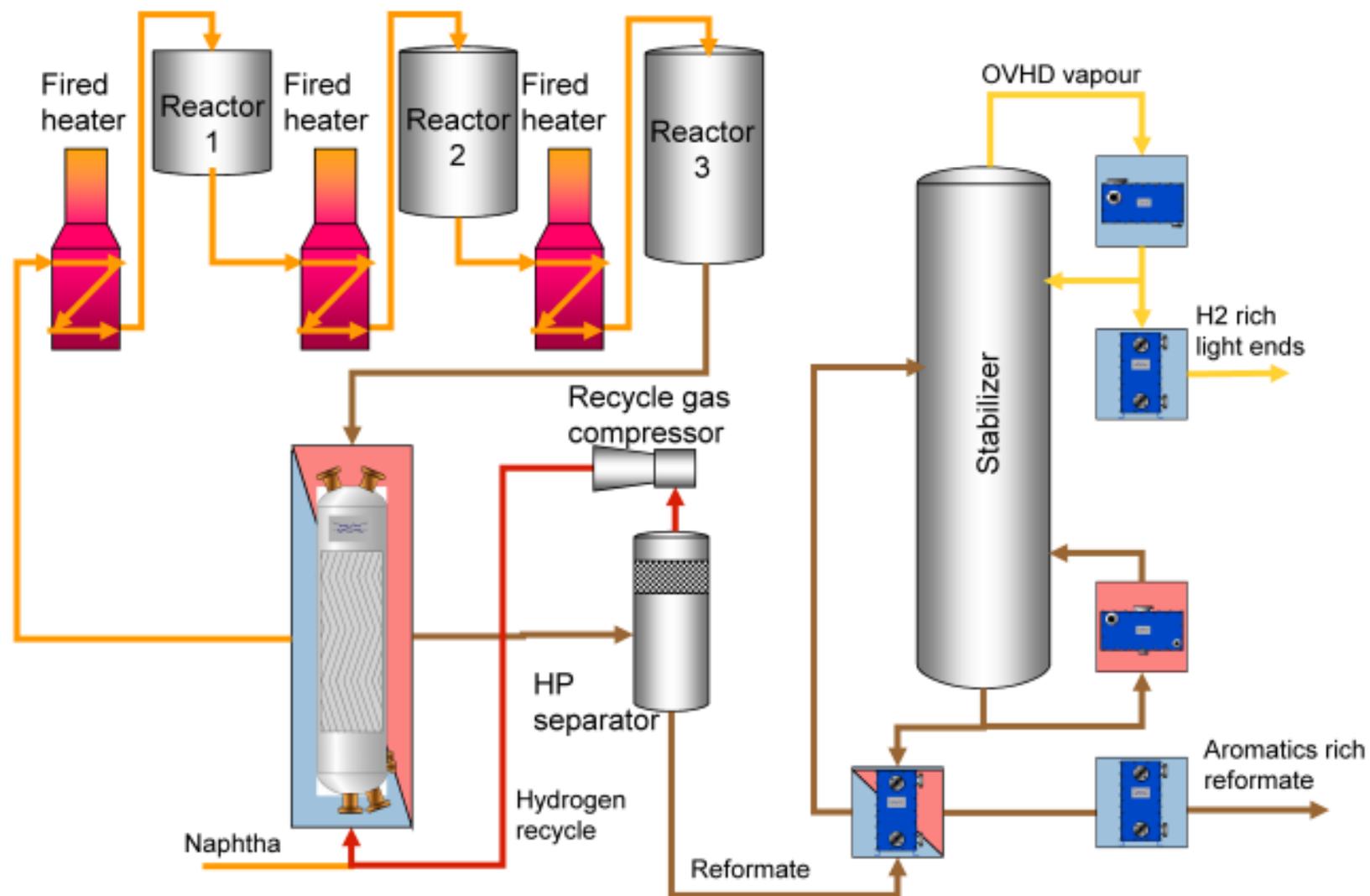
- La reacción de deshidrogenación es la principal y más buscada, ya que produce la mayor cantidad de producto reformado.
- Es muy endotérmica, por lo que se utilizan reactores en serie, con calefacción intermedia.
- La deshidrogenación es reversible, el equilibrio se establece en función de la presión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

