

# **CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

## **MÓDULO 8 – OPERACIONES DE SEPARACIÓN Y REACCIÓN**

### **REFORMADO E ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA**

**ING. JORGE NOZICA** – [jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar](mailto:jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar)

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

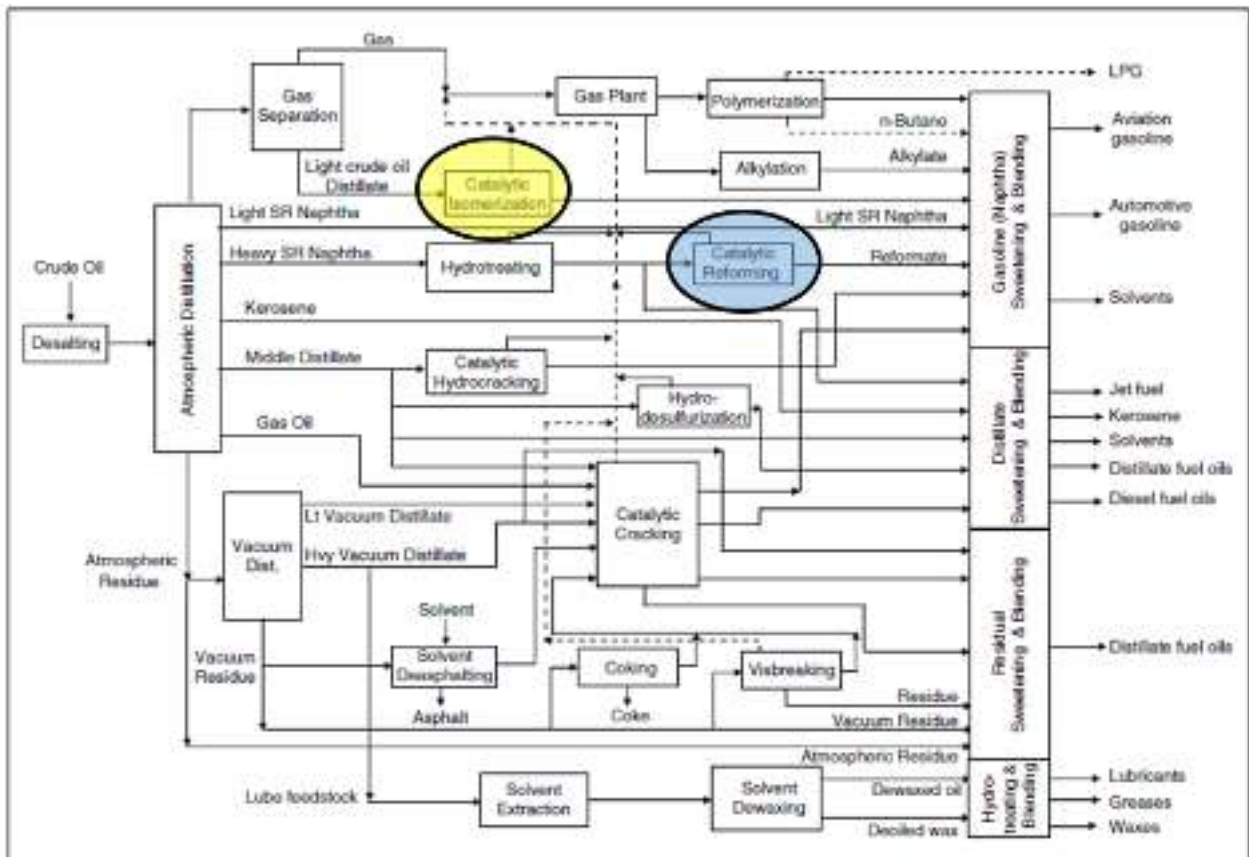
CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

1-INTRODUCCIÓN

Proceso de transformación de hidrocarburos de C7-C10 con bajo nº de octano en aromáticos e isoparafinas de alto octanaje.

Altamente endotérmica, con gran consumo de energía

El proceso se 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)



La corriente de Nafta directa de la Columna de Destilación Atmoférfica, es hidrotatada y separada en nafta liviana y nafta pesada. La corriente de Heavy naphtha, 90°C de IBP y 190°C de EBP, es usada como alimentación.

Fracciones más livianas, tienden a hidrocrackear en el reformador. Hexano y similares (C6), tienden a formar benceno, que no es deseado como combustible.

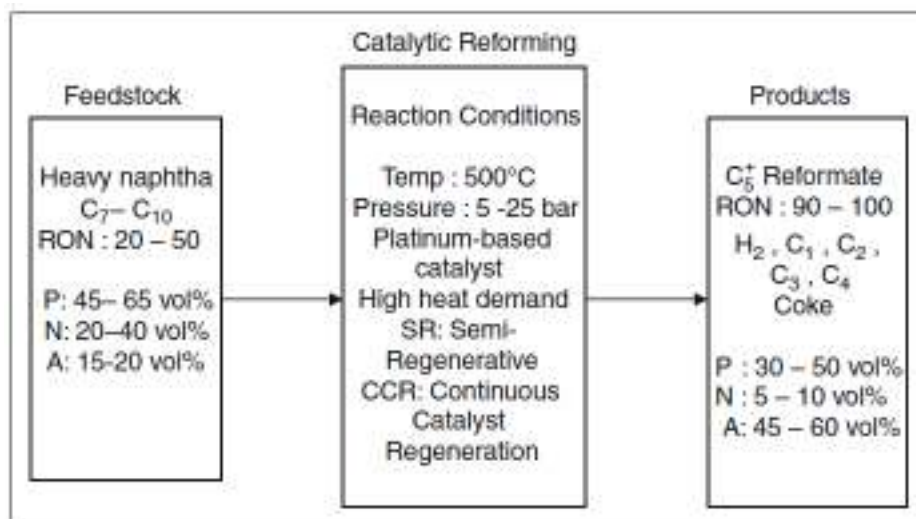
**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**



© Photo: Courtesy of British Petroleum p.l.c.

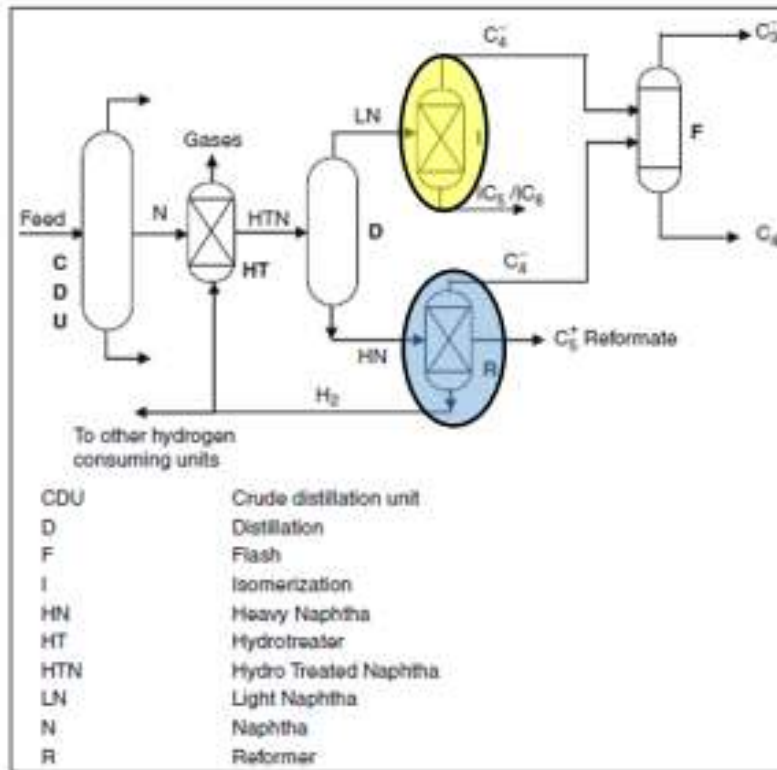
Catalytic reforming unit in British Petroleum's Kwinana Refinery, Australia.

**2 - ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS**

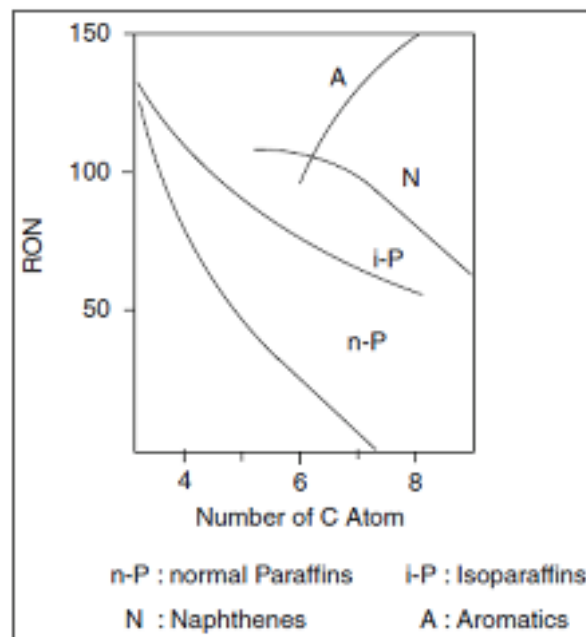


**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

**3 - ROL DE REFORMING E ISOMERIZACION**



**VARIACIÓN DEL N° DE OCTANO**

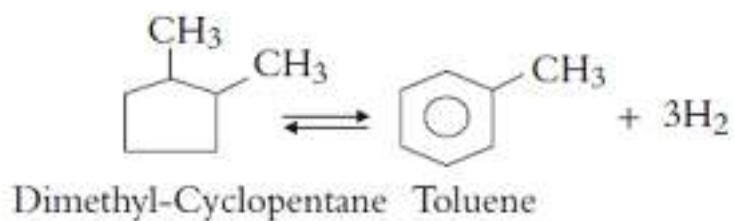
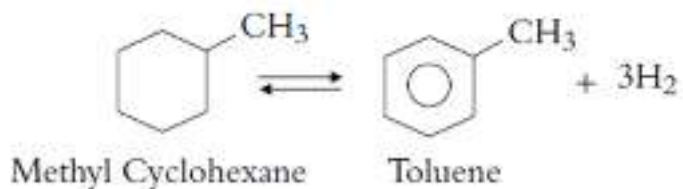


**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

**4 - REACCIONES QUIMICAS**

**4.1-DESHIDROGENACIÓN DE CICLOALCANOS O NAFTENOS**

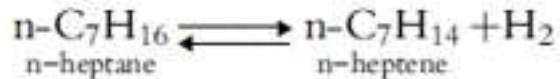
Producen aromáticos



**ENDOTÉRMICAS**

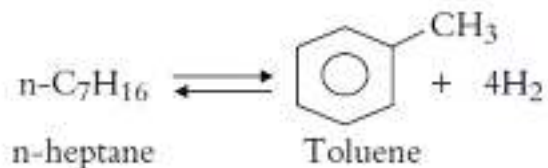
**4.2-DESHIDROGENACIÓN DE n-ALCANOS O n-PARAFINAS**

Producen n-alquenos o n-olefinas



**ENDOTÉRMICAS**

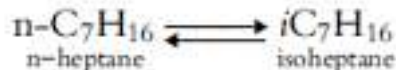
**4.3-DEHIDROCICLACIÓN**



**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

**4.4-ISOMERIZACIÓN**

Incrementa N° Octano



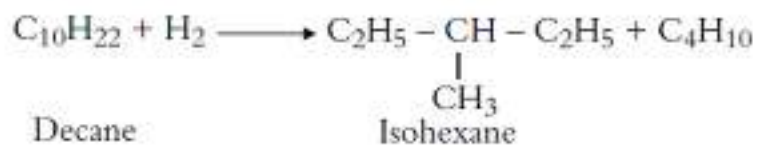
MEDIANAMENTE EXOTÉRMICAS

**4.5-HIDROCRACKING**

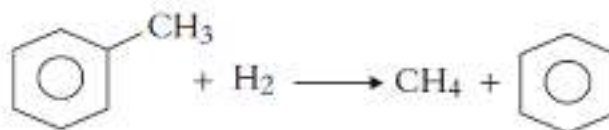
Mayor fuente de H<sub>2</sub> C<sub>4</sub> (C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>)

