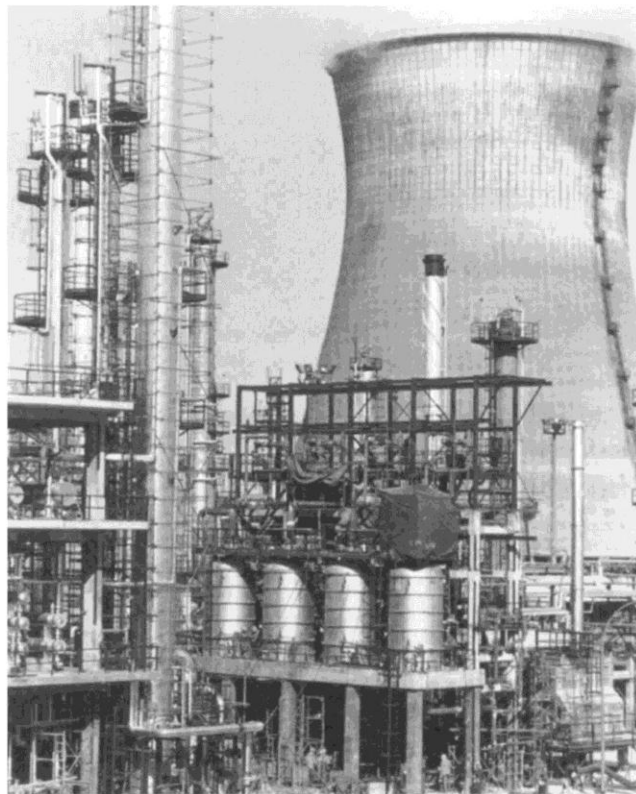




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL ROSARIO
DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA**

CATEDRA DE PROCESOS INDUSTRIALES



CRAQUEO CATALÍTICO

Craqueo catalítico

OBJETIVOS

El craqueo catalítico es uno de los procesos de la destilería más importante y más ampliamente utilizado para la conversión de cortes pesados en naftas de mayor valor agregado y productos de bajo peso molecular (como gases). La simple destilación del petróleo no produce (ni en cantidad ni en calidad) todos los productos que el mercado necesita; normalmente se obtiene mayor cantidad de productos pesados y menor cantidad de livianos que los necesarios, por lo que el objetivo principal del craqueo es transformar esos cortes pesados (que puede ser un crudo reducido o un gas oil pesado) en otros más livianos.

PROCESOS

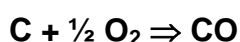
Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente (es decir, sin la utilización de catalizadores), pero los procesos catalíticos han desplazado casi completamente al térmico, debido a que se trabaja a presiones menores (en el craqueo térmico la presión de trabajo era alrededor de 20 kg/cm², mientras que en el catalítico es entre 1 y 1,5 kg/cm²), además se produce más nafta (que es la mayor demanda del mercado) con un mayor octanaje y menos aceites pesados y gases no saturados.

Todos los procesos de craqueo catalítico que se utilizan hoy en día se pueden clasificar en unidades de lecho móvil o de lecho fluidizado (antiguamente también se presentaba un equipo de craqueo de lecho fijo, actualmente en desuso, ya que tenía que trabajar con tres reactores, ya que el proceso, como se comprenderá más adelante, era discontinuo).

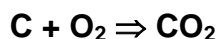
En cualquier de los procesos utilizados, siempre se presentan cuatro etapas, que son las siguientes:

- 1) Craqueo catalítico de la alimentación con la rápida desactivación del catalizador por la deposición de coque sobre este y una capa de productos líquidos pesados.
- 2) Separación de los productos formados y el catalizador. Después del proceso de separación, el catalizador se lo lava con vapor de agua para eliminar todos los productos líquidos que hayan quedado depositados sobre él. El vapor de agua mezclado con esos productos, sale junto con los productos formados en el reactor y se envían a una columna de destilación. El catalizador es enviado al regenerador.
- 3) En el regenerador se quema el coque depositado sobre el catalizador con aire. Se trata siempre que la reacción de combustión sea:

4)



y no



La primera reacción produce la combustión del coque y en la segunda no solamente se quema el coque, sino que también se produce un aumento de temperatura (que debe evitarse) por la reacción $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$.

- 4) El catalizador una vez regenerado, se envía nuevamente al reactor, completando

el circuito. Antes de que entre al reactor, se lo lava nuevamente con vapor de agua para eliminar cualquier vestigio de aire que pudiera haber quedado ocluido, ya que si esto ocurriera, se podría producir una combustión al ponerse en contacto con la alimentación caliente

Dentro de los equipos de lecho móvil o fluidizado, existen diversos tipos de modificaciones, dependiendo del diseñador o constructor, pero dentro de una misma clase la operación básica es muy similar. El proceso de craqueo catalítico Thermofor (CCT) es representativo de las unidades de lecho móvil y el craqueo catalítico fluidizado (CCF) del de las unidades de lecho fluidizado.

Los catalizadores utilizados en ambos procesos son químicamente similares y difieren sólo en su configuración física. La unidad de lecho móvil utiliza esferas de catalizador o cilindros de un diámetro aproximado de 1/8 a 1/4 de pulgada y el catalizador del lecho fluidizado tiene un tamaño medio de partícula de alrededor de 50 micrones.

El proceso de craqueo produce, como producto indeseado, coque que se deposita sobre las partículas de catalizador disminuyendo su actividad. Este proceso es muy rápido y, dependiendo del equipo utilizado, entre 10 a 15 minutos, el catalizador perdió toda su actividad. Para mantener la actividad del mismo a un nivel adecuado, es necesario regenerar el catalizador eliminando por combustión con aire el coque formado. Como resultado de esto, el catalizador debe trasladarse continuamente del reactor al regenerador y de nuevo al reactor.

La reacción de craqueo es endotérmica y la de regeneración es una reacción exotérmica. Algunas unidades se diseñan para utilizar el calor de la regeneración para suministrar el necesario para la reacción y para calentar al alimento hasta la temperatura de reacción. Se conocen como unidades de "recuperación de calor". Las temperaturas medias del reactor están en el intervalo de 470° C a 510° C, con temperaturas de la alimentación entre los 320° C a los 450° C y temperaturas de salida del catalizador a la salida del regenerador de 600° C a 680° C.