# PROCESO SEMI REGENERATIVO – LECHO FIJO

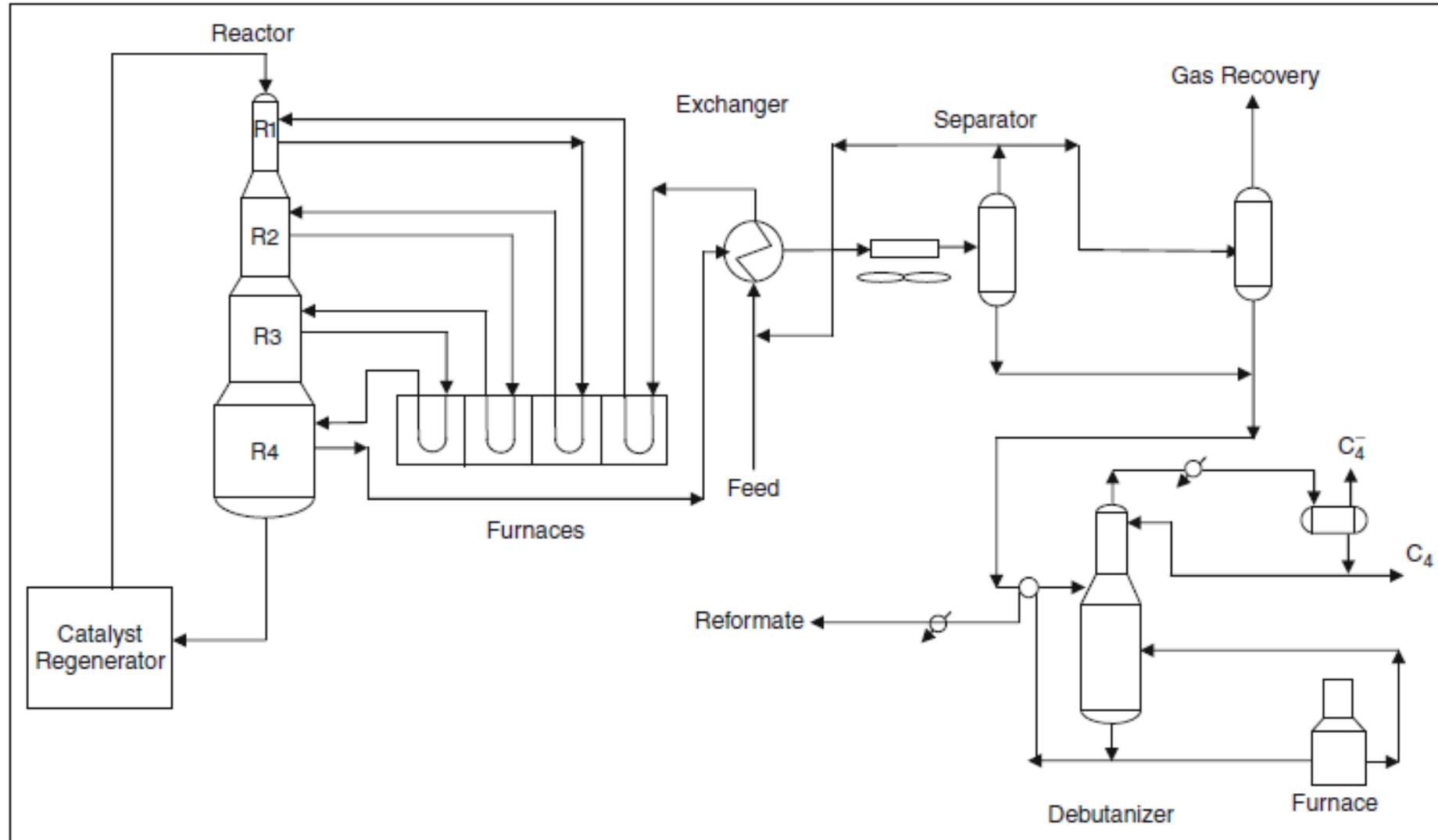


# Catalytic Reforming

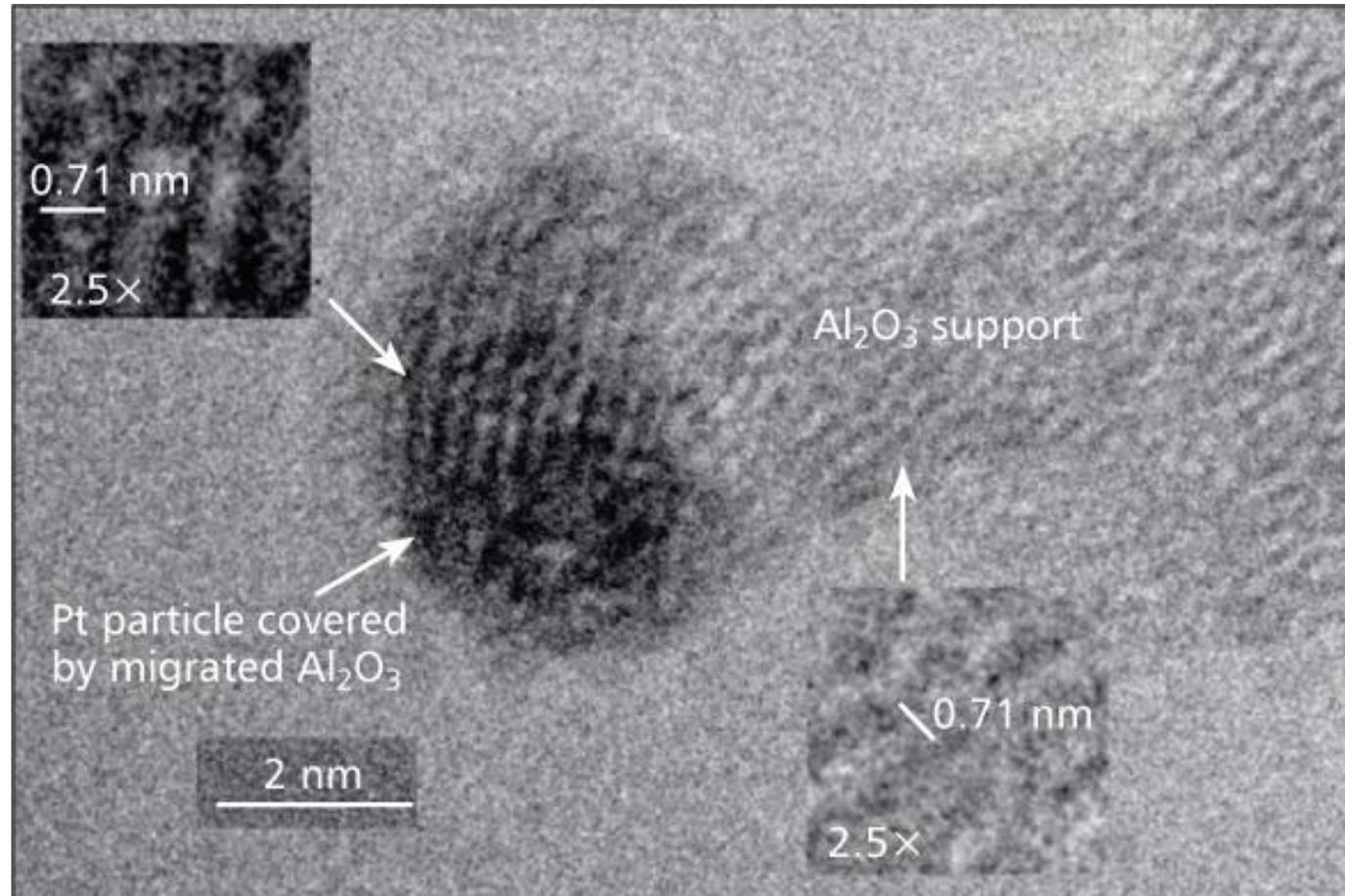
LECHO FIJO



# 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que ha sido deshidratado de manera controlada logrando perder moléculas de agua dentro de su estructura cristalina, formando una red tridimensional

