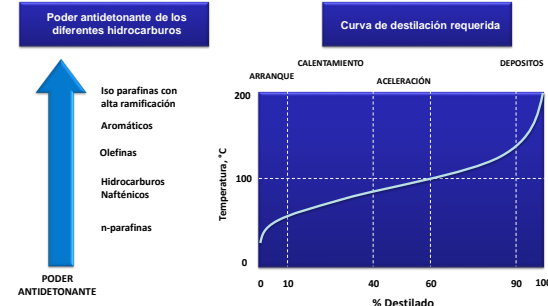


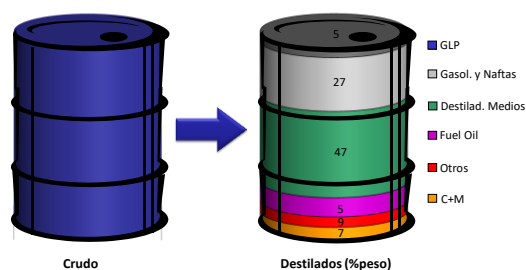


Características de las naftas

Performance vs. Composición



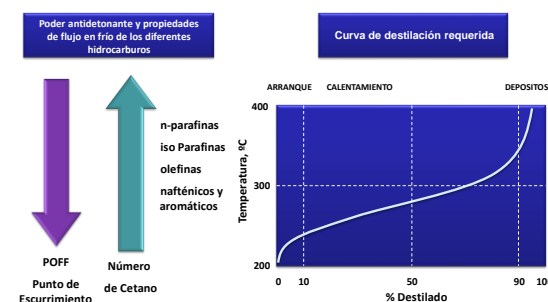
Transformación del barril



*Otros : Lubricantes, Parafinas, Coque, Asfaltos.

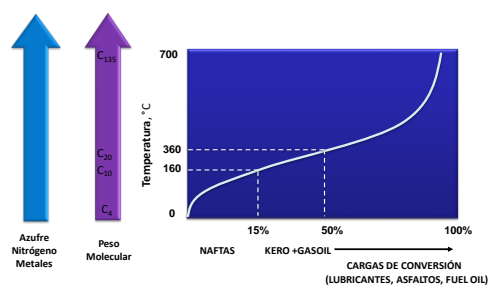
Características del gas oil

Performance vs. Composición

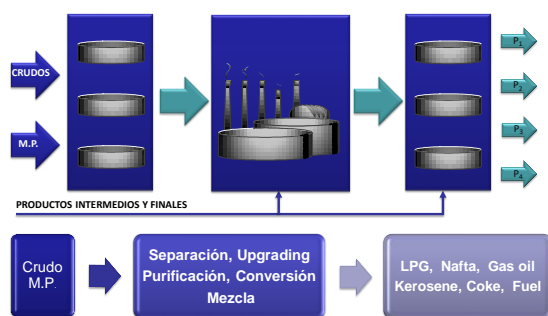


Características de los crudos

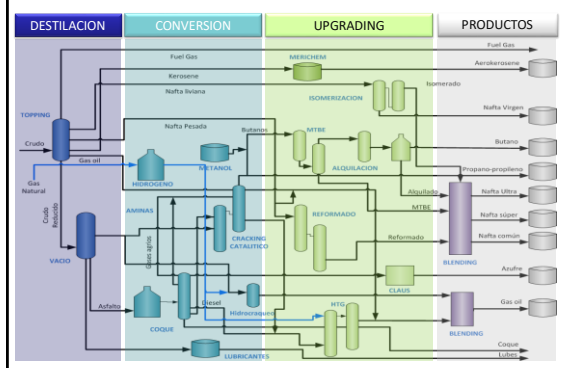
Definición de crudo: MEZCLA INDEFINIDA DE HIDROCARBUROS



Tipos de procesos

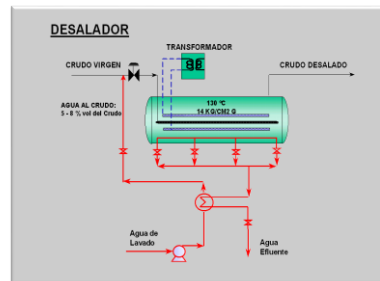


Esquema genérico de refino



Destilación atmosférica

Previo al proceso de separación en sí, el crudo debe ser tratado a fin de ser despojado de sus sales y de los sólidos que pudiera contener. Los sólidos en suspensión y las sales disueltas en muy pequeñas gotas de agua, dispersas en el seno del petróleo, son extraídos en los desaladores.