Los diagramas de flujo de ambos tipos de procesos son similares. La alimentación caliente se pone en contacto con el catalizador en el reactor o en la línea ascendente de la alimentación. A medida que la reacción avanza, el catalizador se desactiva progresivamente debido a la formación de coque en la superficie de este. El catalizador y los vapores de los productos se separan mecánicamente y los productos pesados que permanecen en la superficie del catalizador se eliminan mediante un lavado con vapor de agua antes de que el catalizador entre en el regenerador. Los vapores de esos productos pesados se llevan por la parte superior a una columna de destilación para su separación en corrientes que posean los intervalos de ebullición deseados.

El catalizador desactivado fluye en el regenerador y se reactiva por eliminación de los depósitos de coque mediante combustión con aire. Las temperaturas del regenerador son controladas cuidadosamente para prevenir la desactivación del catalizador por sobrecalentamiento. Esto se realiza generalmente por control del flujo de aire para proporcionar la deseada relación CO_2/CO en los gases de combustión de salida dado que la combustión del CO a CO_2 no elimina coque del catalizador pero si produce un aumento en la temperatura. Los gases de combustión y el catalizador se separan mediante ciclones, y el catalizador se trata nuevamente con vapor de agua para eliminar el oxígeno adsorbido antes de que el catalizador entre en contacto con la alimentación (si no se elimina el oxígeno, podría producirse un incendio dentro del reactor al tomar contacto con los vapores de la alimentación).

Craqueo catalítico de lecho fluidizado: los procesos CCF emplean un catalizador

en forma de partículas muy finas que se comportan como un fluido cuando se le hace circular el vapor de la alimentación de abajo hacia arriba. El catalizador fluidizado (comportándose como un fluido) circula continuamente entre la zona de reacción y la zona de regeneración y actúa como vehículo para transferir el calor desde el regenerador a la alimentación y al reactor. Dos tipos de unidades básicas de CCF se utilizan hoy en día, una son las del tipo "lado a lado", donde el reactor y el separador son adyacentes uno con otro, y las del tipo Orthoflow o apilado, donde el reactor se monta sobre la parte superior del regenerador. La **Figura 1**, muestran configuraciones características de las unidades de CCF.

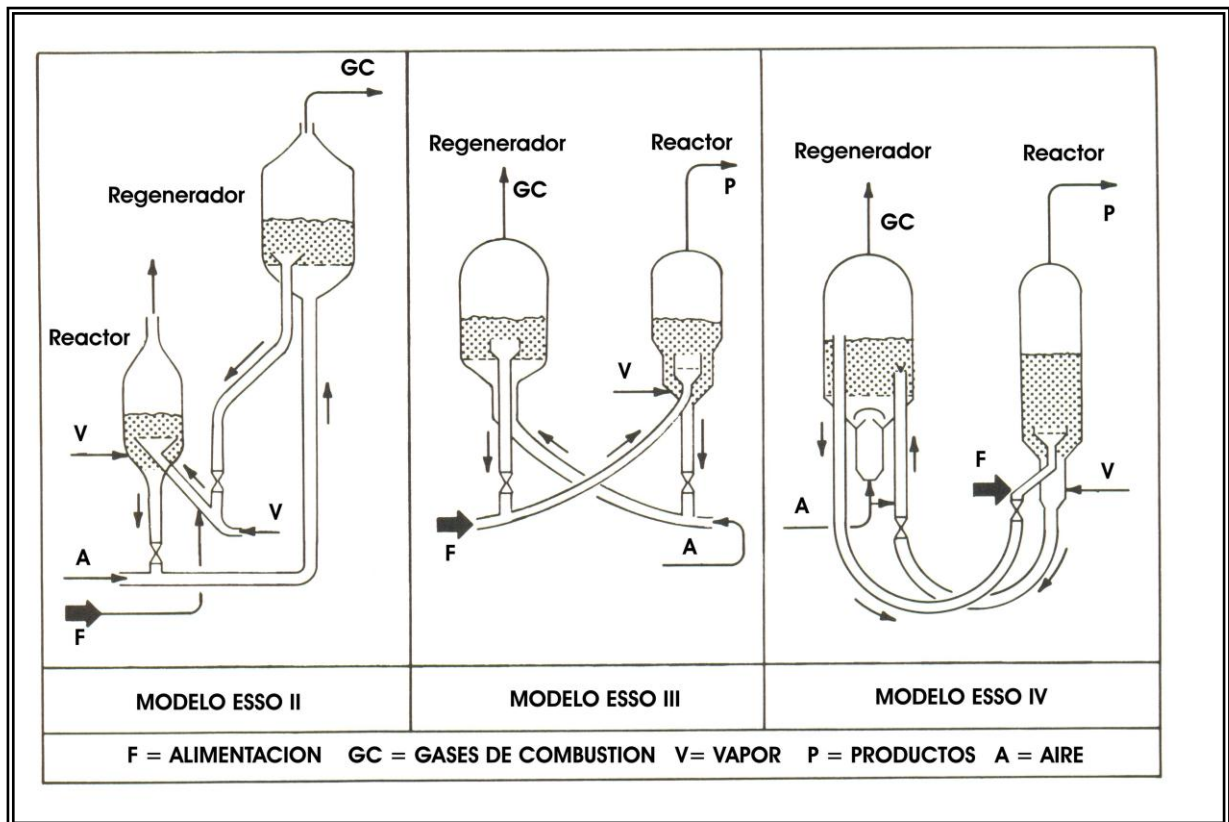


Figura 1

Una de las diferencias de proceso más importantes en las unidades de CCF se refiere a la localización y control de la reacción de craqueo. Hasta cerca de 1965 la mayoría de las unidades se diseñaban con una fase de alta densidad de lecho catalítico fluidizado, en el recipiente de reacción. Las unidades operaban de tal manera que la mayor parte del craqueo tenía lugar en el lecho del reactor. La extensión del craqueo se controlaba variando la profundidad del lecho del reactor (tiempo) y la temperatura. Aunque se reconoció que el craqueo tenía lugar en la línea de alimento que ascendía al reactor debido a que la actividad catalítica y la temperatura poseen allí sus valores más altos, no se realizó ningún intento para regular la reacción controlando las condiciones de la línea ascendente. Después de que se adoptase en las destilerías el catalizador de zeolita más reactivo, la cantidad de craqueo que tenía lugar en la línea ascendente (o línea de transferencia), se incrementó a niveles que requirieron cambios operacionales en las unidades existentes. Como consecuencia, la mayor parte de las unidades recientemente construidas se han diseñado para operar con un nivel mínimo de lecho en el reactor manteniéndose el control de la reacción variando la velocidad de circulación del

reactor. Muchas unidades antiguas se han modificado para maximizar y controlar el craqueo en la línea ascendente. Las unidades operan también con diferentes combinaciones de la línea ascendente de alimento y reactores de lecho denso, incluyendo la línea ascendente de alimento seguida del reactor del lecho denso, la línea ascendente de alimento en paralelo con el lecho denso y líneas ascendentes de alimento paralelas (una para el alimento nuevo y la otra para el reciclado).