## Estructura Cristalina

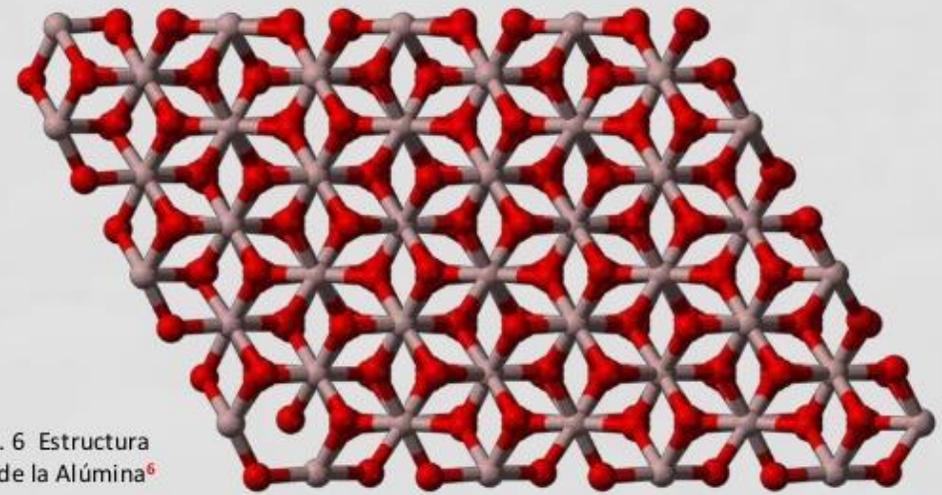
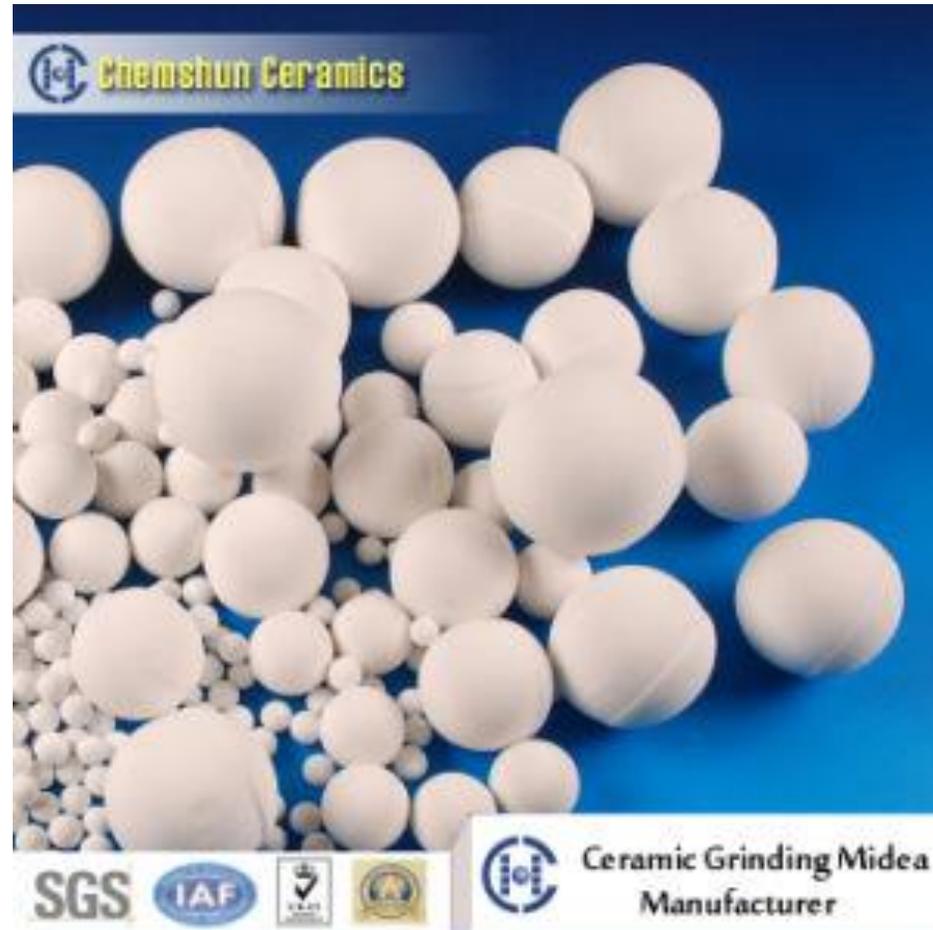


Fig. 6 Estructura Cristalina de la Alúmina<sup>6</sup>

# REFORMADO - CATALIZADOR DE ALÚMINA Y Pt



REFORMADO -  
CATALIZADOR DE  
ALÚMINA Y Pt



# MATRIZ DE ALUMINA

## Propiedades<sup>7</sup>

Alúmina (99.8% de pureza)