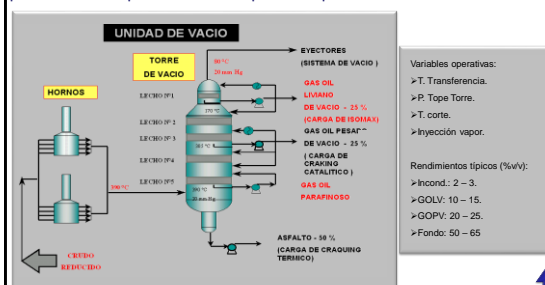


Procesos de refino

SEPARACIÓN/DESTILACION	Destilación Atmosférica	>
	Destilación a Vacío	>
CATALIZADORES		>
CONVERSION	Cracking Catalítico	>
	Hidrocrackeo	>
	Coquización retardada	>
	Reformado de gas natural con vapor	>
UPGRADING	Hidrotratamiento	>
	Reformado catalítico	>
	Isomerización de naftas livianas	>
	Alquilación	>
	MTBE	>

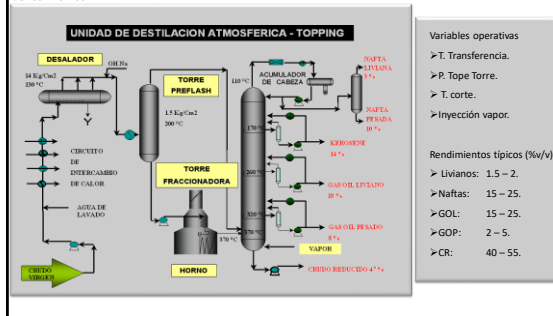
Destilación al vacío

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



Destilación atmosférica

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



Catalizadores

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

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

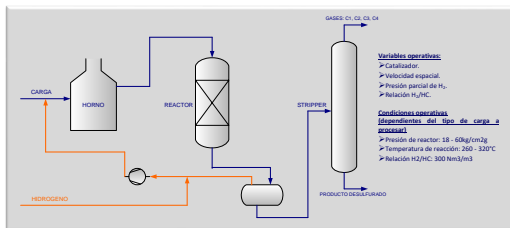
> Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos se conoce como catálisis homogénea. En caso contrario se conoce como catálisis heterogénea, muy común en refino donde la mayor parte de catalizadores son sólidos.



Hidrotratamiento

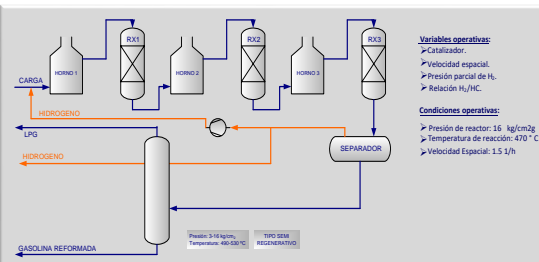
Las unidades de hidrotratamiento tienen por objetivo procesar cargas donde se hace reaccionar hidrógeno con compuestos de azufre, nitrógeno y oxigenados transformándolos en sulfuro de hidrógeno (H_2S), amoníaco (NH_3) y agua (H_2O). El hidrógeno también reacciona con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos).

