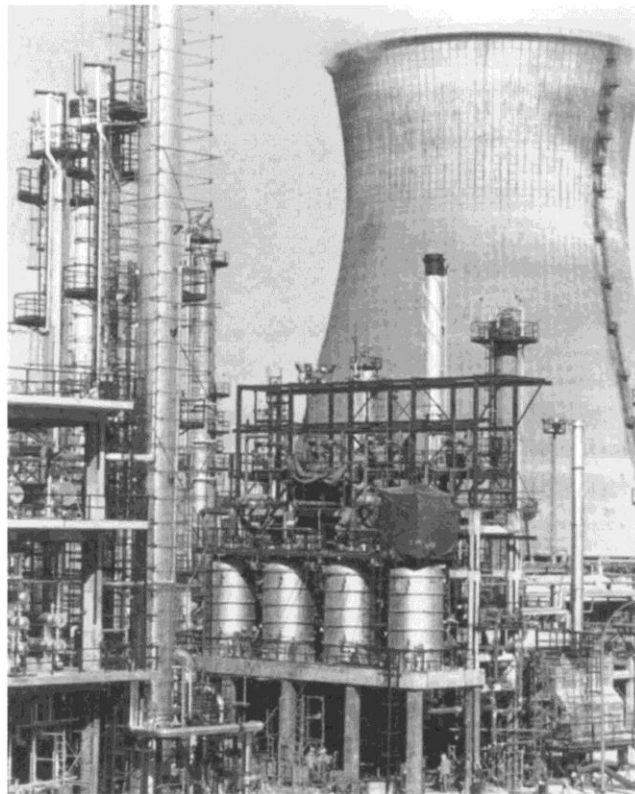




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL
FACULTAD REGIONAL ROSARIO
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA**

CATEDRA DE PROCESOS INDUSTRIALES



REFORMA CATALÍTICA

Reforma catalítica

OBJETIVOS

Ya se sabía, cuando se empezaron a construir los primeros automóviles, que al aumentar la relación de compresión de un motor, mejoraba notablemente la relación potencia/peso del mismo (un motor con una relación de compresión alta entregaba mayor potencia que uno de baja, para la misma cilindrada), pero al intentar elevar la relación de compresión, los motores producían vibraciones, ruidos o explosiones al utilizar nafta de bajo octanaje, por lo que se necesitaba elevar el número de octano de las naftas. De igual manera, los automóviles actuales, al comenzar a utilizar motores a inyección (mono o multipunto) que tienen mayores relaciones de compresión (actualmente la relación de compresión usual es de 10:1) ha producido de que se necesite ese tipo de naftas (ya en el mercado se están presentando naftas de 100 octanos) La única forma de obtenerlas es la utilización del proceso denominado **reformado catalítico**. Este proceso utiliza nafta de diversas fuentes (como la nafta de destilación directa, de bajo octanaje) y las convierte en nafta de alto octanaje

En el reformado catalítico, el cambio en el punto de ebullición de los productos que atraviesan el proceso es relativamente pequeño, ya que las moléculas de hidrocarburos no se craquean, sino que su estructura se reordena para formar compuestos aromáticos de mayor octanaje. De esta forma el reformado catalítico aumenta el octanaje de la nafta más que su rendimiento.

MATERIAS PRIMAS

La alimentación característica de los reformadores catalíticos son las naftas de destilación directas pesadas y cortes de naftas (de 80° C a 190° C), que se obtienen en otros procesos de la planta.

Las materias primas a usar en la reforma se componen de los cuatro grupos de hidrocarburos principales: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PONA), las que son reconvertidas en el proceso. En la siguiente tabla se compara la composición característica de PONA en las materias primas y los productos del reformado

Componente	% Volumen	
	Alimento	Producto
Parafinas	45-55	30-50
Olefinas	0-2	0
Naftenos	30-40	5-10
Aromáticos	5-10	45-60

Las parafinas y los naftenos experimentan dos tipos de reacciones cuando se convierten en componentes de mayor octanaje: ciclización e isomerización. La facilidad y la probabilidad de que ambas se produzcan aumentan con el número de átomos de carbono en las moléculas y es debido a esto que solo se utilicen naftas de destilación directa pesadas como alimento al reformador.