Las corrientes de la alimentación nueva y de reciclado se precalientan mediante hornos o intercambiadores de calor y entran en la unidad por la base de la línea ascendente de la alimentación donde se mezclan con el catalizador regenerado caliente. El calor del catalizador vaporiza a la alimentación y la lleva a la temperatura deseada de reacción. La mezcla de catalizador y vapores de hidrocarburo suben a lo largo de la línea ascendente hacia el reactor. Las reacciones de craqueo empiezan cuando la alimentación entra en contacto con el catalizador caliente en la línea ascendente y continúa hasta que los vapores se separan del catalizador en el reactor. Los vapores de hidrocarburo se envían a una columna de destilación para su separación en productos líquidos y gaseosos.

El catalizador que sale del reactor se denomina catalizador desactivado y contiene hidrocarburos adsorbidos en su superficie. Estos se eliminan mediante agotamiento con vapor antes de que el catalizador entre en el regenerador. La temperatura del regenerador y la eliminación de coque por combustión se controlan variando el caudal de aire de manera tal que los gases de combustión contengan preponderantemente CO y no CO₂. El calor de combustión aumenta la temperatura del catalizador hasta 590° C o 670° C y la mayor parte de este calor lo transmite el

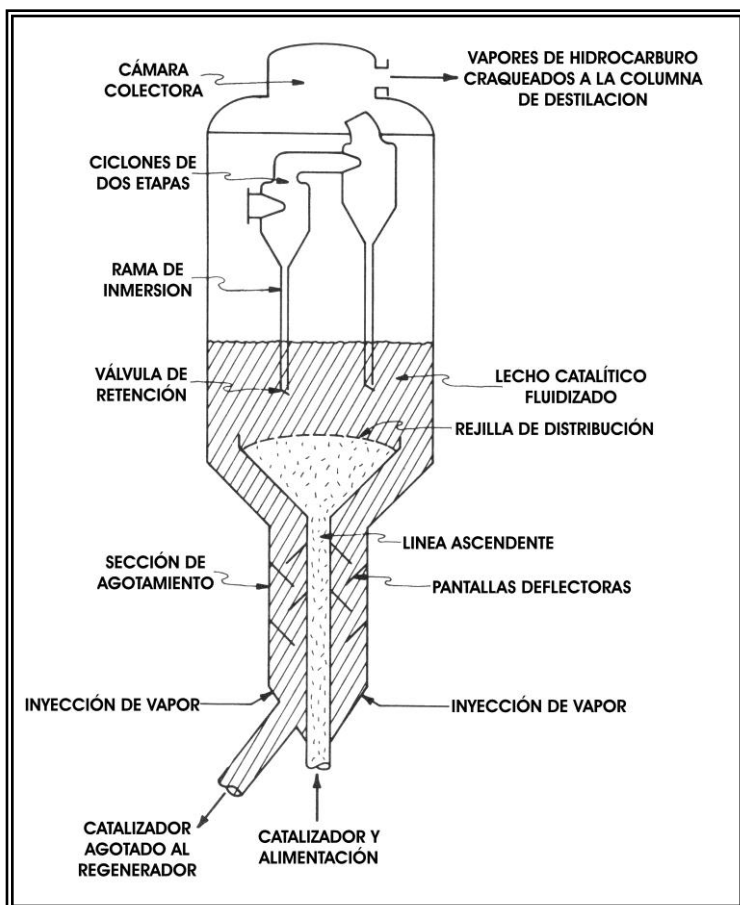


Figura 2

catalizador a la alimentación en la línea ascendente del alimento. El catalizador regenerador contiene de 0,2 a 0,4% en peso de coque residual.

Los gases de combustión que salen del regenerador están enriquecidos en monóxido de carbono el cual se quema a CO₂ en un horno (caldera de calor residual el cual produce vapor) para recuperar la energía del combustible disponible. También, estos gases calientes pueden utilizarse para accionar turbinas de expansión para comprimir el aire de regeneración y generar potencia eléctrica. Las Figuras 2 y 3 muestran diagramas esquemáticos del reactor de CCF y del regenerador característicos y la Figura 4 muestra un diagrama del flujo para una unidad de CCF modelo III.