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



Reformado catalítico

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



Hidrotratamiento

- Los catalizadores de hidrotratamiento están compuestos por un soporte (normalmente y alúmina de gran área específica) y una fase activa bajo la forma de sulfuro de molibdeno o tungsteno (wolframio) promovido por cobalto o níquel.
- Las fórmulas comúnmente empleadas son las asociaciones CoMo y NiMo, la primera para hidrodesulfuración y la segunda para hidrogenación y denitrificación.
- Los contenidos de metal son del orden de 9-15 % de Mo y 2.5-5 % de Co o Ni.
- Un catalizador de hidrotratamiento se fabrica con los metales en estado oxidado y después se activa por sulfuración (in situ o ex situ).
- Para procesos de saturación de aromáticos y diolefinas se utilizan catalizadores de metales nobles (Pd y/o Pt) sobre alúmina.

Reformado catalítico

Las características de los cortes usados en reformado y del producto se pueden observar en la siguiente tabla:

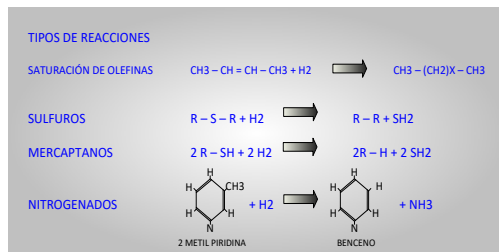
Características de los cortes usados en reformado y del producto		
Compuestos	Alimentación	Nafta Reformada
Parafinas (%p/p)	45-70	20-45
Nafténicos (%p/p)	20-40	1-8
Aromáticos (%p/p)	4-14	60-75
Olefinas (%p/p)	0-2	0

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



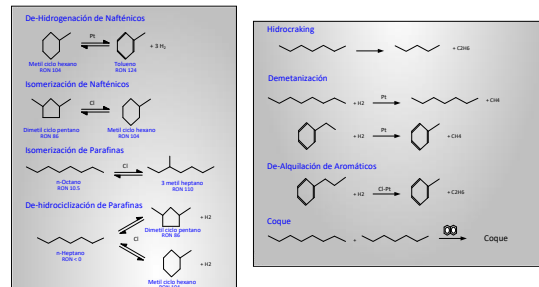
Hidrotratamiento

Los tipos de reacciones que tienen lugar en este tipo de unidades son las siguientes:



Reformado catalítico

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



Reformado catalítico

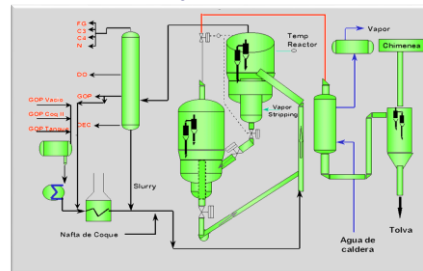
Todos los catalizadores actuales son de platino soportado sobre alúmina clorada introducido en 1949 por UOP.

- Platino sobre alúmina clorada.
 - La base es alúmina y cúbica clorada. La cantidad de platino (Pt) tiende a disminuir, variando entre 0.2 y 0.6 % en peso. El Pt debe estar lo más disperso posible. La reducción de actividad es directamente proporcional al valor de esta dispersión.
- Catalizadores bimetalícos.
 - Se introdujeron a finales de los años 60.
 - Están constituidos por Pt asociado a otro metal (Iridio, Renio, Estaño o Germanio).
 - La presencia del segundo metal permite una mayor dispersión de ambos y mejora el comportamiento del catalizador.
 - La combinación Pt/Re es mayoritaria en los lechos semiregenerativos y Pt/Sn en lechos circulares.



Craqueo catalítico fluido (FCC).

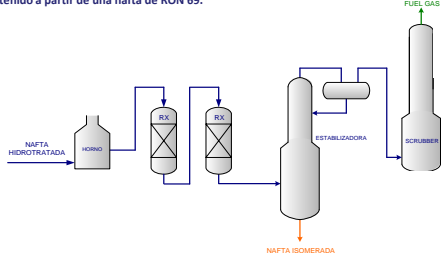
El proceso de craqueo implica ruptura de hidrocarburos de cadena larga en favor de producir hidrocarburos inferiores. Cuando el proceso además emplea un catalizador, se está en presencia del proceso de cracking catalítico. El proceso se desarrolla en forma continua, mediante la circulación del catalizador en contacto directo con la carga.