Consumo H<sub>2</sub>

Disminuye reactante  
reformado



Hydrocracking of aromatics



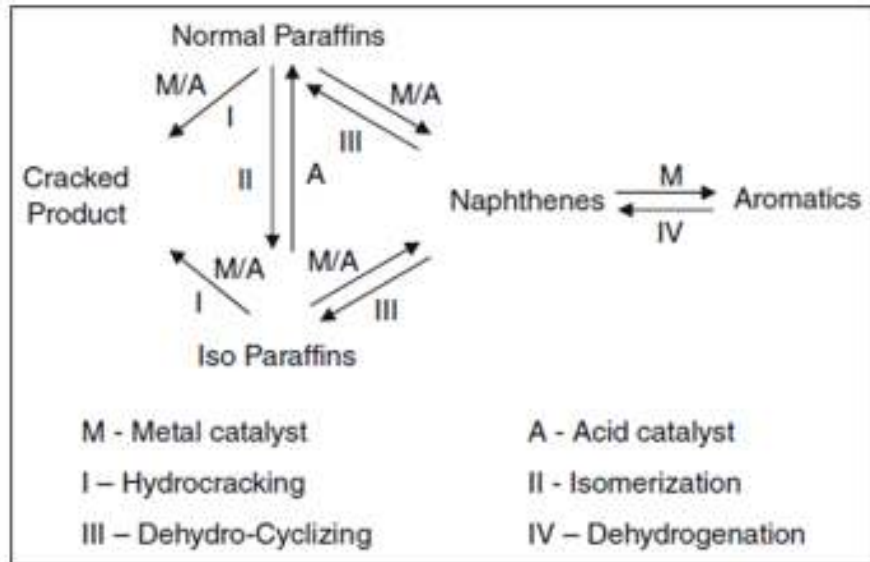
ALTAMENTE EXOTÉRMICAS

**4.6-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<sub>2</sub>
- Se opera reactor en presiones bajas, 5-25 atm, no muy baja para evitar deposición de coke ni muy alta para favorecer el hidrocracking.

**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

**5 - RED DE REACCIONES INTERVINIENTES**



**6 - 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

CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

7 - CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE REFORMADO

Reaction type	Reactive rate	Heat effect	Reaction equilibrium	Pressure effect	Temperature effect	H <sub>2</sub> production	RVP*	Product density	Yield	Octane
Naphthene dehydrogenation	Very rapid	Very endo	Yes	-	+	Produce	-	+	-	+
Naphthene dehydrosomerization	Rapid	Very endo	Yes	-	+	Produce	-	+	-	+
Paraffin isomerization	Rapid	Slight exo	Yes	None	Slight	No	+	Slight -	Slight +	+
Paraffin dehydrocyclization	Slow	Very endo	No	-	+	Produce	-	+	-	+
Hydrocracking	Very slow	exo	No	++	++	Consume	+	-	-	+

\*RVP is Reid vapour pressure.

AVANCE DE REACCIONES

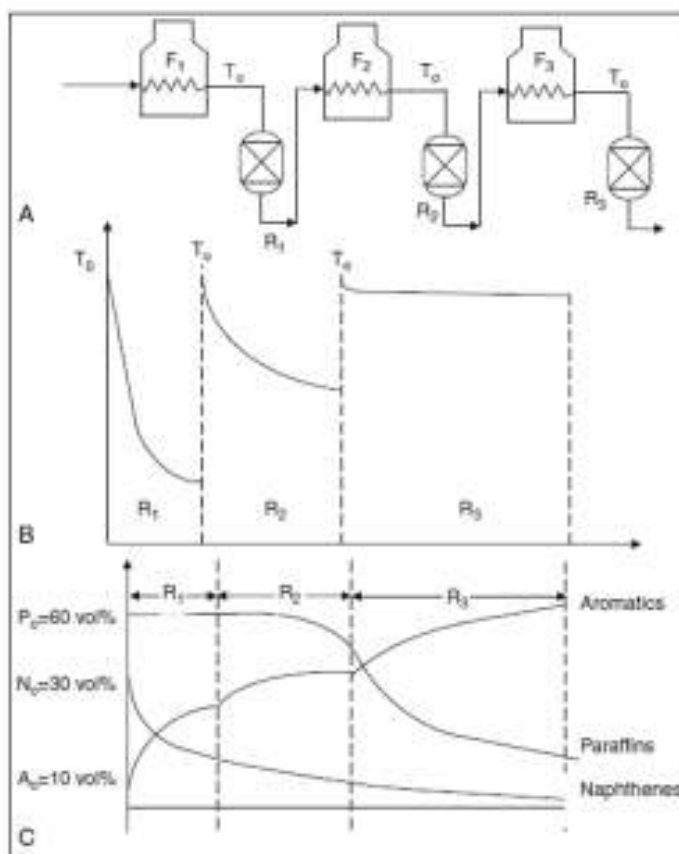
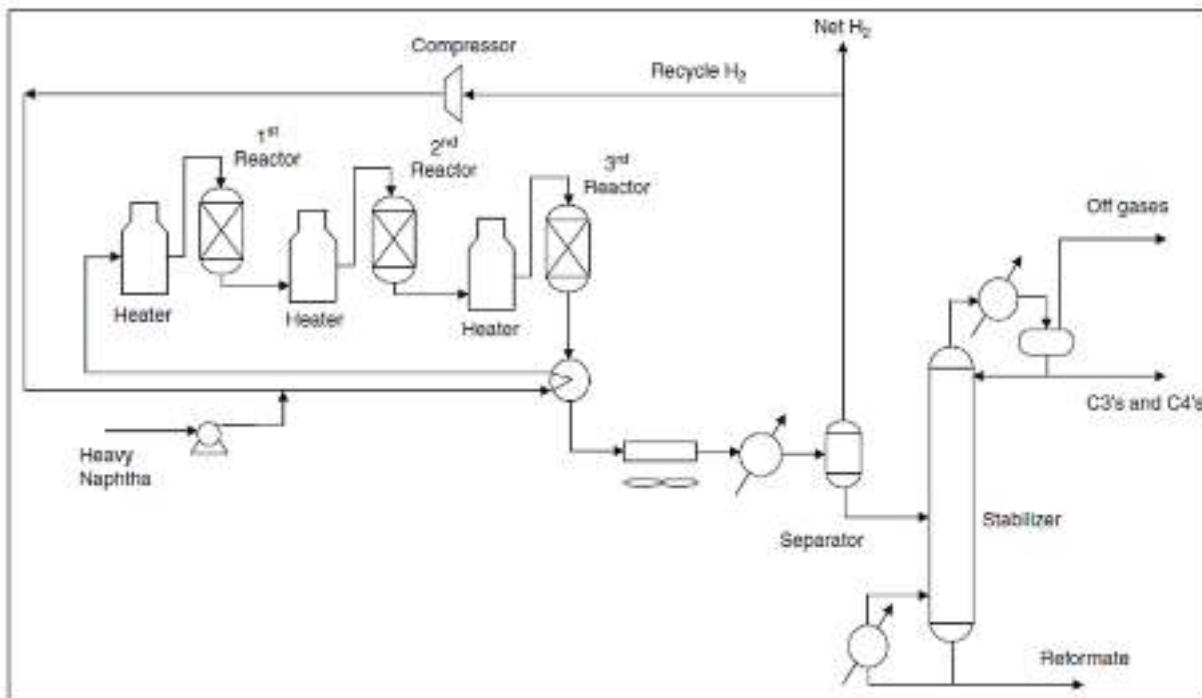


Figure 5.6 (A) Furnace and reactor layout for fixed bed reformer (B) Variation of temperature in the reactors. (C) Variation in effluent composition; P<sub>0</sub>, initial Paraffins; N<sub>0</sub>, initial Naphthenes and A<sub>0</sub>, initial Aromatics (Martino, 2001)