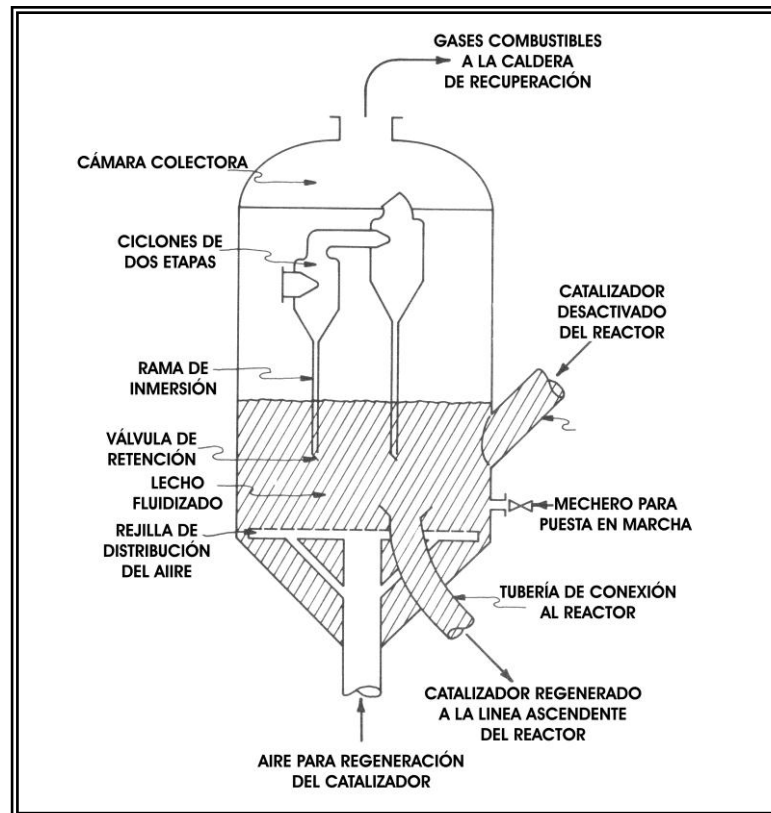


Figura 3

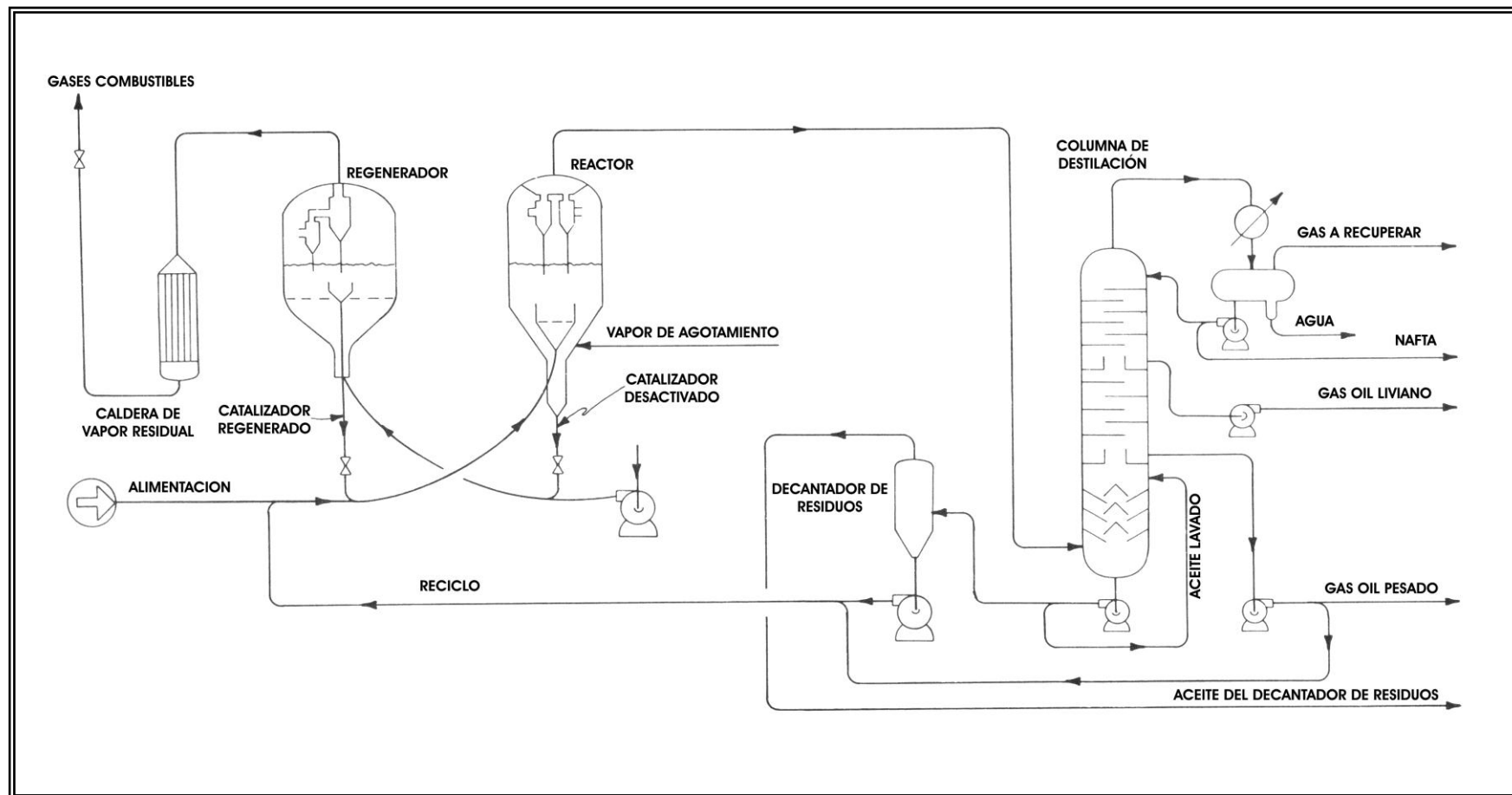


Figura 4

Craqueo catalítico de lecho móvil: la unidad de Craqueo Catalítico Thermofor (CCT) utiliza un lecho sólido continuo y móvil de catalizador que se mueve a través de la unidad en una masa compacta. Uno de los requisitos para la operación en una unidad de lecho móvil es la necesidad de mantener velocidad constante a nivel horizontal del catalizador a través del reactor y del horno de regeneración. La **Figura 5** muestra un diagrama de flujo del proceso para una unidad de CCT. El catalizador baja al reactor desde el depósito de compensación situado encima del mismo. Alrededor del 80 al 95 % del catalizador entra por la cabeza del reactor y se descarga en forma de caída libre, se dispersa en forma de una cortina anular que rodea la tobera de alimentación de la mezcla de fases del hidrocarburo, de manera que el hidrocarburo pulverizado se mezcla con las partículas del catalizador. El catalizador remanente, del 5 al 20 % que está en circulación, entra a través de una corona de tubos periféricos y mantiene la parte superior del lecho catalítico al nivel requerido para dar la alimentación el tiempo suficiente de reacción para lograr el rendimiento deseado.

El catalizador y los hidrocarburos de la alimentación descienden juntos por el reactor hacia la zona de separación del vapor de productos en la base. En ella se sacan los productos y el catalizador se lava mediante una corriente ascendente de vapor de agua para eliminar los hidrocarburos atrapados en los huecos existentes entre las partículas y absorbidos sobre el catalizador. El vapor de agua sale del reactor con los productos. También se produce un vapor de purga justo debajo del reactor para actuar como medio de cierre para separar los vapores de hidrocarburo en el reactor de los gases de combustión en el regenerador. El vapor de purga fluye hacia abajo junto con el catalizador al regenerador.

El regenerador en la unidad de CCT era originariamente un horno Thermofor desarrollado por la Socony-Vacuum Oil Company (ahora Mobil) para la regeneración de arcillas utilizadas en el tratamiento de aceites lubricantes. En este horno el coque se eliminaba por combustión del flujo descendente de catalizador en varias etapas, con serpentines refrigerantes entre etapas para mantener la temperatura del catalizador suficientemente baja (por debajo de los 690° C) para prevenir la pérdida de actividad. En unidades de diseño reciente la eliminación del coque por combustión se realiza en una sola etapa sin el uso de serpentines intermedios para eliminar el calor.