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

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

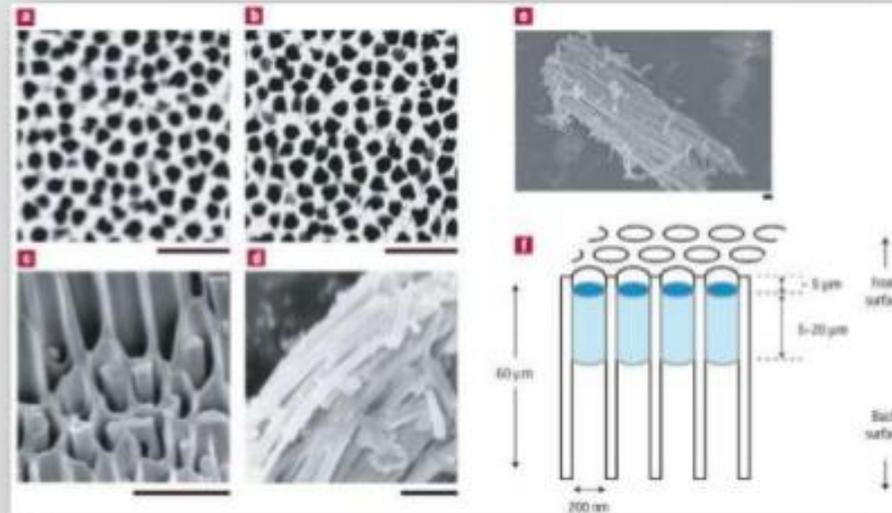


Fig. 7 Imagen (SEM),  
tomada de  
Nature Materials<sup>8</sup>

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



# 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% Cl<sub>2</sub> se utiliza para lograr la función ácida del catalizador, con adición constante de CCl<sub>4</sub>. El Pt en presencia de H<sub>2</sub> 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, H<sub>2</sub>O, necesita Hidrotratamiento previo y a las temperaturas de operación, la formación de ClH debido a la presencia de H<sub>2</sub>, lo que generaron la necesidad de desarrollar otra vía catalítica

# PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON ZEOLITAS

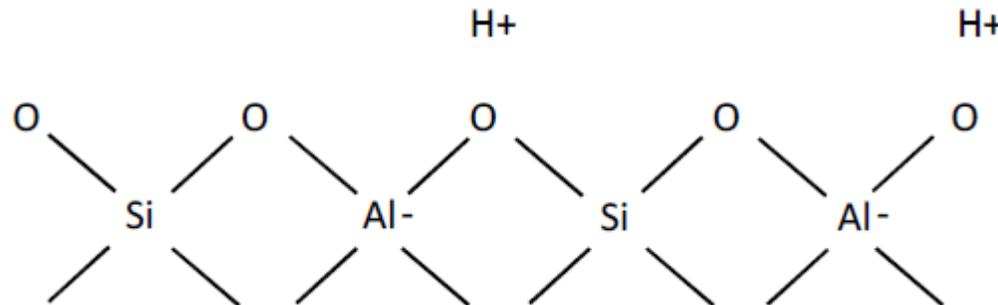
Utiliza un catalizador Pt adsorbido en la matriz de la Zeolita, quien presenta la función ácida