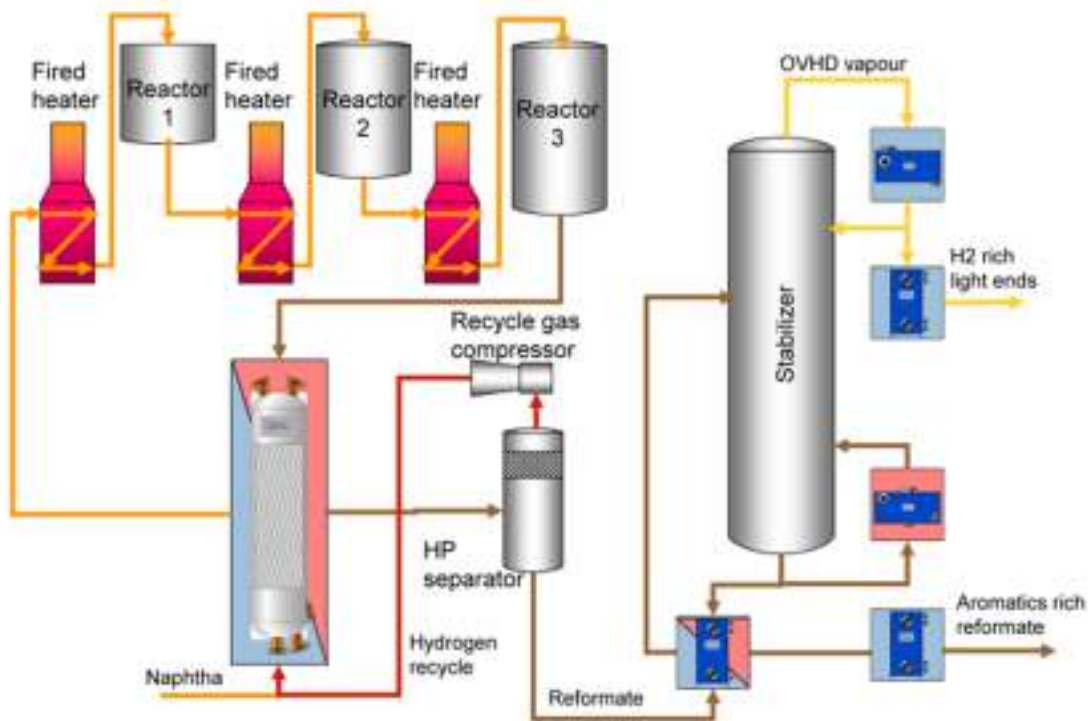


CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERIA DE PETRÓLEO

8 - PROCESO SEMI REGENERATIVO – LECHO FIJO

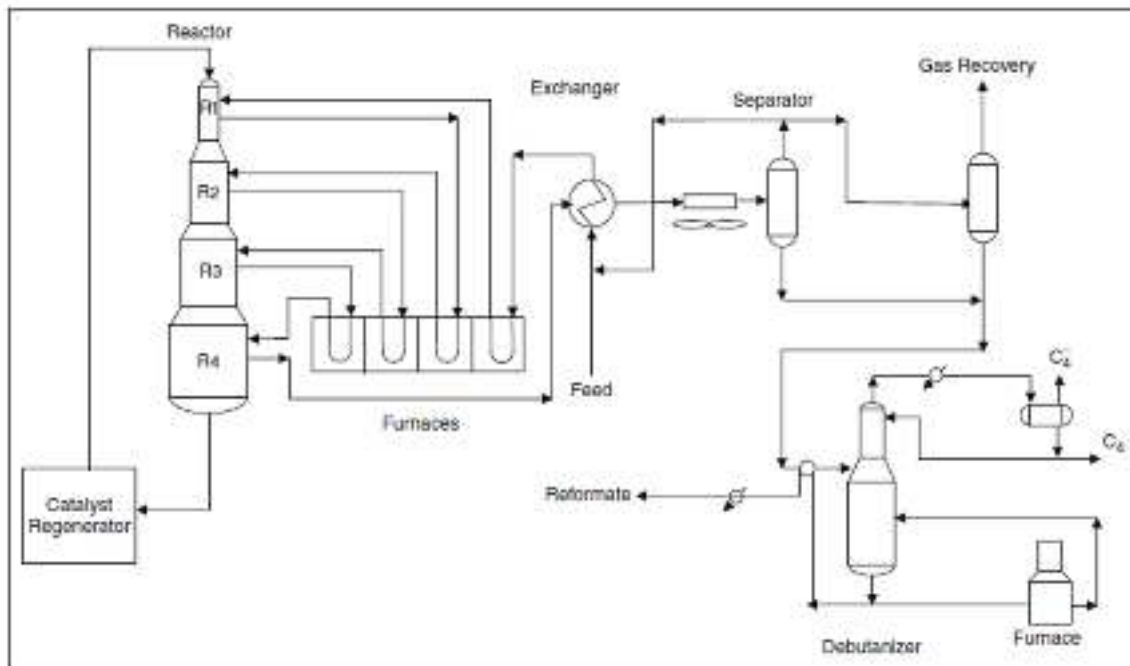


Catalytic Reforming

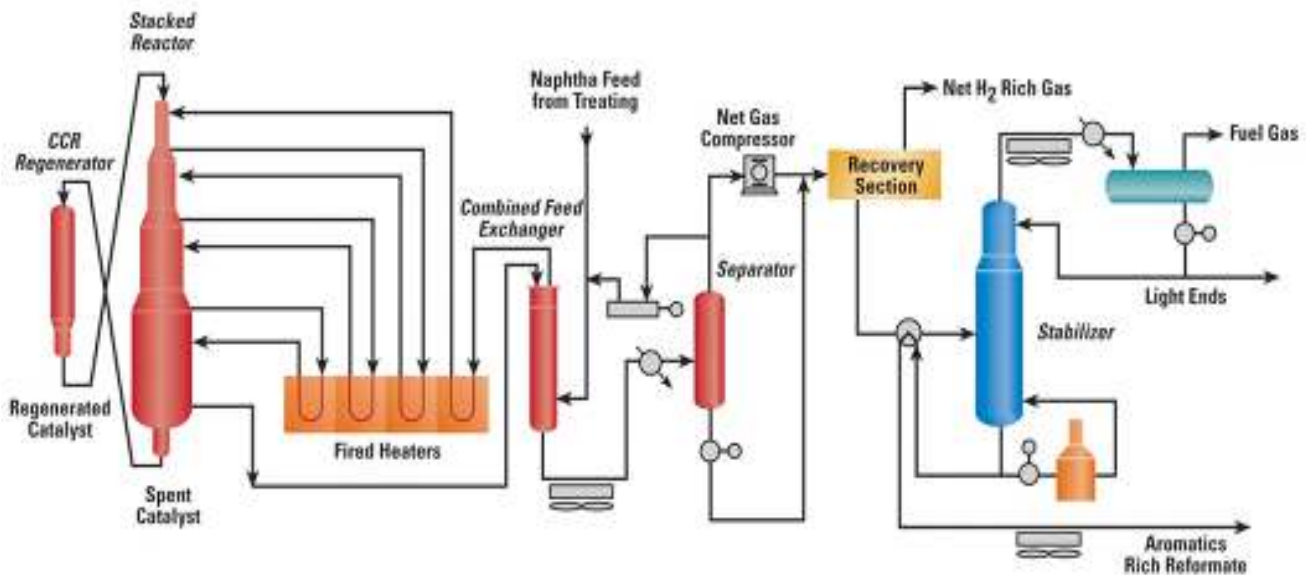


CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

CCR – CONTINUOS CATALYST REGENERATION -UOP



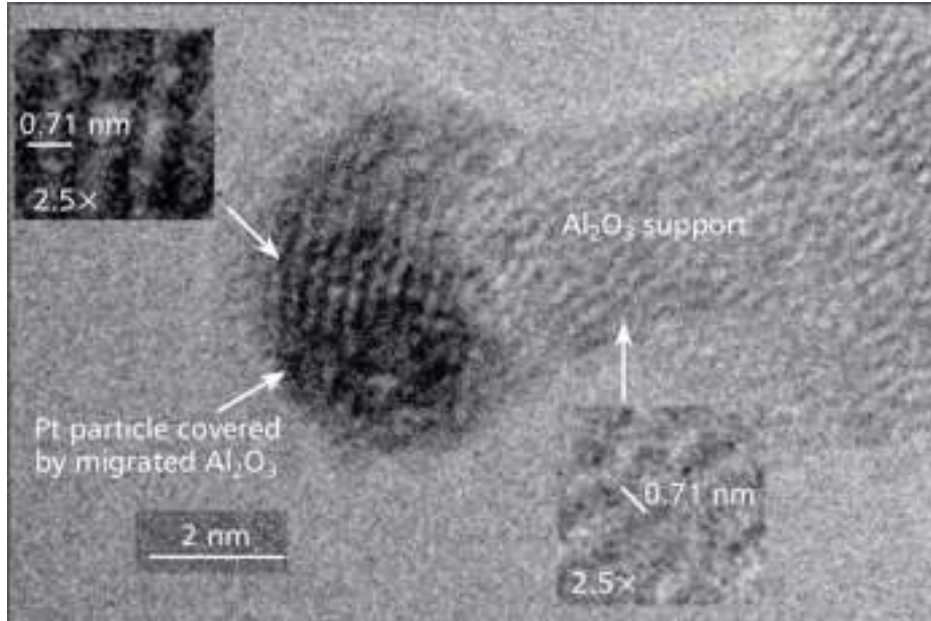
LECHO MÓVIL



**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

**9 – CATALIZADOR DE REFORMADO –**

**9.1 CATALIZADOR DE ALÚMINA Y Pt**



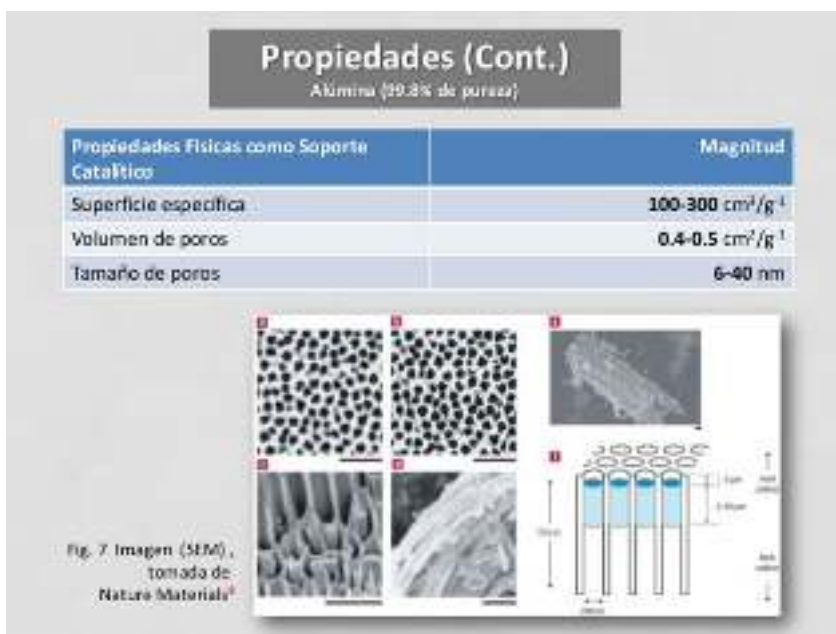
La Alúmina activada es un tipo de óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que ha sido deshidratado de manera controlada logrando perder moléculas de agua dentro de su estructura cristalina, formando una red tridimensional





## 9.2 MATRIZ DE ALUMINA

<b>Propiedades<sup>7</sup></b> 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



## 10 - CONDICIONES DE OPERACIÓN

Table 5.2 Typical operating conditions of three reforming processes (Martino, 2003)

	Catalyst	P (bar)	H <sub>2</sub> /HC (mol/mol)	Space velocity (h <sup>-1</sup> )	RON
Semi-generative fixed bed	Monometallic	>25	>25	1-2	90-92
	Bimetallic	12-20	4-6	2-2.5	81-98
Cyclic bed	Bimetallic	15-20	4	2	96-98
Continuous moving bed	Bimetallic	3-10	2	2-3	100-102 >104 for aromatic production

### Procesos Patentados

Licenciatarios	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

## II - ISOMERIZACIÓN CATALÍTICA

### 1- INTRODUCCIÓN

Proceso en 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.

### 2 - 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.

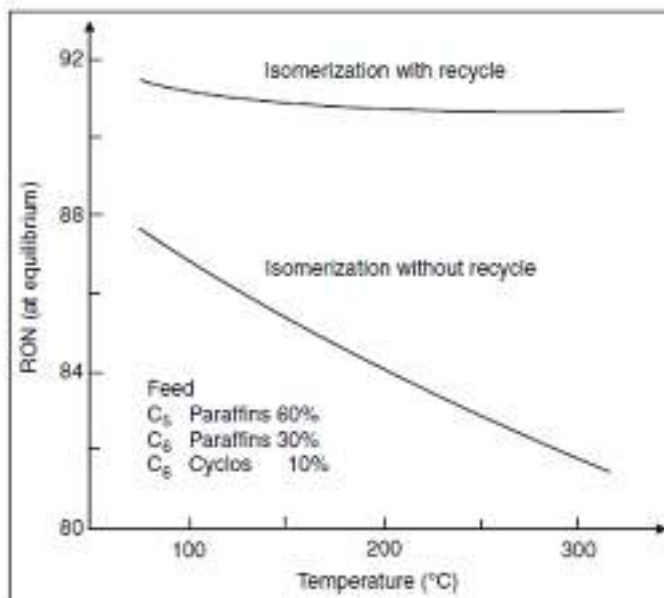
Las mejores conversiones se logran trabajando a bajas temperaturas, 130°C y a altas relaciones de reciclo de parafinas

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

### 3 - 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

#### 4 - EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y RECICLO



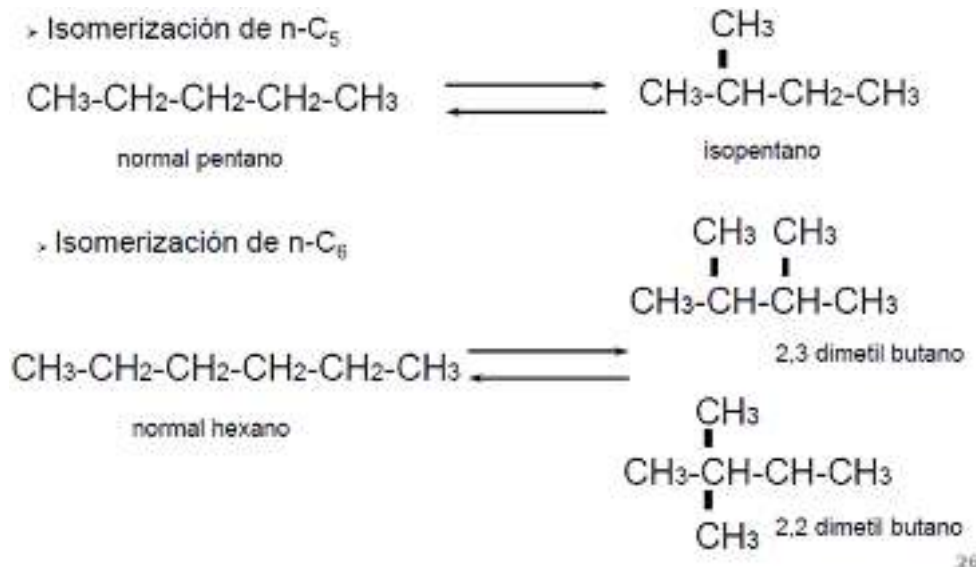
#### 5 - REACCIONES QUÍMICAS DE ISOMERIZACIÓN

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

## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO



### 6 - 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.

#### 6.1 PROCESO DE ISOMERIZACIÓN ESTÁNDAR

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

#### 6.2 PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON ZEOLITAS

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

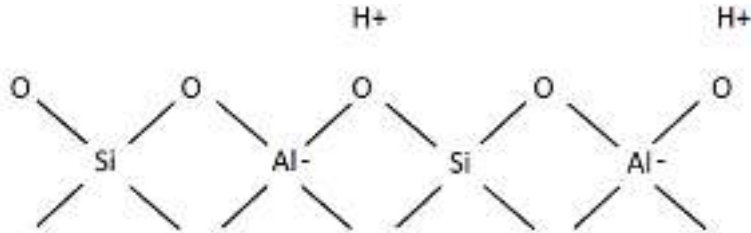
El catalizador resiste impurezas y no necesita pre tratamiento la alimentación