En el horno se inyecta aire para quemar el coque del catalizador. En las unidades de CCT el aire puede fluir en equicorriente con el catalizador o puede introducirse hacia la mitad del horno con flujo en contracorriente en la zona superior y con flujo en equicorriente en la parte inferior. Un sistema de separación en la base del horno separa el catalizador de los gases de combustión y el catalizador cae en un recipiente de elevación. En este punto el catalizador es arrastrado por una corriente de aire que lo eleva hacia un tanque superior donde la gran sección de este y la utilización de un panel de separación dan lugar a la caída del catalizador a una pila.

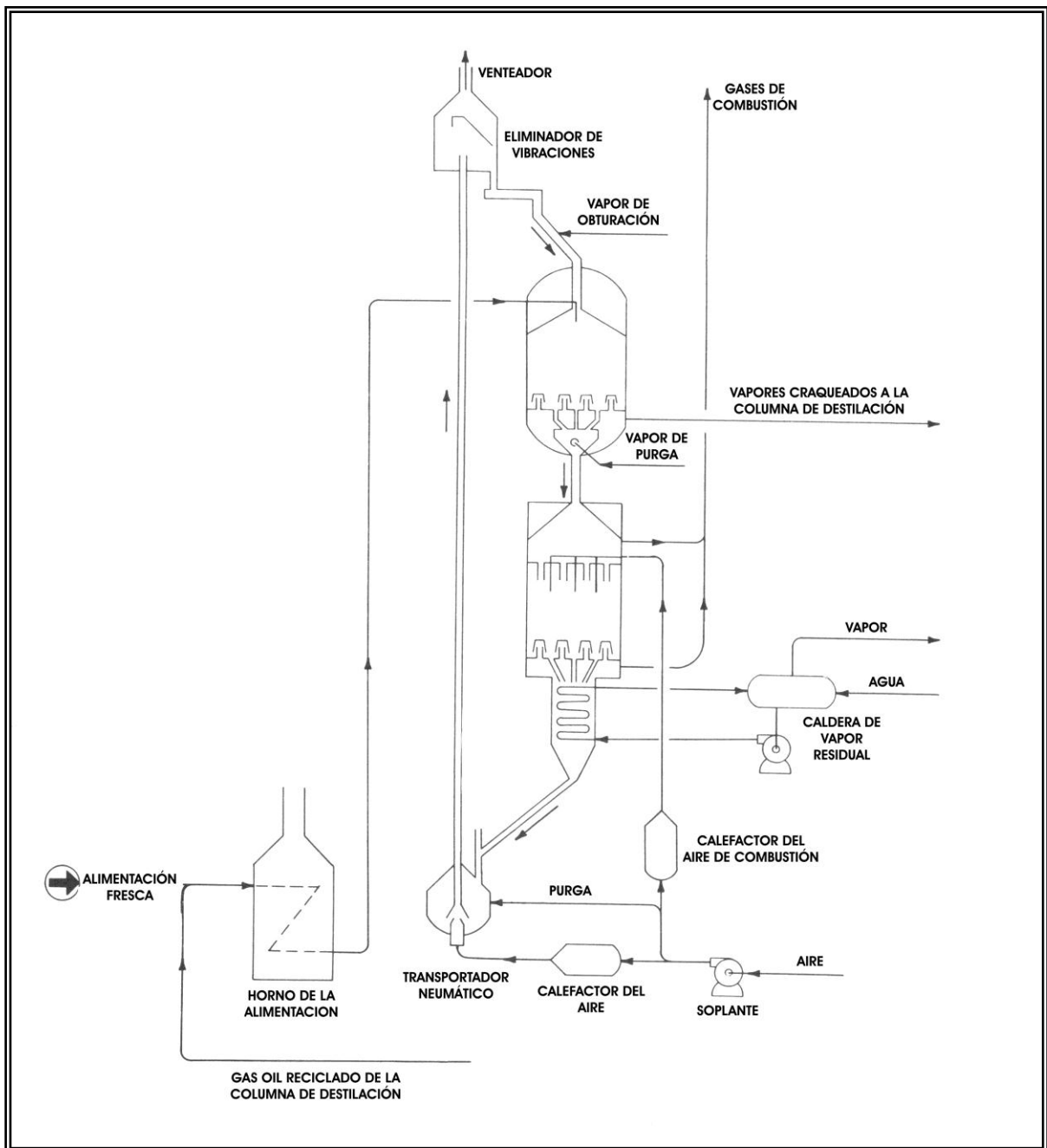
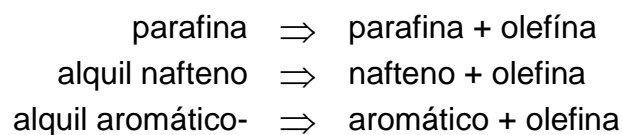


Figura 5

Reacciones de craqueo: los productos formados en el craqueo catalítico son el resultado de una serie de reacciones primarias como secundarias. Se designan como reacciones primarias aquéllas que implican la ruptura inicial del enlace carbono-carbono y la inmediata neutralización del ion carbonio. Las reacciones primarias se pueden representar como sigue:

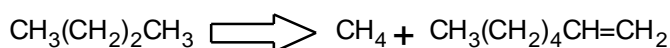


Se sugiere que mecanismo de reacción es el siguiente: los iones carbonio se

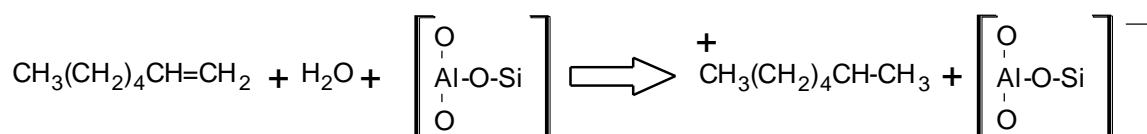
forman inicialmente debido a una pequeña cantidad de craqueo térmico de n-parafinas para formar olefinas. Estas olefinas adicionan un protón del catalizador para formar grandes iones carbonio que se descomponen de acuerdo con la regla beta (la escisión del enlace carbono-carbono tiene lugar en el carbono en posición beta con los iones carbonio y las olefinas) para formar iones carbonio pequeños y olefinas. Los iones carbonio pequeños propagan la reacción en cadena transfiriendo un ion hidrógeno de la n-parafina para formar una pequeña molécula de parafina y un nuevo ion carbonio grande.