REACCIONES

Como en cualquier serie de reacciones químicas complejas, siempre existen reacciones colaterales que dan lugar a productos indeseables además de los esperados. Las condiciones de reacción deben escogerse de modo que favorezcan las reacciones deseables e inhiban las indeseables. Las reacciones deseables en un reformador catalítico conducen todas ellas a la formación de aromáticos o isoparafinas, tal como sigue:

- 1) Las parafinas se isomerizan y en cierto grado se convierten en naftenos. Los naftenos se convierten posteriormente en aromáticos.
- 2) Las olefinas se saturan para formar parafinas, que luego reaccionan como en 1).
- 3) Los naftenos se convierten en aromáticos.
- 4) Los aromáticos permanecen esencialmente sin cambio.

Las reacciones que conducen a la formación de productos indeseables son:

- 1) La desalquilación de cadenas laterales sobre naftenos y aromáticos para formar butanos y parafinas de menor peso molecular.
- 2) Craqueo de parafinas y naftenos para formar butano y parafinas de menor peso molecular.

Cuando el catalizador envejece, es necesario cambiar las condiciones de operación del proceso para mantener la selectividad de las reacciones y suprimir las indeseables.

Hay cuatro reacciones principales que tienen lugar durante el reformado. Estas son:

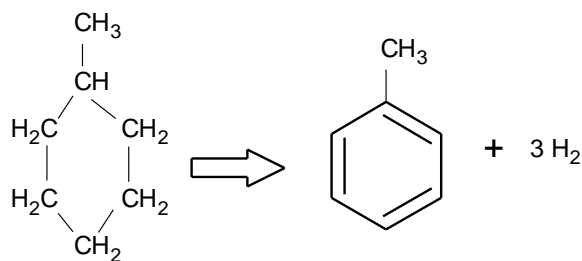
- 1) Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.
- 2) Deshidrociclación de parafinas a aromáticos.
- 3) Isomerización.
- 4) Craqueo con hidrógeno.

Las dos primeras de estas reacciones implican una hidrogenación y se discutirán conjuntamente.

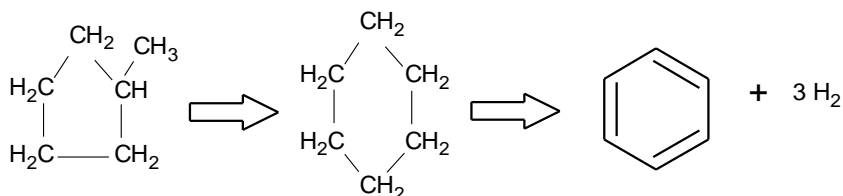
Reacciones de deshidrogenación: las reacciones de deshidrogenación son altamente endotérmicas y dan lugar a un descenso en la temperatura del reactor a medida que la reacción progresa. Además, estas reacciones poseen las velocidades más altas de todas las reacciones de reformado, lo que hace preciso el uso de intercambiadores de calor entre los reactores para mantener la mezcla a temperaturas suficientemente altas para que tengan lugar las reacciones a velocidades prácticas (ver **Figura 1**).

Las principales reacciones de deshidrogenación son:

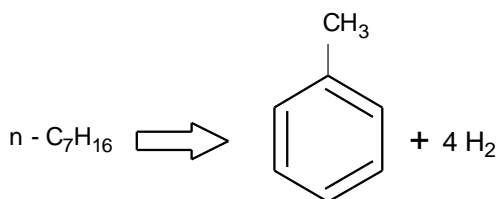
- a) Deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos: por ejemplo, la deshidrogenación del metil ciclo hexano a tolueno.



b) Deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos.



c) Deshidrociclación de parafinas a aromáticos.



La deshidrogenación de los derivados del ciclohexano es una reacción mucho más rápida que cualquiera de las reacciones de deshidroisomerización de alquilciclopentanos o de deshidrociclación de parafinas, sin embargo, las tres reacciones son necesarias para obtener una concentración alta en aromáticos, importantes en el producto para lograr un alto octanaje.