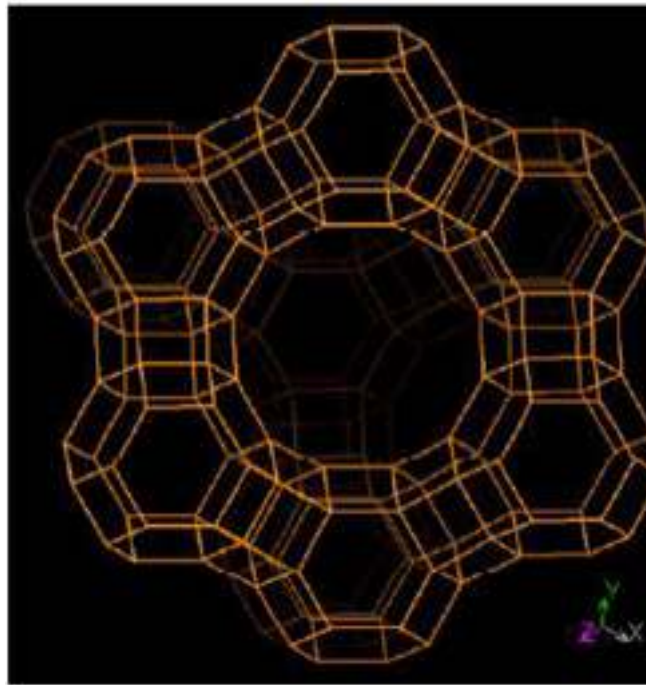
## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

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

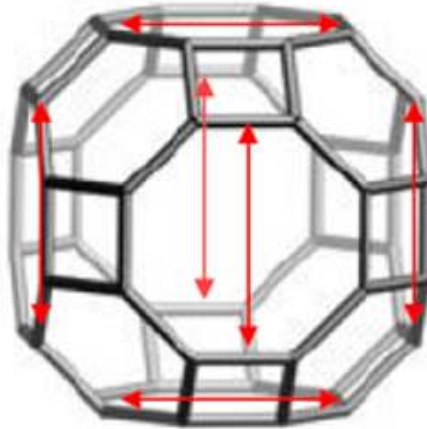
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, formado por tetraedros de Si-O en los cuales se reemplazan átomos de Si+4 por Al+3 y esta sustitución provoca una carga formal en cada tetraedro de -1 que se balancea con un protón o un metal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



### MATRIZ DE ZEOLITAS



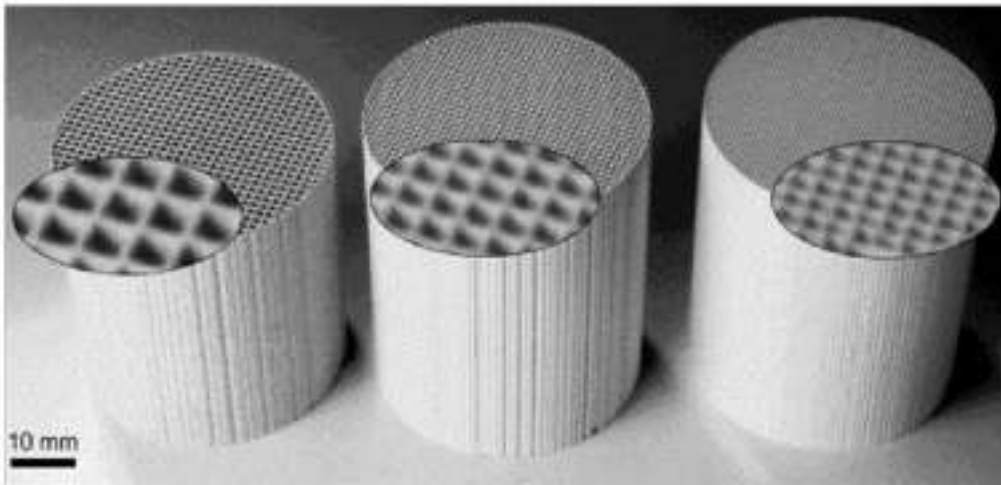
Animación digital de la estructura del cristal de zeolitas en 3 dimensiones



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

Imagen de cavidades de la estructura cristalina

## 7 - CATALIZADORES DE ZEOLITAS



Tipos de poros en estructura del catalizador



Tipos de estructura del catalizador

## 8 - CINÉTICA Y CATALISIS

### 8.1 Condiciones de operación de vías catalíticas

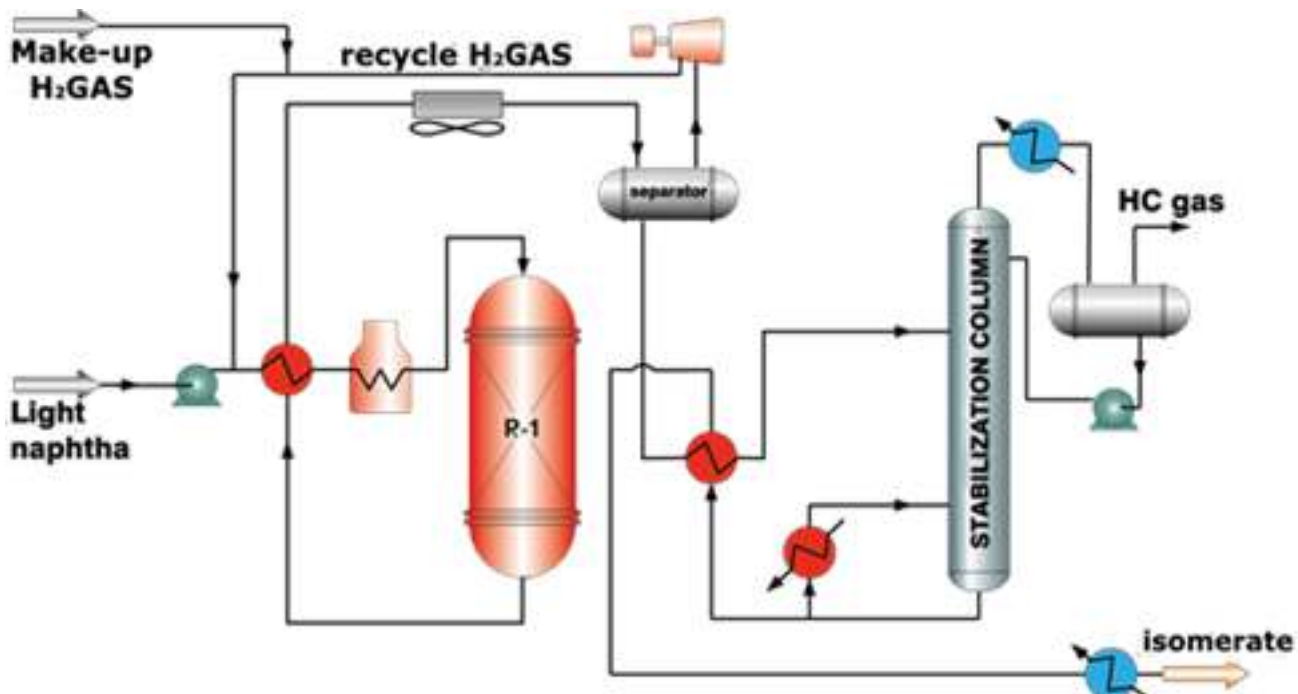
Operating condition	Pt/Chlorine	
	Alumina catalyst	Pt/Zeolite catalyst
Temperature (°C)	120–180	250–270
Pressure (bar)	20–30	15–30
Space velocity (h <sup>-1</sup> )	1–2	1–2
H <sub>2</sub> /HC (mol/mol)	0.1–2	2–4
Product RON	83–84	78–80

### 8.2 Rendimiento de Isomerado

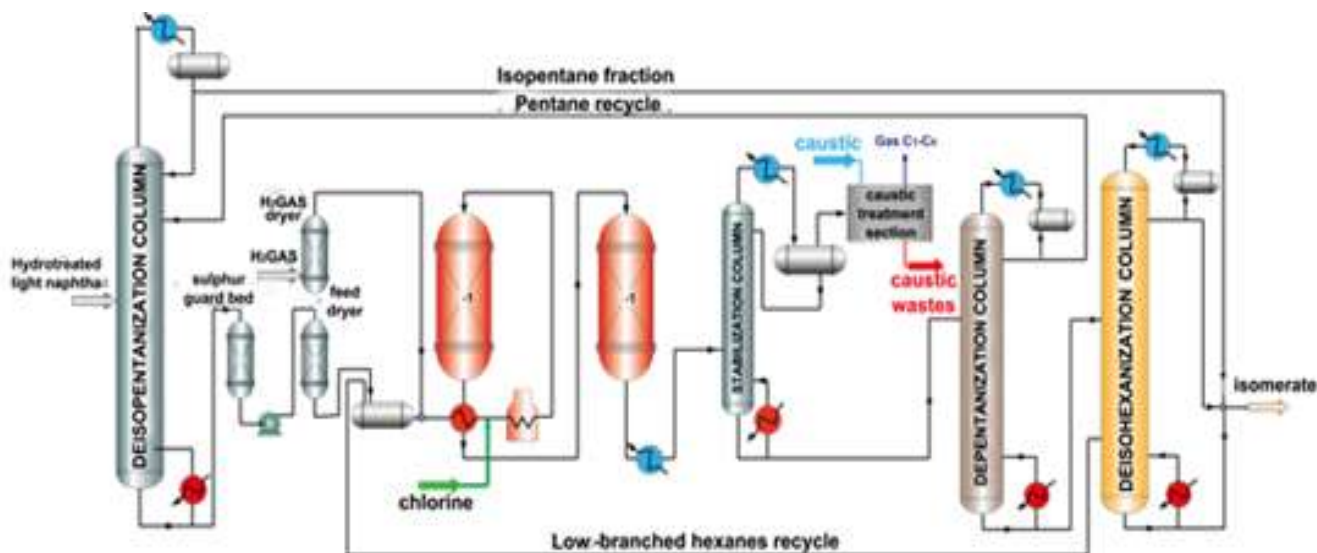
Component	Yield (wt %)
C <sub>3</sub>	0.348
iC <sub>4</sub>	0.619
nC <sub>4</sub>	1.770
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	97.261

CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

9 - PROCESO DE ISOMERIZACIÓN CON ZEOLITA



10 - ISOMERADO CON CATALIZADOR Pt/ALUMINA CLORADA



---

**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

---

**10.1 PROCESO PENEX – Pt/Alúmina Clorada**

Mientras que en el primer reactor se favorece la cinética de las reacciones operando a mayor temperatura, en el segundo se favorece el equilibrio termodinámico de las mismas mediante su operación a menor temperatura.