Como ejemplo característico de reacción de craqueo de hidrocarburos n-parafínicos se puede observar la siguiente secuencia para el n-octano

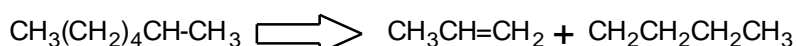
Etapa 1: Reacción de iniciación de craqueo térmico suave:



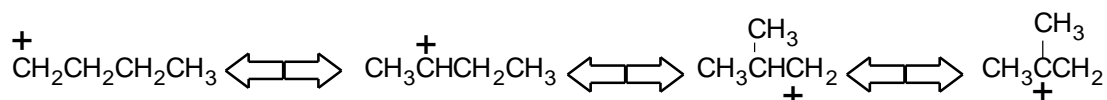
Etapa 2: Transferencia de un protón.



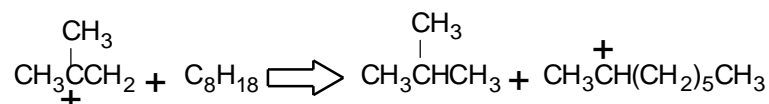
Etapa 3: Escisión beta.



Etapa 4: Reordenamiento hacia una estructura más estable. El orden de estabilidad del ion carbonio es terciario > secundario > primario.



Etapa 5: Transferencia del ión hidrógeno



De este modo, se forma otro ion carbonio grande y la cadena está lista para repetirse a si misma.

Aunque el mecanismo básico es esencialmente el mismo, la forma y la extensión de la respuesta al craqueo catalítico difieren bastante entre los diversos tipos de hidrocarburos.

Craqueo de parafinas: el craqueo catalítico de parafinas se caracteriza por: alta producción de hidrocarburos C₃ y C₄ en los gases craqueados, velocidades de reacción y productos determinados por el tamaño y estructura de las parafinas, e isomerización hacia estructuras ramificadas y formación de hidrocarburos aromáticos resultantes de reacciones secundarias que involucran a olefinas. Con respecto a las velocidades de reacción, el efecto del catalizador es más pronunciado a medida que

aumenta el número de átomos de carbono de la molécula, aunque el efecto no es apreciable hasta que el número de átomos de carbono es por lo menos seis.

La velocidad de craqueo también está influenciada por la estructura de la molécula; así las que contienen átomos de carbono terciarios son las que se craquean más fácilmente, mientras que las que contienen carbonos cuaternarios son las más resistentes. Los compuestos que contienen ambos tipos de átomos tienden a neutralizarse entre sí sobre una base uno a uno. Por ejemplo, el 2,2,4-trimetilpentano (uno terciario y uno cuaternario) se craquea sólo ligeramente más rápido que el n-octano, mientras que el 2,2,4,6,6-pentametilheptano (uno terciario y dos cuaternarios) se craquea a una velocidad inferior a lo que lo hace el n-dodecano.

Craqueo de olefinas: las velocidades de craqueo catalítico de los hidrocarburos olefínicos son mucho más altas que las correspondientes de las parafinas. Las reacciones principales son:

- 1) Ruptura de los enlaces carbono-carbono.
- 2) Isomerización.
- 3) Polimerización.
- 4) Saturación, aromatización y formación de carbono.

La isomerización de las olefinas por saturación y aromatización son responsables del alto número de octano. La mayor velocidad de las reacciones de transferencia de hidrógeno en las olefinas de cadena ramificada, da lugar a que las razones iso-parafinas a parafinas normales sean mayores que las razones de equilibrio de las olefinas originales. Además, los naftenos actúan como dadores de hidrógeno en las reacciones de transferencia con olefinas para dar lugar a isoparafinas y aromáticos.

Craqueo de hidrocarburos nafténicos: la reacción de craqueo de mayor importancia de los naftenos en presencia de catalizadores de alúmina silicatos es la deshidrogenación a aromáticos. Existe también una ruptura del enlace carbono-carbono en ambos, anillo y cadenas laterales ligadas, pero a temperaturas por debajo de los 540° C la reacción de deshidrogenación es considerablemente mayor.

La deshidrogenación es muy alta para los naftenos C₉ y de más alto peso molecular, dando lugar a una nafta de alto octanaje. Los productos líquidos no cíclicos y los gases craqueados resultantes del craqueo de los hidrocarburos nafténicos están más saturados que los resultantes del craqueo de parafinas.

Craqueo de hidrocarburos aromáticos: los hidrocarburos aromáticos con grupos alquilo conteniendo menos de tres átomos de carbono no son muy reactivos. La reacción predominante de los aromáticos con cadenas alquílicas largas es la clara rotura de las cadenas laterales, sin la rotura del anillo. El enlace carbono-carbono roto es el adyacente al anillo y los compuestos de benceno conteniendo grupos alquilo se pueden craquear con la recuperación casi cuantitativa del benceno

CATALIZADORES DE CRAQUEO

Composición, actividad, selectividad: los catalizadores comerciales que se utilizan en el craqueo catalítico pueden dividirse en tres clases:

- 1) Aluminio silicatos naturales.
- 2) Combinaciones de alúmina-silicio sintéticas amorfas.

- 3) Catalizadores de alúmina-silicio sintéticos cristalinos llamados zeolitas o tamices moleculares.

La mayoría de los catalizadores utilizados en las unidades comerciales hoy en día son catalizadores de la clase (3) o mezclas de las clases (2) y (3). Las ventajas de los catalizadores de zeolita sobre los catalizadores naturales y los amorfos sintéticos son:

- 1) Actividad más alta
- 2) Rendimientos en nafta mayores para una conversión dada.
- 3) Producción de naftas conteniendo un mayor porcentaje de hidrocarburos parafínicos y aromáticos.
- 4) Producción menor de coque (y por consiguiente un mayor rendimiento, normalmente, para un nivel de conversión dado).
- 5) Producción de isobutano incrementada.
- 6) Posibilidad de conseguir conversiones más altas por paso sin craqueo excesivo.

La alta actividad del catalizador de craqueo zeolítico permite que el proceso tenga lugar con tiempos de residencia cortos y por ello se ha adoptado en muchas instalaciones para las operaciones de craqueo en la línea ascendente.

Los catalizadores sílice-alúmina, como se vio anteriormente, se dividen en dos grupos: los naturales y los sintéticos y se presentan en forma de pastillas o de polvo finamente dividido en microesferas (sintético) según el proceso utilizado (de lecho móvil o fluido). En la siguiente tabla se da la composición de algunos catalizadores.