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

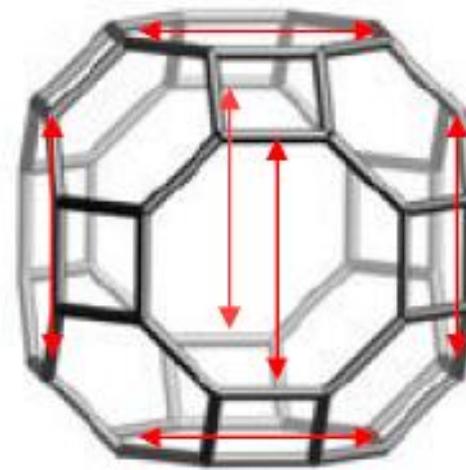
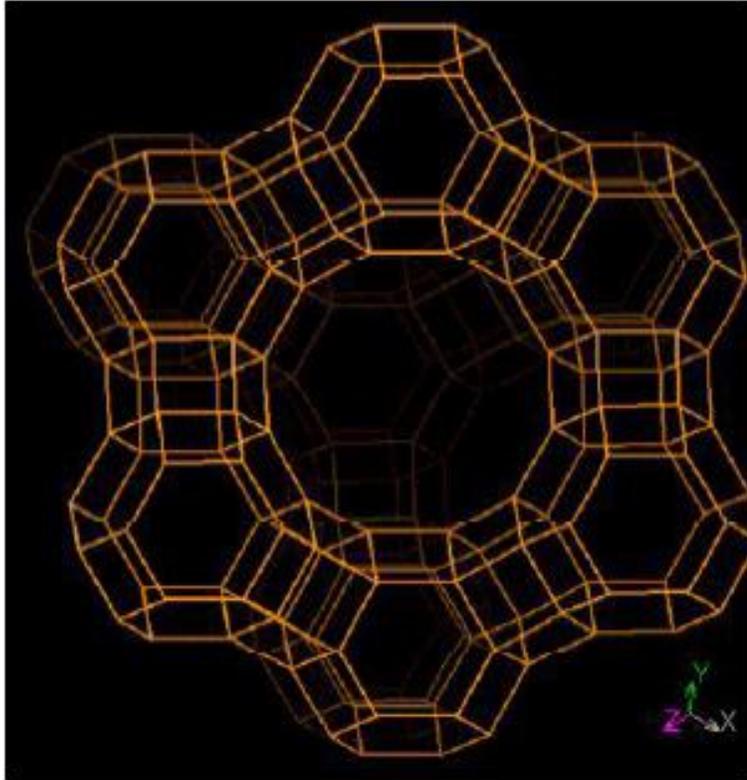
Al presentar baja actividad el catalizador, necesita ser operada a 250°C y las reacciones secundarias, son ahora necesarias controlar con mayor atención

# 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<sup>+4</sup> por Al<sup>+3</sup> 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

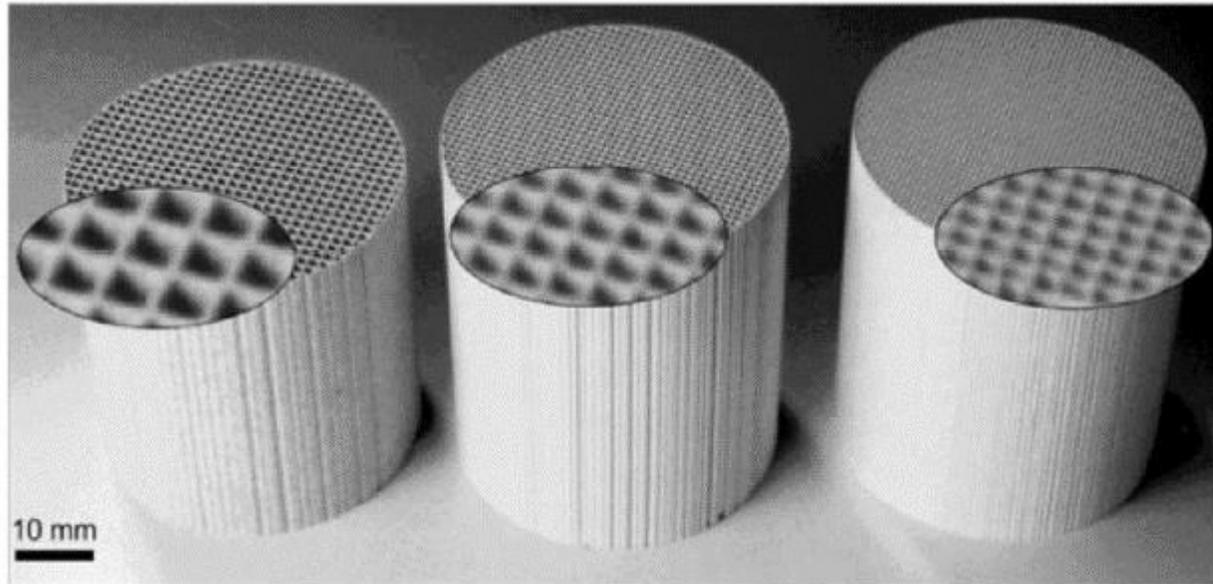


# MATRIZ DE ZEOLITAS



**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 <sup>-1</sup> )	1–2	1–2
H <sub>2</sub> /HC (mol/mol)	0.1–2	2–4
Product RON	83–84	78–80

Rendimiento de Isomerado

Component	Yield (wt %)
C <sub>3</sub>	0.348
iC <sub>4</sub>	0.619
nC <sub>4</sub>	1.770
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	97.261

# PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON Pt/ZEOLITA