Isomerización de naftas livianas.

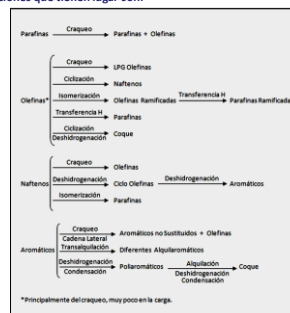
Es un proceso mediante el cual se transforma la estructura química de los hidrocarburos parafínicos (5 y 6 átomos de carbono de cadena lineal, RON 69), en sus isómeros correspondientes de cadena ramificada. Como resultado se obtiene una nafta denominada isomerado.

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



Craqueo catalítico fluido (FCC).

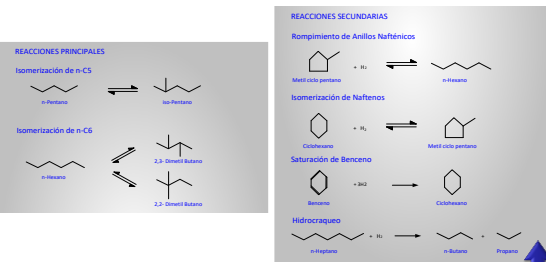
Las principales reacciones que tienen lugar son:



*Principalmente del craqueo, muy poco en la carga.

Isomerización de naftas livianas.

El catalizador de Isomerización es del tipo de "doble función", es decir hidrogenación-isomerización. Operan a temperaturas por debajo de los 200°C, bajo una atmósfera de hidrógeno, en lecho fijo y con presencia de cloruros como promotores de reacción. Constan de un metal noble (platino) dispersado sobre un soporte. Las reacciones típicas en este proceso son:



Craqueo catalítico fluido (FCC).

Los balances, las variables operativas y los rendimientos típicos del proceso son:

Balances

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

Variables operativas independientes

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

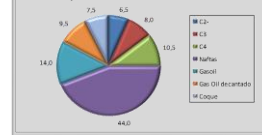
Variables operativas dependientes

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

Operación - 100% GOpv



Operación - 70% GOpv - 30 % Residuo Atmosférico



Craqueo catalítico fluido (FCC).

Descripción de los balances

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

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

C_t = coque total producido.

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

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

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

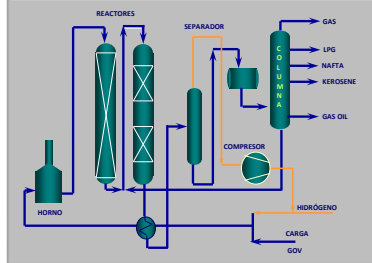
$C_{contaminante}$ = coque producido por la presencia de contaminantes metálicos de la carga.

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

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

Hidrocrackeo

Es un proceso de ruptura molecular, utilizando como reactivo hidrógeno a altas presiones y temperaturas, sobre un catalizador dispuesto en un lecho fijo dentro de un reactor. Tiene como objetivo procesar, entre otras cargas, gasoil liviano de vacío produciendo gas residual, propano y butano comercial, nafta, combustibles de aviación (kerosene) y gas oil comercial.



Variables operativas
Catalizador.
Velocidad espacial.
Presión parcial de H₂.
Relación H₂/HC.

Condiciones operativas
Presión de reactor: 150 kg/cm²g
Temp. de reacción: 380 - 430°C
Relación H₂/HC: 1000
Nm³/m³
Consumo de H₂: 200 Nm³/m³
Pureza H₂ make up: 94%vol.

Craqueo catalítico fluido (FCC).

Descripción de las variables

Temperatura de reacción: temperatura a la cual las reacciones de craqueo catalítico primarias y secundarias tomen lugar.

Temperatura de precalentamiento de carga: temperatura a la que se eleva la alimentación a la unidad, previo a su ingreso al sistema de reacción.