El efluente del segundo reactor es enviado a una torre Estabilizadora para despojar los compuestos livianos de la nafta isomerada.

Por el fondo de la torre Estabilizadora se obtiene el Isomerado Total, producto de calidad media ya que en los compuestos de la corriente se encuentra el normal pentano que no reaccionó en los reactores de Penex.

Como la unidad está provista de la torre Deisopentanizadora (DIP), el normal pentano que no ha reaccionado se vuelve hacia los reactores mezclándose con la carga proveniente de HTN, confiriéndole un mayor rendimiento en Isomerado Liviano.

Por otro lado en la DIP se separa el Isomerado Pesado del Isomerado Liviano, siendo este último un producto muy valioso para las preparaciones de Naftas.

Antes del ingreso a los Reactores, se inyecta Percloroetileno con la corriente de carga, que hace de activador manteniendo los sitios ácidos del catalizador y favoreciendo las reacciones de isomerado.



# **CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

## **MÓDULO 9 – OPERACIONES DE SEPARACIÓN Y REACCIÓN**

### **CRAKING CATALÍTICO**

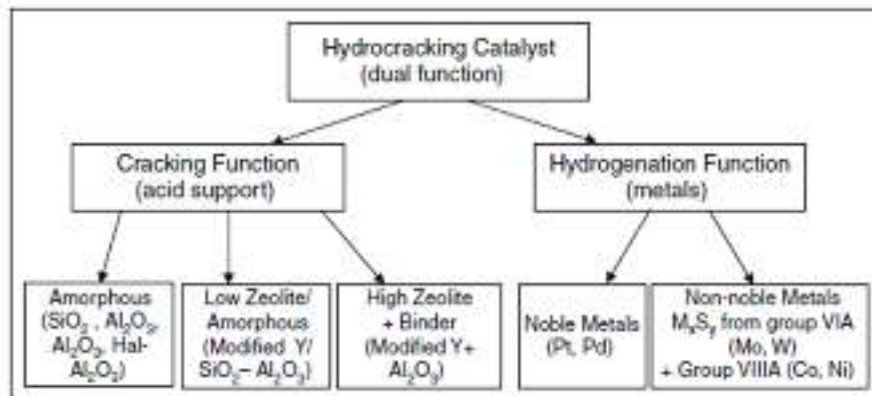
**ING. JORGE NOZICA – [jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar](mailto:jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar)**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

## 1-INTRODUCCIÓN

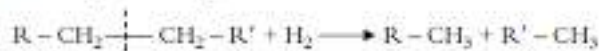
### 1.1 HIDROCRACKING CATALÍTICO

- Hidrocracking – Catalizador Dual
- Produce alcanos de menor PM

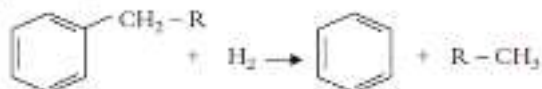


### 1.2 QUIMICA DEL HIDROCRACKING

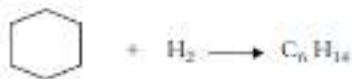
#### 1. Alkane hydrocracking



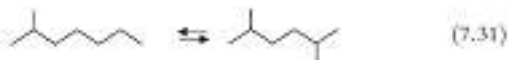
#### 2. Hydrodealkylation



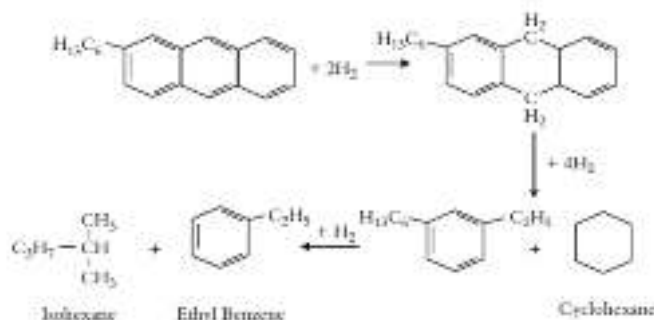
#### 3. Ring opening



#### 4. Hydroisomerization



#### 5. Polynuclear aromatics hydrocracking



## 2 CRAKING CATALÍTICO

### Reacciones:

- Las reacciones fundamentales son de cracking o ruptura molecular.
- La reacción se produce muy rápidamente en una tubería vertical denominada "Riser".
- El cracking catalítico es más controlable que el térmico.
- La separación rápida de producto y catalizador en ciclones después del Riser evita fenómenos de "overcracking".
- El catalizador circula en forma continua entre el reactor-riser donde ocurre la reacción y el regenerador donde el catalizador es reactivado al quemarse el coque depositado en la superficie.
- Además el catalizadores el vehículo que transporta el calor desde el regenerador al reactor.
- Las reacciones son más rápidas y selectivas que en el cracking térmico.



SB: Sitios Bronsted (dadores de H+)

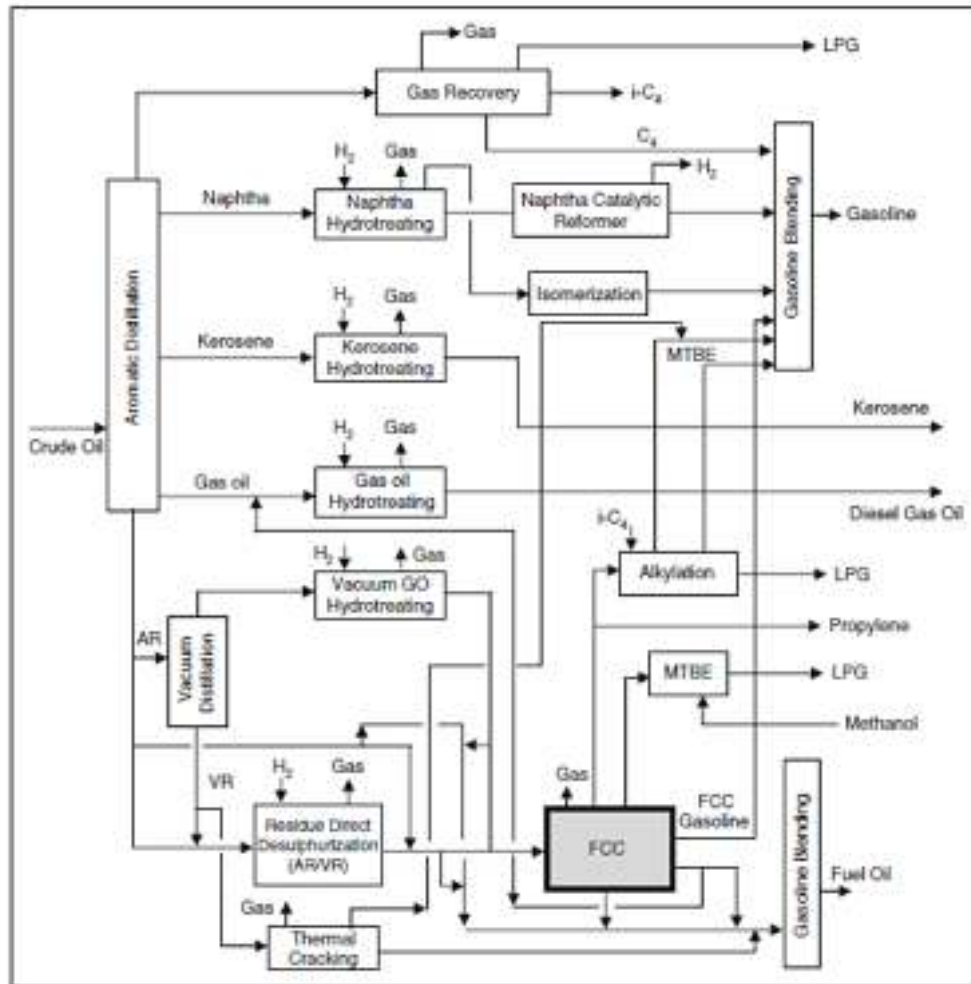
SL: Sitios Lewis (Sustraen H-)

### 2.1 FCC - FLUID CATALITIC CRAKING

- Proceso de transformación catalítica, de regeneración continua.
- Utilizado para mejorar corrientes de productos pesados de bajo valor como el VGO.
- Principalmente se produce gasolina y olefinas C3/C4, utilizadas luego en alquilación (mejoradores de RON)
- Gran desarrollo en catalizadores y diseño de reactores, han mejorado el producto para utilizar alimentaciones de residuo o para uso petroquímico







### 3 ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS

- Se utiliza principalmente gasoil de 316-516 °C (600-1050°F)
- Es una mezcla de P,N y Ar.
- La alimentación HIDROTRATADA, presenta dos limitantes:
  - Compuestos de residuo de Carbón Conradson (CCR)
  - Metales contaminantes
  - CCR: Los depósitos de coke formados superan capacidad de regeneración del catalizador
- Organometales: desactivan y envenenan catalizador
- Nitrógeno: desactiva sitios ácidos, pero soportan 0.2%wt

### 3.1 PROPIEDADES DE CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN

	Desulphurised vacuum gas oil	Atmospheric residue
Specific gravity (15/4 °C)	0.896	0.889
API	26.3	27.5
Gas oil fraction (GO), wt% (boiling point < 343 °C)	7	4
VGO fraction (VGO), wt% (boiling point 343–538 °C)	88.5	52.5
Vacuum residue fraction (VR), wt% (boiling point > 538 °C)	4.5	43.5
Conradson Carbon Residue (CCR), wt%	0.2	4.2
Sulphur, wt%	0.4	0.11
Nitrogen, wt%	0.064	0.19
Nickel (Ni), wppm	0.26	17
Vanadium (V), wppm	0.15	0.5

### 3.2 PROPIEDADES DE CORRIENTES DE PRODUCTO

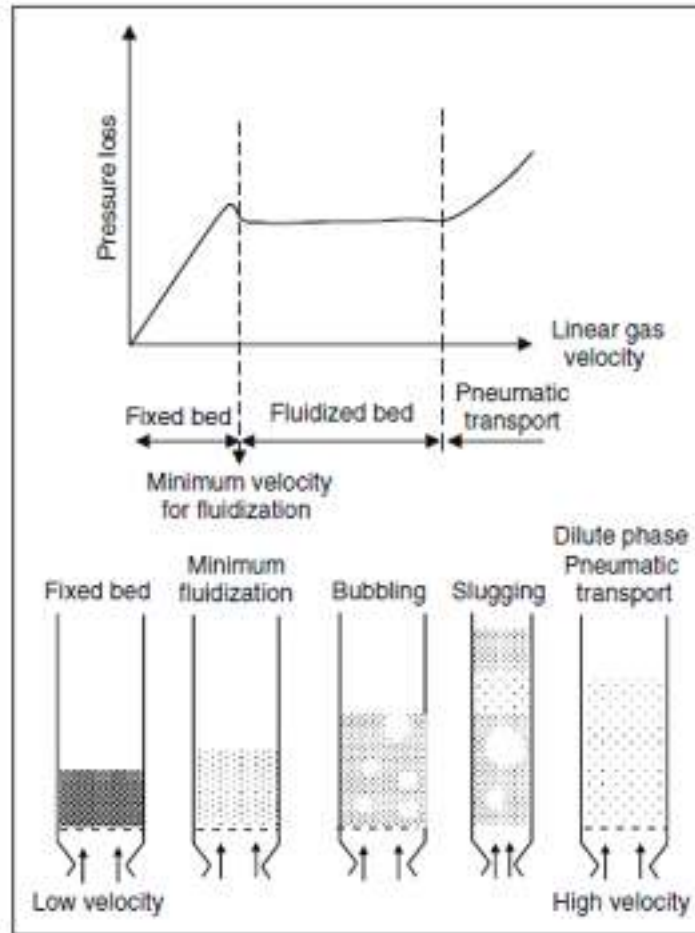
Products	Characteristics	Yield (wt%)
Dry gas + H <sub>2</sub> S (C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S must be removed	3–5
LPG: C <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> <sup>i</sup> , C <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> <sup>i</sup>	Petrochemical feedstock	8–20
Gasoline	Main product, good octane number	35–60
Light cycle oil (LCO)	Rich in aromatics, high sulphur content, diluent for fuel	12–20
Heavy cycle oil (HCO) + slurry	Very rich in aromatics, slurry of solids, (mainly catalyst coke)	10–15
Coke	Consumed in regenerator	3–5

## 4 FLUIDIZACIÓN

La **fluidización** es un proceso por el cual una corriente ascendente de fluido (líquido, gas o ambos) es utilizada para suspender partículas sólidas. Desde un punto de vista macroscópico, la fase sólida (o fase dispersa) se comporta como un fluido, de ahí el origen del término fluidización. Al conjunto de partículas fluidificadas se le denomina también lecho fluidificado.