COMPOSICIÓN DE ALGUNOS CATALIZADORES

Composición (% peso)	BENTONITA NATURAL	LECHO MÓVIL		LECHO FLUIDO
		HALOSITA	SINTÉTICA	SINTÉTICA
SiO ₂	74	53	87	87
Al ₂ O ₃	18	46	12	13
MgO	5	---	---	---
CaO	3	0,4	---	---
Na ₂ O	0,3	0,1	0,14	0,02
Fe ₂ O ₃	2,0	0,2-0,6	0,2-0,6	0,03
Pérdida de peso a 870° C. (%)	8,5	---	2,5	11,0
Superficie (m ² /gr)	276	164	440	410
Densidad verdadera	2,6	2,72	2,32	---
Densidad aparente, esfera de 4 mm	1,35	1,40	1,09	---
Densidad aparente, microsferas	0,85	0,90	0,70	0,61
Porosidad (% en peso)	48	48	53	---
Diámetro medio de los poros (Å)	53	75	44	43

El catalizador debe poseer desde el principio una buena actividad y mantener, durante mucho tiempo, una actividad normal (actividad de equilibrio). El mantenimiento de la actividad se realiza mediante un aporte, continuo o esporádico, de catalizador fresco. La estabilidad de la actividad influye, pues, sobre el consumo del catalizador.

Existen numerosos modos de medir la actividad del catalizador. Se determina, en una planta piloto, el comportamiento del catalizador con un equipo y en condiciones normalizadas, midiendo la producción de gas y de destilados, así como el carbono depositado. La cantidad de destilados recogida, más las pérdidas,

constituyen el "D + L" (destilante + loss) que es una de las bases empleadas más frecuentemente.

Los diferentes tipos de catalizadores tienen selectividades diferentes, para una misma conversión, como indica la clasificación comparada en la tabla siguiente

SELECTIVIDADES COMPARADAS - OPERACIÓN CON UNA CONVERSIÓN POR PASO DEL 60%, CATALIZADOR DE LECHO FLUIDO

	SÍLICE ALUMINA	SÍLICE NATURAL	SÍLICE MAGNESIA	CATALIZADOR SINTETICO	
				13% ALUMINA	SÍLICE MAGNESIA
Conversión por paso (%)	60	60	60	60	60
Temperatura (° C)	525	525	525	500	500
Nafta obtenida (% volumen)	45,5	47.8	56.2	46,9	57,2
Coque formado (% en peso)	2.9	3.1	2.9	3,4	3.4
Gas seco (% en peso)	9,0	8,7	6,2	9,0	5,0
Butano (% en volumen)	7,0	4.8	3,6	6,4	5,1
Butenos (% en volumen)	9.0	9,2	6,4	7.0	4,9
Número de octanos de la nafta obtenida	95	93,6	91,5	93,7	90.3

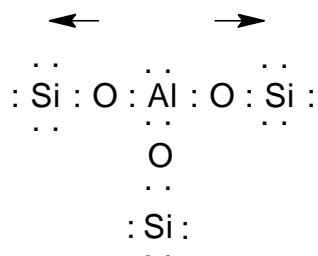
Se ve, por ejemplo, que el catalizador sílice-alúmina tiene menor rendimiento, en nafta, que el catalizador natural que, a su vez, tiene menor rendimiento que el de sílice-magnesia; no obstante, el número de octano de la nafta obtenida es más elevado y su concentración en olefinas menor.

Resistencia mecánica. Dimensión de las partículas: si el frotamiento es demasiado importante, las pérdidas son muy elevadas y otro tanto sucede cuando el catalizador fresco contiene demasiadas partículas finas. Entre 60 y 75% de los granos de un catalizador sintético (sílice-alúmina) tienen un diámetro comprendido entre 40 y 80 micras. La fracción inferior a 20 micras es de solo 2% y la comprendida entre 20 y 40 micras varía entre 10 y 20%. Por encima de 80 micras pueden encontrarse de 5 a 30% de las partículas, según la finura del catalizador.

Regenerabilidad: es fundamental que el coque formado sobre el catalizador se queme fácilmente. Los factores que favorecen esta combustión son la temperatura elevada del regenerador y la naturaleza del coque depositado. El catalizador sílice-alúmina permite alcanzar las temperaturas más elevadas: de 600° a 650° C y forma un coque más fácil de quemar.

Acidez: un catalizador sintético, ya se trate del tipo sílice-alúmina o sílice-magnesia, se ha demostrado, ampliamente, el carácter ácido de algunos centros activos, bien por neutralización con álcali, bien por liberación de la acidez por intercambio iónico o por la liberación de CO₂. De estas medidas se concluye que los centros activos del catalizador presentan una acidez equivalente al ácido sulfúrico de 90%, en peso

Relación Acidez - Actividad: la acidez del catalizador aumenta con su concentración en alúmina, siendo su actividad proporcional a dicha acidez. Se constata que el gel de sílice, o el de alúmina, no presenta aisladamente carácter ácido, pero al estar presentes, por un lado, los grupos **Al-OH** y **Al-O-Al** y, por otro, **Si-OH** y **Si-O-Si**, adoptan un comportamiento ácido por formación de la agrupación **Al⁺⁺⁺:O:Si⁺⁺⁺⁺**. Parece que, como consecuencia de la asimetría eléctrica, se produce el desplazamiento de un par de electrones del enlace **Al:O** hacia el átomo de silicio más cercano, fuertemente cargado:



El ión **Al** se hace más positivo y puede extraer un ión **OH⁻**, de una molécula de agua próxima, quedando el ion **H⁺**, protón, en la superficie del catalizador.

Superficie, poros, desactivación: un catalizador sintético que contenga de 10 a 25% de alúmina, posee, antes de haber sido utilizado, una superficie específica muy elevada (600 a 800 m²/gr) y un volumen de poros que alcanza 0,6 a 0,8 cm³/gr. Estas características, que se miden por adsorción de nitrógeno, evolucionan rápidamente cuando comienza su utilización. Bajo la influencia de la temperatura, su superficie y el volumen de sus poros, disminuyen y su acidez, así como su actividad, decrece. Por encima de los 900° C, la estructura cristalina se desmorona y pierde su actividad.

La desactivación del catalizador es tanto más rápida cuanto mayor es su actividad. Según parece, la desactivación del catalizador fresco, responde en su mayor parte a la elevada temperatura que se alcanza durante la combustión del coque formado, en cantidades importantes, sobre el catalizador muy activo.