Actividad y selectividad del catalizador: es la capacidad que tiene el catalizador para acelerar las reacciones primarias y secundarias de craqueo, favoreciendo la formación de productos deseados.

Modo de combustión: puede ser total o parcial. Es el grado de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Según sea la modalidad, se ve modificada la cantidad de calor que se libera en el regenerador.

Calidad de la carga: es la composición, naturaleza y contaminantes de la carga, fuertemente responsables de la calidad y distribución de productos.

Tiempo de residencia de vapores: es el tiempo que tardan los vapores de los productos generados en la reacción en recorrer todo el largo del riser.

Temperatura de regeneración: es la temperatura de la fase densa del lecho del catalizador en la sección de regeneración.

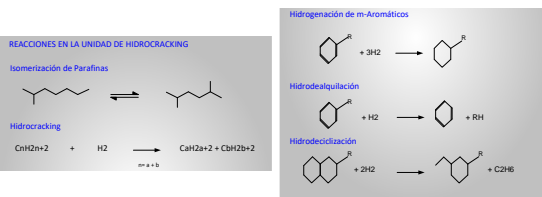
Conversión: es la cantidad de carga fresca que se transforma en fuel gas, LPG, nafta y coque.

Requerimiento de aire: es la cantidad de aire necesaria para llevar a cabo la combustión del carbón depositado sobre el catalizador agotado.

Relación catalizador/carga: es la relación entre el caudal de circulación del catalizador (t/h) respecto del caudal de carga, expresada también en t/h.

Hidrocrackeo

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



Craqueo catalítico fluido (FCC).

Catalizadores

Un catalizador de FCC es un sólido conformado fundamentalmente por una estructura zeolítica (agente activo principal) y una matriz cuya función primaria es el cracking de las moléculas más pesadas. Se presenta en forma de polvo constituido por microesferas de 60-70 µm de tamaño promedio.

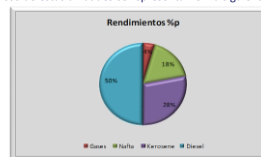
Aditivos diversos

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

- **Promotores de combustión:** A base de metales nobles (Pd o Pt) permiten asegurar una combustión total del CO en CO₂ en la fase densa del regenerador. Se utilizan en bajas concentraciones en el inventario total de la unidad. El Pd además reduce las emisiones de NO_x.
- **Captadores de SO_x:** Son óxidos metálicos que permiten fijar el SO₂ en forma de sulfatos sobre el catalizador en el regenerador, transformándose en el riser en H₂S, el cual posteriormente se recupera en la unidad Claus y no se emite a la atmósfera.
- **Trampas de metales:** Contrarrestan el efecto nocivo de metales tales como níquel y vanadio que ingresan con la carga.
- **Promotores de octano:** permiten mejorar sensiblemente el índice de octano de la nafta, e incrementar los compuestos olefinicos livianos del tipo C3 y C4 de alto valor petroquímico.

Hidrocrackeo

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

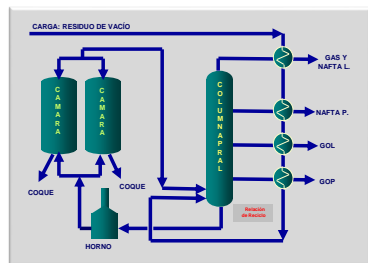


La distribución de productos depende fuertemente de la severidad de la operación del hidrocracking tal como se muestra en la figura siguiente.



Coquización retardada

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



Variables operativas

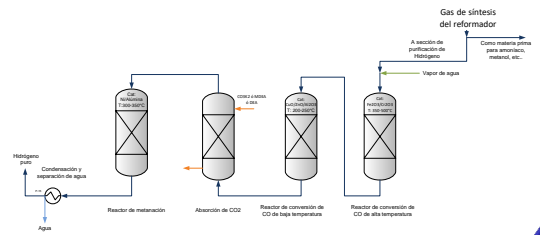
- Tiempo de residencia.
- Temperatura de reacción.
- Presión de operación.