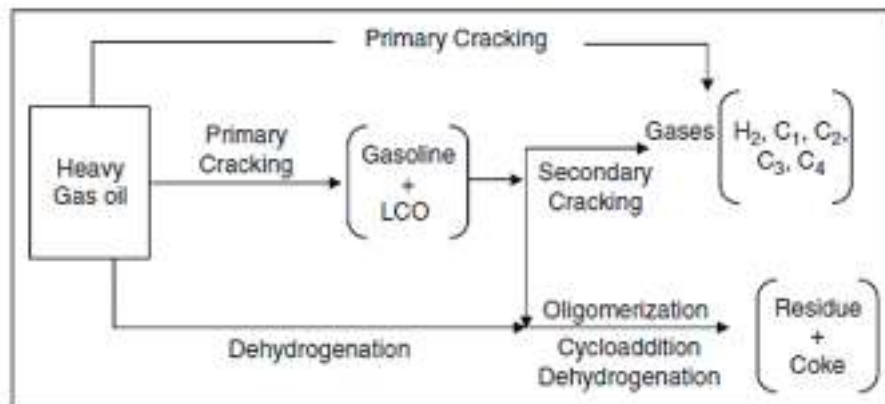
En un lecho de partículas con flujo ascendente, la circulación de un gas o un líquido a baja velocidad, no produce movimiento de las partículas. El fluido circula por los huecos del lecho reduciendo su presión, lo que se conoce como pérdida de carga. Si se aumenta progresivamente la velocidad del fluido en un lecho estacionario de sólidos, aumenta la caída de presión y el rozamiento sobre las partículas individuales. Se alcanza un punto en el que las partículas no permanecen por más tiempo estacionarias, sino que comienzan a moverse y quedan suspendidas en el fluido, es decir, “fluidizan” por la acción del líquido o el gas.

#### 4.1 TIPOS DE COMPORTAMIENTO DE LECHOS



#### 5 QUIMICA DEL FCC

##### 5.1 ESQUEMA DE REACCIONES INVOLUCRADAS

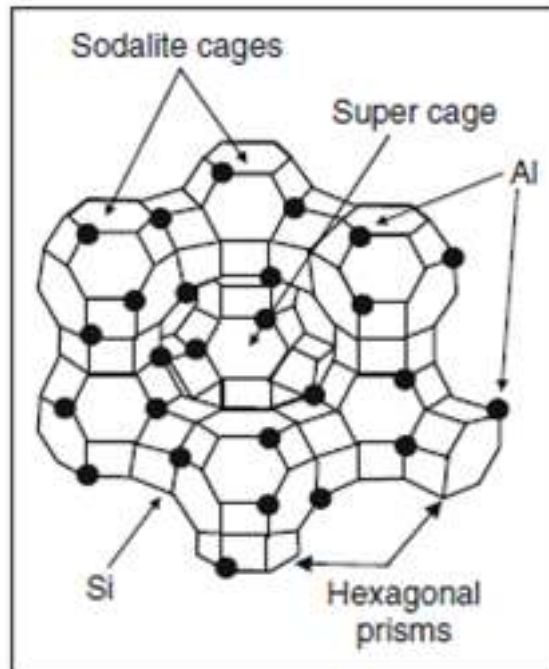


LCO (Ligth Ciclyc Oil)

## 6 CATÁLISIS

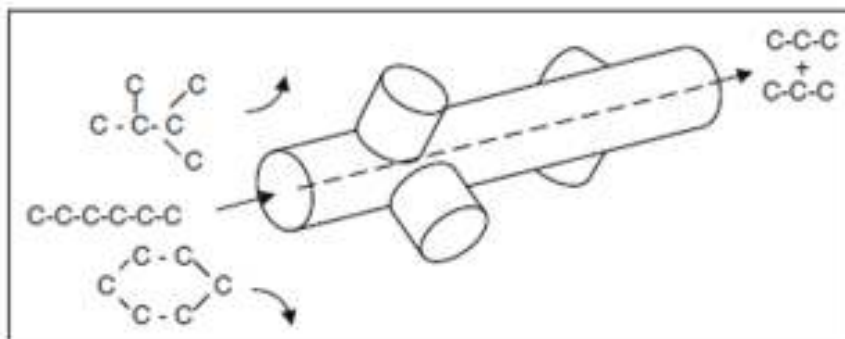
### 6.1 CATALIZADORES PROMOTORES DE CRAKING

- Zeolita Tipo Y Faujasite
- Utilizada en polvo 75 micrones
- 800 m<sup>2</sup>/g
- Estructura cristalina de aluminio silicatos en matriz
- Mesoporos y [microporos](#)



### 6.2 CATALIZADORES PROMOTORES DE GASOLINA

- Zeolita tipo ZSM-5
- Se agrega al 5%
- Mejora rendimiento en RON
- Canales zigzag (ver video)
- Al incorporarse mezcladas, aumentan conversión C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>

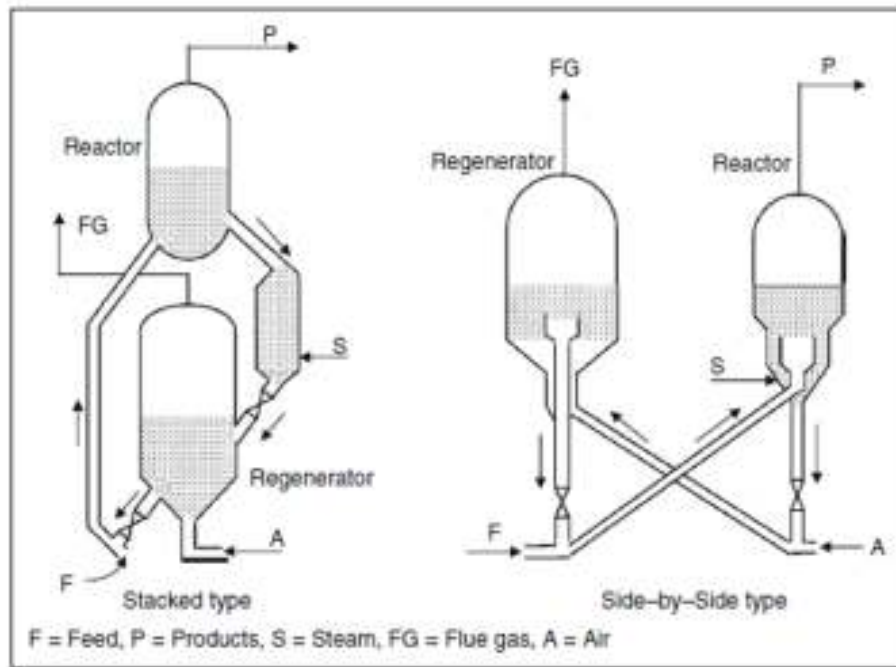


### 6.3 CATÁLISIS-MATRICES

- a) AGLUTINANTE: Incorporado solamente para dar soporte a una red estructural más grande.
- b) RELLENO ESTRUCTURAL: Incorporado para dar estructura, se usan arcillas del tipo caolín, forma el esqueleto.
- c) METALES: Se incorpora para contribuir a la oxidación completa del CO a CO<sub>2</sub> en el regenerador. Se adiciona una pequeña cantidad para fijar el SO<sub>x</sub> contaminante sobre el catalizador, no contaminando sitios activos y luego regenerado como SH<sub>2</sub>

## 7 PROCESO DE FCC

### 7.1 CONFIGURACIONES DE REACCIÓN



### 7.2 DESCRIPCIÓN DE FCC

Vapor y VGO se calientan 316-427° C (600-800°F) y se envían al fondo del tubo de ingreso al reactor. Esta es la zona de reacción endotérmica y se llama RAISER, aquí se produce la fluidización.

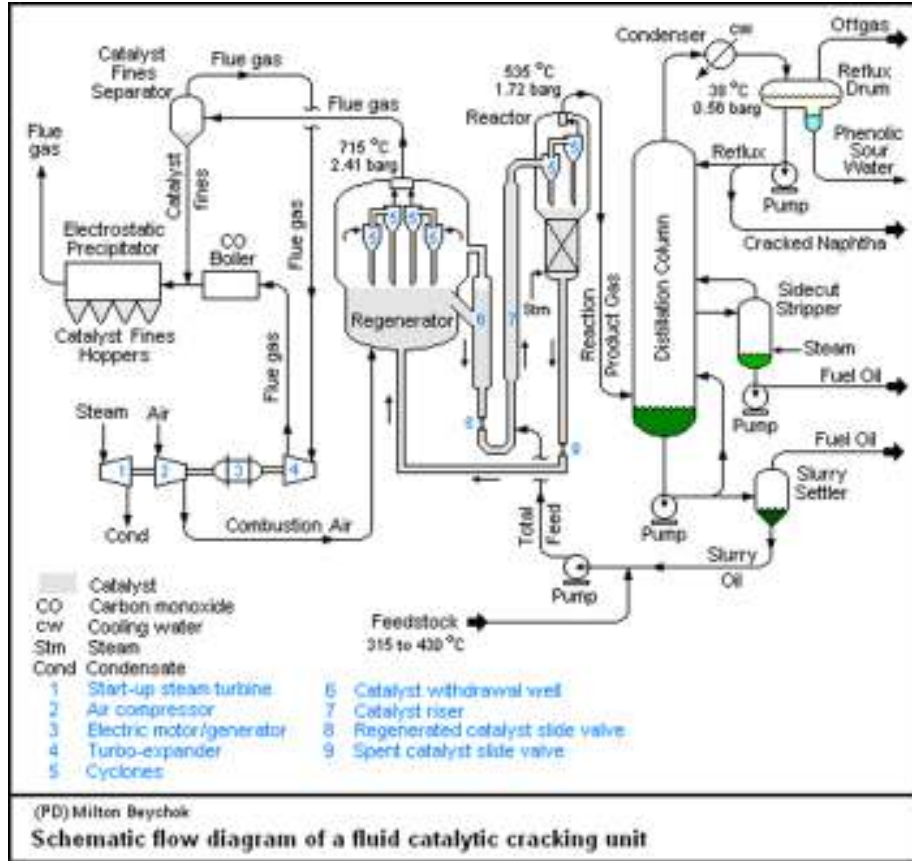
El catalizador caliente regenerado, ingresa también desde el fondo a 650-760° C (1200-1400 °F)

La reacción transcurre entre 2 y 10 seg, desalojando por el tope del reactor, los gases hacia la torre fraccionadora y el catalizador y las fracciones pesadas, se separan en la zona de desacople

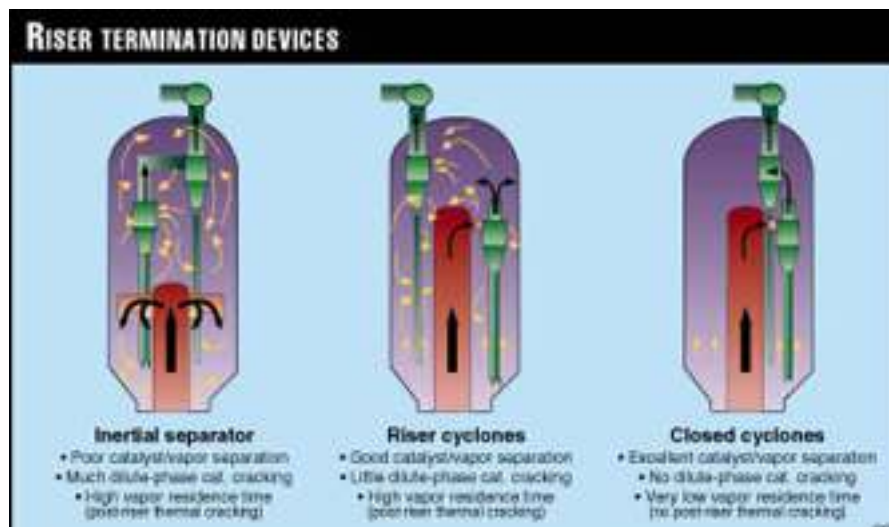
Se inyecta vapor en la zona de stripper y el líquido es removido del sólido con ayuda de los baffles instalados.