Además de la temperatura, desactivan al catalizador las bases inorgánicas u orgánicas (compuestos de nitrógeno). También reducen la acción catalítica, el hierro, el vanadio, el níquel y el cobre, presentes en estado combinado y, en cantidades infinitesimales, en la alimentación, al favorecer las reacciones de deshidrogenación y de condensación con detrimento de la nafta. Los dos últimos citados son diez veces más activos que el hierro.

El nitrógeno reacciona con los centros ácidos sobre el catalizador rebajando su actividad. Los metales se depositan y se acumulan sobre el catalizador y dan lugar a una reducción en el rendimiento al aumentar la formación de coque y disminuir la cantidad de coque eliminado por combustión por unidad de aire, al catalizar la combustión del coque a CO₂ más que a CO. Si se expresan las concentraciones metálicas en el catalizador en ppm en la siguiente forma:



Si la suma es mayor que 1.000 el catalizador está altamente contaminado.

VARIABLES DE PROCESO

Además de la naturaleza de la carga, las principales variables de operación que afectan a la conversión y la distribución de los productos son la temperatura de craqueo, la relación catalizador/alimentación, la velocidad espacial, el tipo y actividad del catalizador y la relación de reciclo. Para una mejor comprensión del proceso deben definirse varios términos:

Actividad: Posibilidad de craquear un gas oil a fracciones de punto de ebullición menor.

Razón catalizador/alimentación = C/A = masa de catalizador/masa de alimentación.

Conversión:

$$\text{Conversión} = 100 \cdot \left(\frac{\text{volumen de alimentación} - \text{volumen de reciclo}}{\text{volumen de alimentación}} \right)$$

Reciclo: Porción del efluente del reactor catalítico no convertido a nafta y a productos más livianos (generalmente las materias que hierven por encima de los 220°C) que se retornan al reactor.

Eficacia:

$$\text{Eficacia} = \frac{\% \text{ de nafta}}{\% \text{ de conversión}} \cdot 100$$

Relación de reciclo = Volumen de reciclo/volumen de alimentación nueva.

Selectividad: La relación del rendimiento de los productos deseados al rendimiento de los productos no deseados (coque y gas).

Velocidad espacial: La velocidad espacial se puede definir o bien sobre base en volumen (VEHL) o en masa (VEHM). En un reactor de lecho fluidizado la VEHL tiene poco significado dada la dificultad de establecer el volumen del lecho. El peso del catalizador en el reactor puede determinarse fácilmente o calcularse a partir del tiempo de residencia y de la razón C/A.

VEHL = Velocidad espacial horaria del líquido basado en volumen:

$$(\text{volumen de alimento}) / (\text{volumen de catalizador}) (\text{hr}).$$

VEHM = Velocidad espacial horaria másica en masa.

$$(\text{kg de alimentación}) / (\text{kg de catalizador}) (\text{hr}).$$

Si **t** es el tiempo de residencia del catalizador en horas, entonces:

$$\text{VEHM} = \left(\frac{1}{t} \right) \cdot \left(\frac{C}{A} \right)$$

Los efectos generales de las variables de operación son las mismas para ambas unidades de lecho móvil y fluidizado pero cada tipo de unidad tiene unas limitaciones especiales que afectan a su importancia. Dentro de los límites de las operaciones normales, aumentando:

- 1) Temperatura de reacción
- 2) Razón catalizador/alimentación
- 3) Actividad del catalizador

se obtiene un aumento de la conversión, mientras que un descenso de la velocidad espacial aumenta la conversión. Se debe destacar que un aumento en la conversión no significa necesariamente un aumento en el rendimiento de nafta, como es el caso de que un aumento de la temperatura por encima de un cierto nivel puede aumentar la conversión, los rendimientos en coque y en gas y el número de octano de la nafta, pero disminuir el rendimiento en nafta.

Para unidades de lecho móvil la temperatura es normalmente la variable de proceso que ocupa el primer lugar, puesto que operan a velocidades de circulación del catalizador máximas. Esto se realiza para aprovechar la mayor eficacia del rendimiento en nafta obtenido al utilizar una razón máxima C/A para obtener conversiones por encima de las obtenidas al operar a razones más bajas C/A y utilizando la temperatura para obtener la conversión deseada.

En muchas unidades de CCF, la conversión y la capacidad están limitadas por las posibilidades de combustión de coque del regenerador. Esta limitación puede ser debida o bien a las limitaciones en la compresión del aire o bien a las temperaturas después de la combustión en los ciclones del regenerador de la última etapa. En cualquier caso, las unidades de CCF operan generalmente a la temperatura máxima práctica del regenerador, con la temperatura del reactor y la relación de producción seleccionadas para minimizar el craqueo secundario de la nafta a coque y gas.

En ambas unidades, de lecho móvil y fluidizado, la presión del reactor está generalmente limitada a 1 a 1,5 kgf/cm²_{man} por el diseño de la unidad y no se utiliza mayormente como una variable de operación. Un incremento en la presión aumenta el rendimiento en coque y el grado de saturación de la nafta, pero disminuye el octanaje de la misma. Su efecto sobre la conversión es bajo.

La carga inicial de catalizador a una unidad de CCF que utilice el craqueo en la línea ascendente es alrededor de 1 ton de catalizador por 100 BPDS (barriles de petróleo diarios) de velocidad de carga (el catalizador en circulación es alrededor de 0,3 ton por BPDS de velocidad de carga con aproximadamente el doble de esta cantidad para la fabricación, etc.).

La velocidad de circulación del catalizador es aproximadamente de 1 ton/min por 1000 BPDS de velocidad de carga.

RECUPERACIÓN DEL CALOR

Los costos de la energía y del combustible son la parte principal de los costos directos del refinado del crudo de petróleo y, como consecuencia del gran aumento en los precios del crudo de petróleo y del gas natural, existe un gran incentivo en conservar el combustible mediante la utilización eficaz de la energía de los gases de salida del regenerador del craqueador catalítico. El control de la temperatura en el regenerador resulta más fácil si el carbono que hay sobre el catalizador se quema a monóxido de carbono más que a dióxido de carbono, puesto que el calor implicado es mucho menor. Además del calor de combustión del monóxido de carbono, los

gases calientes están a temperaturas de 540° C a 590° C y a presiones de 1 a 1,5 kgf/cm²_{man}. Muchos craqueadores catalíticos incluyen calderas de calor residual que recuperan el calor de combustión del CO para obtener vapor y otros utilizan los gases de combustión para impulsar turbinas de para generar energía eléctrica o comprimir el aire utilizado en el regenerador del craqueador catalítico.