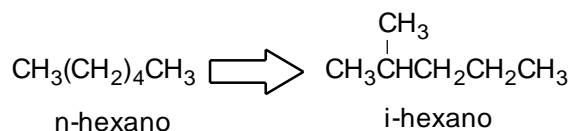
Los líquidos de compuestos aromáticos poseen una densidad más alta que la de las parafinas o naftenos con el mismo número de átomos de carbono; de este modo, un volumen de hidrocarburos parafínicos produce sólo 0,77 volúmenes de aromáticos y un volumen de hidrocarburos nafténicos, alrededor de 0,87 volúmenes. Además, la conversión a aromáticos aumenta la temperatura final de destilación de la nafta, debido a la que los puntos de ebullición de los aromáticos son más altos que los puntos de ebullición de las parafinas y de los naftenos con el mismo número de átomos de carbono.

El rendimiento en aromáticos se incrementa por:

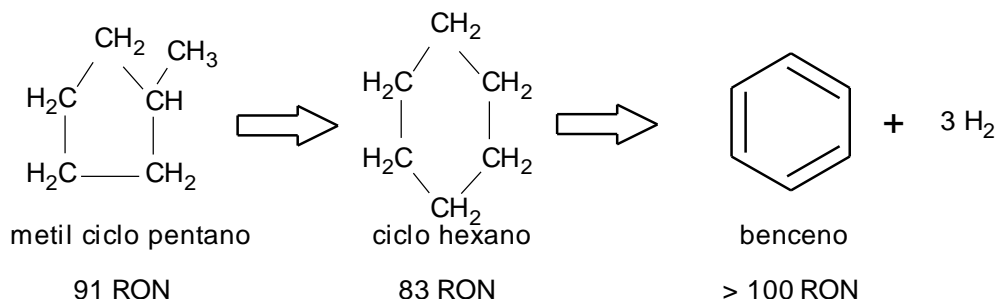
- 1) Temperaturas altas (aumenta la velocidad de reacción pero afecta adversamente al equilibrio).
- 2) Presiones bajas (desplaza al equilibrio químico "a la derecha").
- 3) Velocidades espaciales bajas (promueve el acercamiento al equilibrio).
- 4) Razones molares de hidrógeno a hidrocarburo bajas (desplaza al equilibrio químico "a la derecha", sin embargo debe mantenerse una presión parcial de hidrógeno suficiente para evitar la formación excesiva de coque).

Reacciones de isomerización: la isomerización de parafinas y ciclopentanos da lugar normalmente a productos de más bajo octanaje que el obtenido con su conversión a aromáticos. Sin embargo, hay un aumento sustancial sobre el de los compuestos no isomerizados. Son reacciones rápidas y con pequeños efectos caloríficos.

a) Isomerización de parafinas normales a isoparafinas



b). Isomerización de alquilociclopentanos a ciclohexanos, más su posterior conversión a benceno.

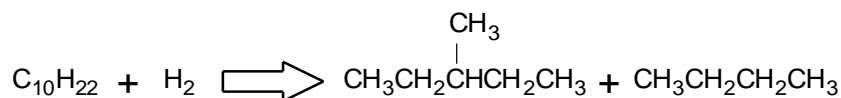


El rendimiento de la isomerización se incrementa por:

- 1) Temperaturas altas (que aumentan la velocidad de reacción).
- 2) Velocidades espaciales bajas.
- 3) Presiones bajas.

No existen efectos sobre la isomerización debido a las razones molares de hidrógeno a hidrocarburo pero las razones de hidrógeno a hidrocarburo altas reducen la presión parcial de hidrocarburo y de esta forma se favorece la formación de isómeros.

Reacciones de craqueo con hidrógeno: las reacciones de craqueo con hidrógeno son exotérmicas y dan lugar a la producción de líquidos de menor peso molecular y productos gaseosos. Son reacciones relativamente lentas y por lo tanto la mayor parte del craqueo con hidrógeno tiene lugar en la última sección del reactor. Las principales reacciones de craqueo con hidrógeno implican el craqueo y la saturación de parafinas (la saturación de los dobles enlaces con hidrógeno que se producen en el craqueo es de gran importancia para evitar la formación de coque, ya que la presencia de dobles enlaces son promotores de formación de compuestos policondensados que terminan en coque)



La concentración de parafinas en la alimentación determina la extensión de la reacción de craqueo con hidrógeno pero la fracción relativa de isómeros producidos en cualquier grupo del mismo peso molecular es independiente del material de carga.