**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERIA DE PETRÓLEO**

El catalizador agotado, es enviado al regenerador a 425-538° C (900-1000°F)  
El coque depositado sobre el catalizador agotado, es quemado con aire en exceso, asegurando combustión eficiente. El gas caliente sale por el topo del regenerador



**Sistema de recuperación de polvos**



### 7.3 PROCESO Y OPERACIÓN

#### Principales variables de proceso

##### Variables Independientes

- Temperatura de Reacción
- Actividad del Catalizador (y tipo de catalizador)
- Uso de promotor de olefinas (ZSM5)
- Reciclos de GOP/GOD
- Puntos de cortes entre Productos
- Calidad de la carga
- Temperatura de precalentamiento

### 7.4 MODOS DE FLUIDIZACIÓN

Location in FCC	Mode of fluidisation
Regenerator	Turbulent fluidisation: to attain uniform burning temperature in bed.
Line for catalyst transport from regenerator to riser	Bubbling fluidisation
Riser	Pneumatic transport: Catalyst and products are carried out from riser. Plug flow has a few seconds of residence time.
Stripper	Bubbling fluidisation: Steam is injected in the stripper to vaporise and recover heavy oil and reduce coke formation.
Lift line from regenerator to reactor	Pneumatic transport



# **CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

## **MÓDULO 9 – OPERACIONES DE SEPARACIÓN Y REACCIÓN**

### **ALQUILACIÓN**

**ING. JORGE NOZICA – [jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar](mailto:jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar)**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

## 1-INTRODUCCIÓN

El término alquilación en química comprende una serie de reacciones que poseen como característica la incorporación de un grupo alquilo, con un determinado número de átomos de carbono, a un agente alquilante que puede ser un alqueno, un alcohol, o un halogenuro de alquilo. Sin embargo, en la industria petroquímica y más precisamente en la refinación de petróleo, la alquilación es un proceso que se realiza aguas abajo de la unidad de craqueo catalítico (FCC). El objetivo es convertir los hidrocarburos de C4 que vienen de la unidad de FCC (butenos lineales, isobuteno, butano e isobutano) en una compleja mezcla de alcanos ramificados, que comúnmente se denomina alquilado, y que es el componente de mayor valor que se agrega al pool de gasolina para su refinación o reformulación. Las características principales de este producto alquilado son su elevado número de octanos (research octane number RON y motor octane number MON), su baja presión de vapor, y que no contiene aromáticos, alquenos ni azufre. Esto lo hace atractivo para mezclar con la gasolina, sobre todo por las regulaciones cada vez más estrictas acerca de los límites en los contenidos de azufre, olefinas, aromáticos y oxígeno. Existen diversos agregados que pueden realizarse a la gasolina para aumentar la calidad de la misma, pero dentro de todos ellos el producto de alquilación resulta ser el más beneficioso. Por ejemplo, el agregado del corte de reformado al pool de gasolina resulta positivo para bajar el contenido de azufre. Sin embargo, la cantidad de reformado a adicionar está limitada ya que el mismo está principalmente formado por compuestos aromáticos, los cuales deben reducirse en el producto final. Otro aditivo para las naftas es el metil-terbutil-eter (MTBE), un compuesto oxigenado de elevado octanaje. Pero se ha prohibido su uso en forma paulatina, porque se encontró que, al infiltrar hacia las napas subterráneas, desde los tanques de almacenamiento, produce la contaminación del agua, importante aún en concentraciones muy bajas del orden de ppb. Por otro lado, los alcoholes como el etanol, que podrían reemplazar al éter como fuente de oxígeno, tienen la desventaja de producir un aumento importante en la presión de vapor al mezclarlos con la gasolina.

La reacción de alquilación es catalizada por ácidos fuertes, siendo el sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y el fluorhídrico (HF) los empleados comercialmente. Pero estos catalizadores tienen una serie de desventajas en lo que respecta a la seguridad y el impacto ambiental. En el caso del HF, es muy corrosivo y altamente tóxico, y posee un punto de ebullición muy cercano a la temperatura ambiente. El  $H_2SO_4$  si bien también es corrosivo, no es volátil y su manejo es un poco más seguro. La principal desventaja en el uso de este ácido viene dada por el elevado consumo del mismo, siendo alrededor de un tercio del costo de operación total de la unidad de alquilación. En ambos procesos se tiene como desventajas la corrosión de los equipos, los peligros en el manejo y transporte, y los riesgos medioambientales asociados con el depósito de los catalizadores agotados.

Debido a los inconvenientes enunciados para los ácidos líquidos, hace varios años ha surgido el interés por reemplazarlos por catalizadores sólidos ácidos, que sean fáciles de manejar y ambientalmente benignos. Se han estudiado diferentes sólidos como ser zeolitas, sulfato zirconias superácidas, y heteropoliácidos. Dentro de las zeolitas las más estudiadas fueron la Y, la X, y mordenita. Muchos de los catalizadores mencionados mostraron buena actividad y selectividad

---

## **CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

---

para la producción de trimetilpentanos (TMP), que son los productos deseados con mayor octanaje. Sin embargo, se tiene el inconveniente de la rápida desactivación de los sólidos, lo que impide hasta el momento su aplicación en tecnologías a escala industrial de manera competitiva con los procesos existentes.

Las principales diferencias entre ellos vienen dadas por aspectos físicos, como ser su estructura y el tamaño de los poros, como así también por sus propiedades químicas, principalmente en la acidez de la superficie interna. Estos materiales, además presentan diferentes relaciones Si/Al. La regulación de la acidez se realiza mediante intercambio iónico con  $La^{+3}$  y/o  $NH_4^+$ . Se han propuesto diferentes métodos de preparación para lograr la acidez adecuada.

Como tendencia general, los materiales microporosos con niveles de acidez moderados son los que presentan una mejor actividad y estabilidad en reacción.

### **2- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO CATALIZADO POR HF**

La Unidad de Alkylación está compuesta por dos secciones:

#### **HYDRISOM (Hidroisomerización de butenos)**

Tiene como objetivo la eliminación de compuestos contaminantes del catalizador HF y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno para obtener una olefina alquilable a un compuesto de mayor valor octánico.

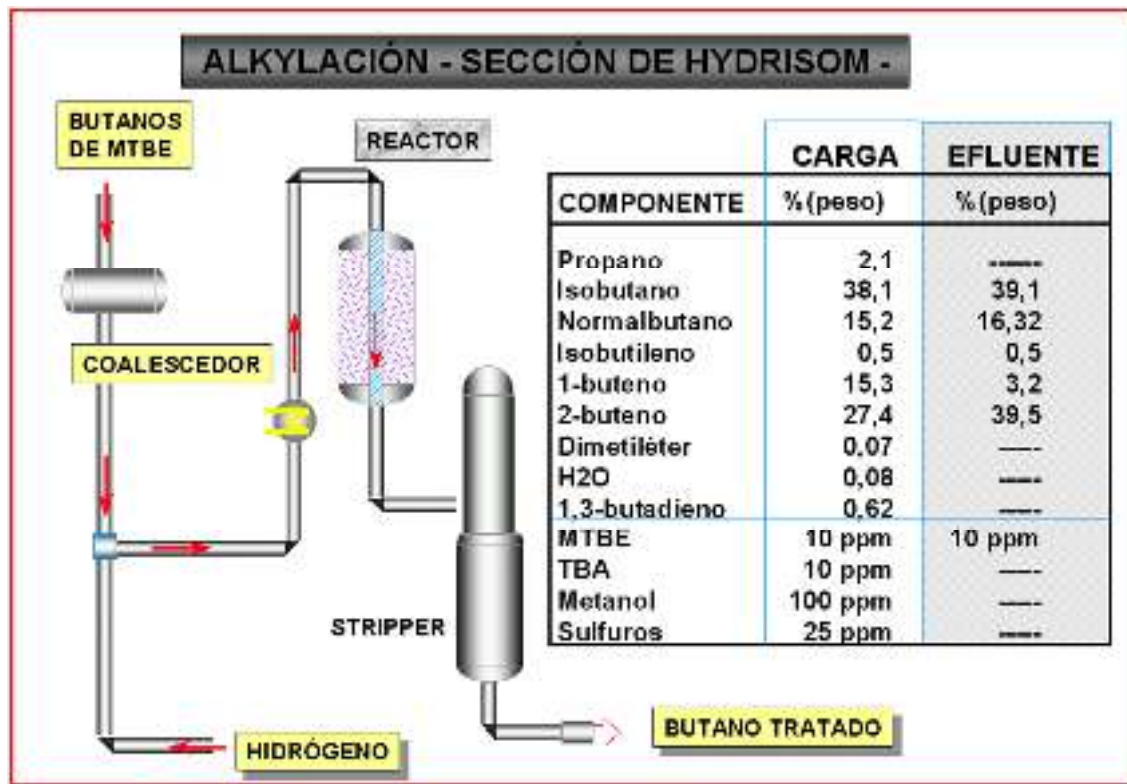
#### **HF-ALKYLACIÓN (Reacción de alkylación)**

Tiene como objetivo la alkylación catalítica de las isoparafinas y olefinas.

#### **2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO HYDRISOM**

La sección de Hydrisom prepara la carga a procesar en la sección de HF-Alkylación. Elimina selectivamente los contaminantes del catalizador HF de la corriente de butanos, e isomeriza el 1-buteno a 2-buteno de manera de obtener un alkylato de un valor octánico de RON 3 puntos superior.

La corriente de butano proveniente de MTBE, ingresa a un coalescedor para eliminar el agua que pueda arrastrar del proceso anterior.



Esta corriente se pone en contacto con hidrógeno e ingresa al reactor luego de pasar por un tren de intercambio destinado a levantar la temperatura de la mezcla hidrocarburo-hidrógeno a las condiciones de reacción.

En el reactor se producen las reacciones de saturación e isomerización de los butenos sobre un catalizador de alúmina impregnado en paladio.

El efluente del reactor ingresa a un stripper para despojar por la parte superior los componentes livianos (H<sub>2</sub>, metanol, dimetiléter) que consumen el ácido fluorhídrico utilizado en HF-Alkylación.