Reformado de gas natural con vapor

Generación de gas de síntesis e hidrógeno

Hidrógeno

El hidrógeno contenido en el gas de síntesis se obtiene en estado puro tratando la corriente de salida del reformador. Un esquema de las etapas de purificación del gas de síntesis es el siguiente:



Coquización retardada

Las reacciones que se producen pueden dividirse en dos tipos:

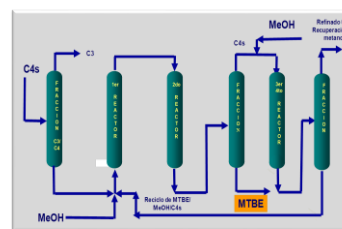
- **Primarias:** de craqueo de cadenas de hidrocarburos.
- **Secundarias:** polimerización y condensación que dan lugar a la formación de coque.

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



MTBE (Metil Ter Butil Eter)

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



Variables operativas:

- Temperatura de reacción: 40°C (entrada reactor) hasta 76°C (salida reactor)
- Velocidad espacial en peso (WHSV): 1.5 [seg⁻¹]
- Relación molar metanol / isobutileno: cercanas a 1:1.
- Relación reciclo / carga: 15.5% en la entrada del primer reactor.

Reformado de gas natural con vapor

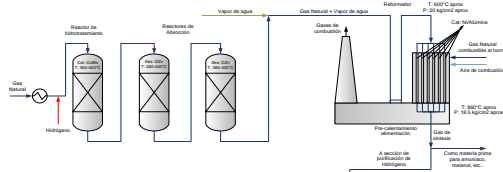
Generación de gas de síntesis e hidrógeno

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

Es el proceso más importante y económico para producir hidrógeno (H₂) y/o mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂).

Gas de síntesis

La tecnología más aplicada para producir gas de síntesis es el reformado catalítico de gas natural con vapor de agua. Un esquema general del proceso es el siguiente.

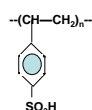


MTBE (Metil Ter Butil Eter)

La reacción química principal del proceso es:



Los catalizadores utilizados son resinas sintéticas de intercambio catiónico fuertemente ácidas y de arquitectura esferoidal.



MTBE (Metil Ter Butil Eter)

Las principales propiedades del producto se indican en la siguiente tabla:

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



Alquilación

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

- Alto valor de RON y MON
- Libre de compuestos aromáticos
- Libre de Olefinas
- Libre de compuestos de Azufre
- Bajo valor de tensión de vapor

Las principales características del producto son:

- Producto: Alquilado
- RON: 96
- MON: 93.8
- Sensibilidad: 2.2 máx.
- Presión de Vapor: 5 a 6 lb/pulg²
- Punto de ebullición final: máx. 204 °C

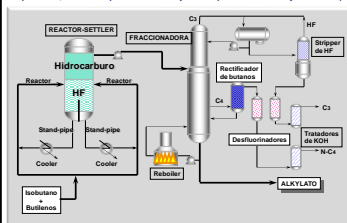


Alquilación

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

La Unidad de Alquilación está compuesta por dos secciones:

- 1) HYDRISOM (Hidroisomerización de butenos): Tiene como objetivo la eliminación de compuestos contaminantes del catalizador (ácido fluorhídrico anhidro, HF) y la isomerización del 1-butenos a 2-butenos.
- 2) HF-ALQUILACIÓN (Reacción de alquilación): Tiene como objetivo la alquilación catalítica de las iso-parafinas y olefinas.

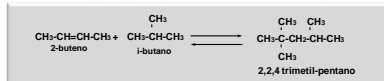


Variables operativas

- Relación isobutano – olefina: > 11:1
- Pureza de ácido: > 80%
- Temperatura de reacción: < a 40 °C.
- Presión del reactor: 7 kg/cm².

Alquilación

La reacción principal que tiene lugar en este proceso es la siguiente:



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

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