Los rendimientos del craqueo con hidrógeno se incrementan por:

- 1) Temperaturas altas
- 2) Presiones altas

3) Velocidades espaciales bajas.

Para la obtención de productos con rendimientos y calidad elevados, es necesario controlar cuidadosamente las reacciones de craqueo con hidrógeno y aromatización. Las temperaturas del reactor se supervisan cuidadosamente para observar la extensión de cada una de estas reacciones.

PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

El material activo de la mayoría de los catalizadores de reforma catalítica es el platino. Ciertos metales pesados, el sulfuro de hidrógeno, el amoníaco y los compuestos de azufre y nitrógeno orgánicos desactivan al catalizador. Normalmente para eliminar estos materiales se emplea el tratamiento previo de la alimentación en un tratamiento con hidrógeno. El hidrogenador emplea un catalizador de cobalto molibdeno para la conversión de los compuestos de nitrógeno y azufre orgánicos a amoníaco y sulfuro de hidrógeno, los cuales se eliminan del sistema junto con el hidrógeno no reaccionado. El catalizador de hidrogenación retiene los metales presentes en el alimento. El hidrógeno necesario para el hidrogenador se obtiene a partir del reformador catalítico.

Si el intervalo de ebullición del material de carga se debe cambiar, el alimento se vuelve a destilar antes de cargarlo en el reformador catalítico. También, a la alimentación, se la somete a un proceso de destilación a fin de eliminar los cortes por debajo de C₅ (que no ciclizarán a hidrocarburos aromáticos) y los mayores de C₁₄ ya que estos craquean rápidamente produciendo gases y coque. La nafta de destilación directa ligera (C₅-80° C) se compone mayormente de parafinas de bajo peso molecular que tienden a craquear a butano y otras fracciones de menor peso molecular. Como estos componentes no entran en la composición de las naftas, no resulta económico procesar esta corriente en un reformador catalítico. Los hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los 200° C se craquean fácilmente y dan lugar a excesivos depósitos de carbón sobre el catalizador.

ALGUNAS RELACIONES DE LAS REACCIONES BASICAS EN EL REFORMADO CATALITICO CON SUS PARÁMETROS

Reacción	Velocidad reacción	Efecto calorífico	Efecto por la alta presión	Efectos por la alta temperatura	Efecto sobre la producción de hidrógeno	Efecto sobre la presión de vapor Reid	Efecto sobre la densidad	Efecto sobre el rendimiento volumétrico	Efecto sobre el octanaje
Hidrocraqueo	La más baja	Exotérmica	A favor	A favor	Absorbe	Aumento	Descenso	Varía	Aumento
Isomerización	Rápida	Suavemente exotérmica	Ninguno	A favor	Ninguno	Aumento	Ligero descenso	Ligero	Aumento
Ciclización	Baja	Suavemente exotérmica	Se opone	A favor	Desprende	Descenso	Aumento	Descenso	Aumento
Isomerización de naftenos	Rápida	Suavemente exotérmica	Ninguno	A favor	Ninguno	Descenso	Ligero aumento	Ligero descenso	Ligero descenso
Deshidrogenación de naftenos	Muy rápida	Completamente exotérmica	Se opone	A favor	Desprende	Descenso	Aumento	Descenso	Aumento

PROCESOS DE REFORMADO CATALÍTICO

Hoy en día existen varios procesos de reformado principales en uso. Entre los principales se encuentran: Platforming bajo licencia de la UOP (Universal Oil Product), Powerforming (Exxon), Ultraforming (Standard. Oil), Houdriforming y Iso-Plus Houdriforming (Houdry). Catalytic Reforming (Engelhard), y Rheniforming (Chevron). Existen otros varios procesos en uso en algunas refinerías, pero se limitan a unas pocas y no son de interés general.