### Reacciones Principales

#### Saturación de diolefinas:

saturación de los compuestos diolefínicos a olefínicos. Las diolefinas consumen el ácido fluorhídrico utilizado como catalizador en HF-Alkylación



## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

### Isomerización de 1-buteno a 2-buteno:

el alkylato producido por la alquilación del 2-buteno tiene un número octánico 3 puntos mayor al producido por la alquilación del 1-buteno



### Saturación de buteno a normal-butano:

esta reacción indeseada se produce cuando hay un exceso de hidrógeno en la reacción. Esta reacción no es deseable ya que disminuye la cantidad de compuestos alquilables



### Efecto de los Contaminantes

- Diolefinas: reaccionan con el ácido fluorhídrico y el hidrocarburo en HF-Alkylación formando fluoruros orgánicos pesados.
- 1 m<sup>3</sup> de diolefina consume 128 Kg de HF
- Compuestos oxigenados: reaccionan con el ácido fluorhídrico y el hidrocarburo en HF-Alkylación formando fluoruros orgánicos pesados.
- Compuestos de azufre: reaccionan con el ácido fluorhídrico y la carga formando fluoruros orgánicos livianos.
- Agua: es extremadamente soluble en HF y en concentraciones superiores al 3% forma una mezcla altamente corrosiva.

### CATALIZADOR DE HYDRISOM

#### ▀ TIPO DE CATALIZADOR

Paladio (0,5% en peso) impregnado en alúmina

#### ▀ CARACTERÍSTICAS

Condiciones de operación moderadas

Altamente selectivo a la reacción de isomerización de 1-buteno

Alta conversión

**CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO**

➡ **CICLOS OPERATIVOS**

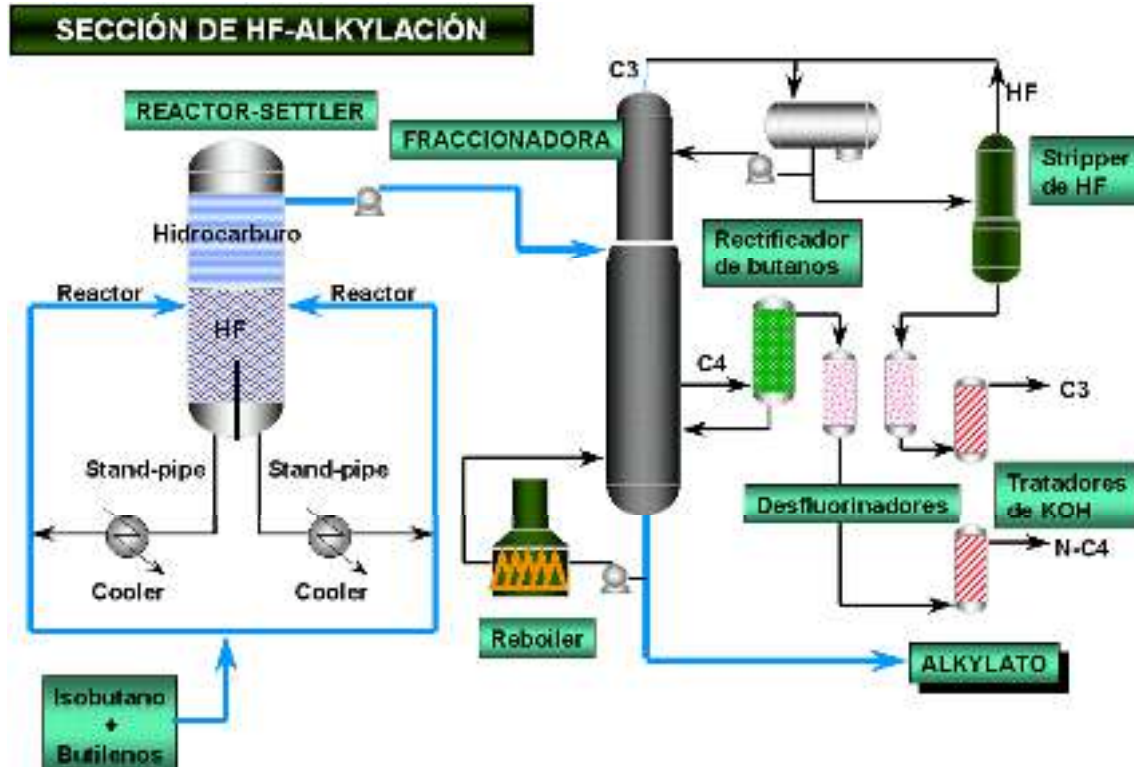
Regeneración cada 6 meses para eliminar compuestos de azufre y acumulación de monóxido de carbono sobre los sitios activos.

Reactivación cada 2 años para eliminar compuestos de sodio y formación de carbón sobre los sitios activos.

**2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO HF-ALKYLACIÓN**

En la sección de HF-Alkylación se produce la combinación de isobutano y buteno en presencia del catalizador ácido fluorhídrico para formar 2,2,4-trimetil pentano y sus isómeros que constituyen una nafta 100% isoparafínica de alto valor de RON y MON y baja tensión de vapor.

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



## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

La reacción entre los butilenos de la corriente de butano y el isobutano se produce inmediatamente en los dos reactores o risers y los productos ingresan a un recipiente separador o settler.

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

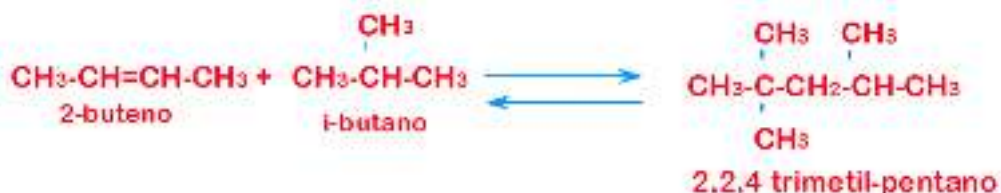
El hidrocarburo separado en la parte superior del settler, compuesto por propano, isobutano, alkylato y HF disuelto; es enviado a una torre fraccionadora de 90 platos para la rectificación de sus componentes.

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

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

### REACCIÓN PRINCIPAL

#### ■ Obtención de 2,2,4-trimetil pentano



#### ■ Relación isobutano olefina

Es necesario un exceso de isobutano de manera de asegurar que las reacciones se lleven a cabo completamente. El defecto de isobutano, favorece las reacciones laterales, dando como resultado un producto de menor calidad debido a la formación de compuestos pesados.

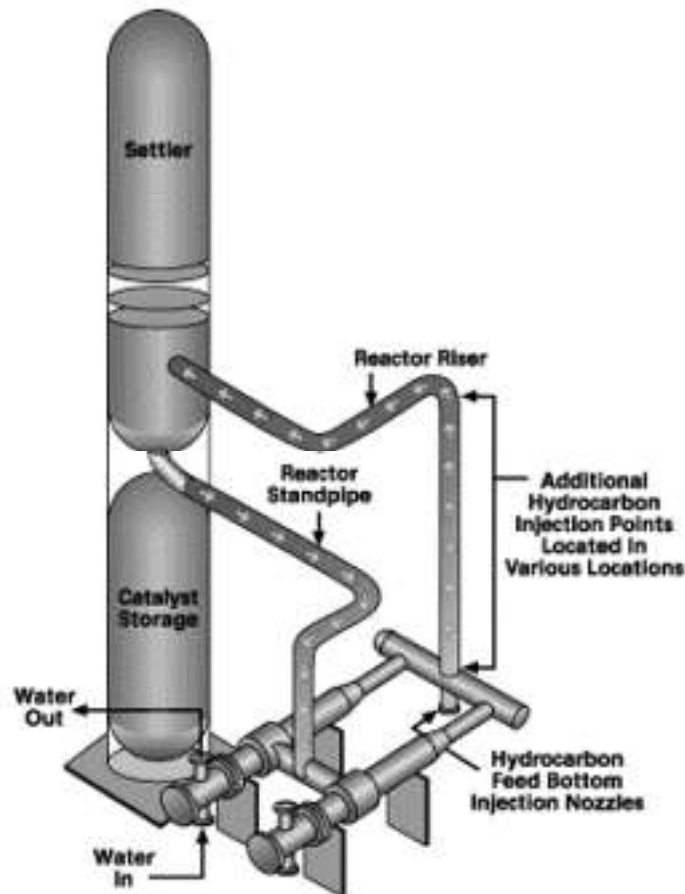
#### ■ Temperatura de reacción

La formación del 2,2,4-trimetil pentano es favorecida por una baja temperatura de reacción. El aumento en la temperatura de reacción favorece la formación de isómeros de menor número octánico que dan como resultado un alkylato de menor calidad.

## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

### TECNOLOGÍAS CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO.

En lo que respecta a las tecnologías con HF, **Phillips Petroleum** posee un proceso que consiste en un reactor vertical sin refrigeración. La mezcla de hidrocarburos ingresa por el fondo a través de boquillas y en posiciones localizadas a lo largo del reactor. El ácido ingresa por el fondo. El reactor posee bandejas perforadas que ayudan a mantener una buena dispersión de los hidrocarburos en la fase ácida. La mezcla reaccionante ingresa luego a un tanque, donde el ácido se retira por el fondo enfriándose en un intercambiador de calor con agua para remover el calor de reacción. Una vez frío, se alimenta nuevamente al reactor. El movimiento de ácido se hace por gravedad.



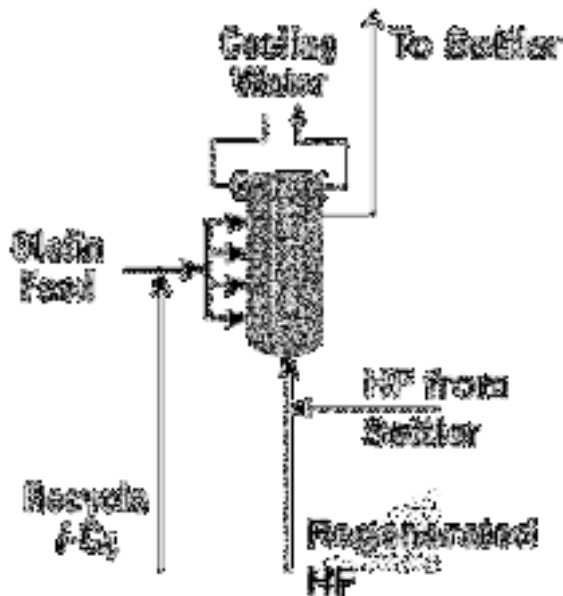
La corriente de hidrocarburos que sale del tanque pasa a la sección de fraccionamiento. El ácido se regenera por destilación, removiendo la fracción soluble en agua (ASO: acid soluble oil) y agua. Las condiciones de operación típicas son 24 °C de temperatura, I/O = 15 y concentraciones de ácido de 86-92 %p.

Otra tecnología con HF es la de **UOP**, que consiste en un reactor vertical pero con intercambio de calor. La mezcla de hidrocarburos se inyecta en el reactor a través de boquillas laterales, mientras que el ácido ingresa por el fondo. El calor de reacción se remueve con agua de enfriamiento, que circula por tubos internos. Luego de la separación de fases el ácido se recicla al reactor. La fase



## CURSO PARA ASPIRANTES A OPERADOR DE REFINERÍA DE PETRÓLEO

hidrocarburo se alimenta a la sección de fraccionamiento recuperándose el isobutano que se reinyecta en el reactor. El ácido es destilado junto con el producto, por lo que no se requiere en este caso regeneración externa. Sin embargo se dispone de una columna de destilación externa para los arranques de planta o en el caso de que ocurra contaminación.



### Ventajas del proceso con HF vs $H_2SO_4$ .

- ☐ Las temperaturas de operación en este proceso van de 30 a 40 °C
- ☐ Los costos asociados con la remoción del calor de reacción más el producido por la agitación son mucho menores. Puede emplearse agua de enfriamiento, mientras que para las unidades con sulfúrico es necesario un refrigerante.
- ☐ La cinética de la reacción es mucho más rápida en las unidades con HF. El reactor de Conoco-Phillips es un simple tubo vertical, con un tiempo de residencia estimado en 10 s
- ☐ Para regenerar el HF se emplea una destilación, donde los costos operativos son relativamente bajos.
- ☐ Cuando el catalizador es HF, debido a su menor viscosidad, los costos para obtener grandes áreas interfaciales en la dispersión son considerablemente menores que en el proceso con sulfúrico.