Los procesos de reformado se clasifican en continuos, cíclicos y semirregeneradores, dependiendo de la frecuencia de regeneración del catalizador. El equipo para los procesos continuos está diseñado para permitir el retiro y reemplazo del catalizador durante el funcionamiento. Como resultado, el catalizador puede regenerarse continuamente y mantenerse en un alto nivel de actividad (tal como se realiza en el craqueo catalítico). Puesto que los depósitos de coque y el equilibrio termodinámico hacia el rendimiento en reformado se favorecen con las presiones de operación bajas, la principal ventaja de la unidad de tipo continuo es la posibilidad de mantener actividades altas del catalizador, mediante regeneración continua del mismo. A fin de evaluar que tipo de proceso se ha de utilizar, se debe realizar un cálculo económico en donde se debe evaluar, para el sistema de regeneración continua, los mayores costos de inversión de capital y los posibles menores costos de operación debidos a los caudales de reciclado de hidrógeno y las presiones necesarias para mantener el depósito de coque a niveles aceptables menores.

La unidad semirregeneradora se halla en el otro extremo del espectro y posee la ventaja de costos de capital mínimos. La regeneración precisa la unidad fuera de servicio. Dependiendo del rigor de la operación, la regeneración requiere intervalos de 6 a 12 meses. Para minimizar los depósitos de coque y consecuentemente la pérdida de actividad del catalizador, se utilizan caudales de reciclado y presiones de operación altas.

El proceso cíclico constituye un compromiso entre estos dos extremos y se caracteriza por tener un reactor de reserva además de los que están en funcionamiento, en el cual se puede regenerar el catalizador sin parar la unidad. Cuando la actividad del catalizador en uno de los reactores en funcionamiento cae por debajo del nivel deseado, el reactor se aísla del sistema y se regenera por admisión de aire caliente que elimina por combustión al carbón. Después de la regeneración se utiliza para reemplazar el siguiente reactor que precise la regeneración.

El proceso de Platforming semirregenerador es característico de las operaciones de semi-regeneradoras, y los demás procesos en cualquiera de las cíclicas o semirregeneradoras. El proceso de Platforming semirregenerador es característico de las operaciones de reformado y se describirá aquí.

La **Figura 1** expone un diagrama de flujo simplificado del proceso de Platforming. El alimento tratado previamente y el hidrógeno reciclado se calientan de 495° C a 520° C antes de entrar en el primer reactor. En el primer reactor la reacción principal es la deshidrogenación de naftenos a aromáticos y, dado que esta reacción es altamente endotérmica, la temperatura desciende considerablemente. Para mantener la velocidad de reacción, los efluentes del primer reactor se calientan nuevamente antes de pasar por el catalizador del segundo reactor. A medida que la carga atraviesa los reactores, las velocidades de reacción descienden, los reactores resultan mayores y resulta menor el recalentamiento necesario. Normalmente para proporcionar el deseado grado de reacción se necesitan tres reactores, siendo necesarios hornos antes de cada reactor para hacer alcanzar a la mezcla la

temperatura de reacción. La mezcla de reacción procedente del último reactor, se enfría y los productos líquidos se condensan. Los gases ricos en hidrógeno se separan de la fase líquida en un separador y el líquido procedente del separador se envía a una columna de fraccionamiento para que sea desbutanizado.

La corriente de gas rica en hidrógeno se divide en una corriente de hidrógeno reciclado y en una producción secundaria de hidrógeno neto que se utiliza en las operaciones de tratamiento con hidrógeno o como combustible.

El proceso de Platforming se clasifica como del tipo semirregenerador debido a que la regeneración del catalizador no es frecuente, siendo normales funcionamientos de 3 a 6 meses entre regeneraciones. En los procesos cíclicos, la regeneración se realiza en ciclos de 24 a 48 horas, incluyéndose un reactor de reserva para que la regeneración pueda realizarse mientras la unidad se halle todavía en funcionamiento. Debido a estas facilidades, los procesos cíclicos son más caros pero ofrecen las ventajas de una presión de operación baja y mayores rendimientos en reformado bajo una misma rigurosidad.

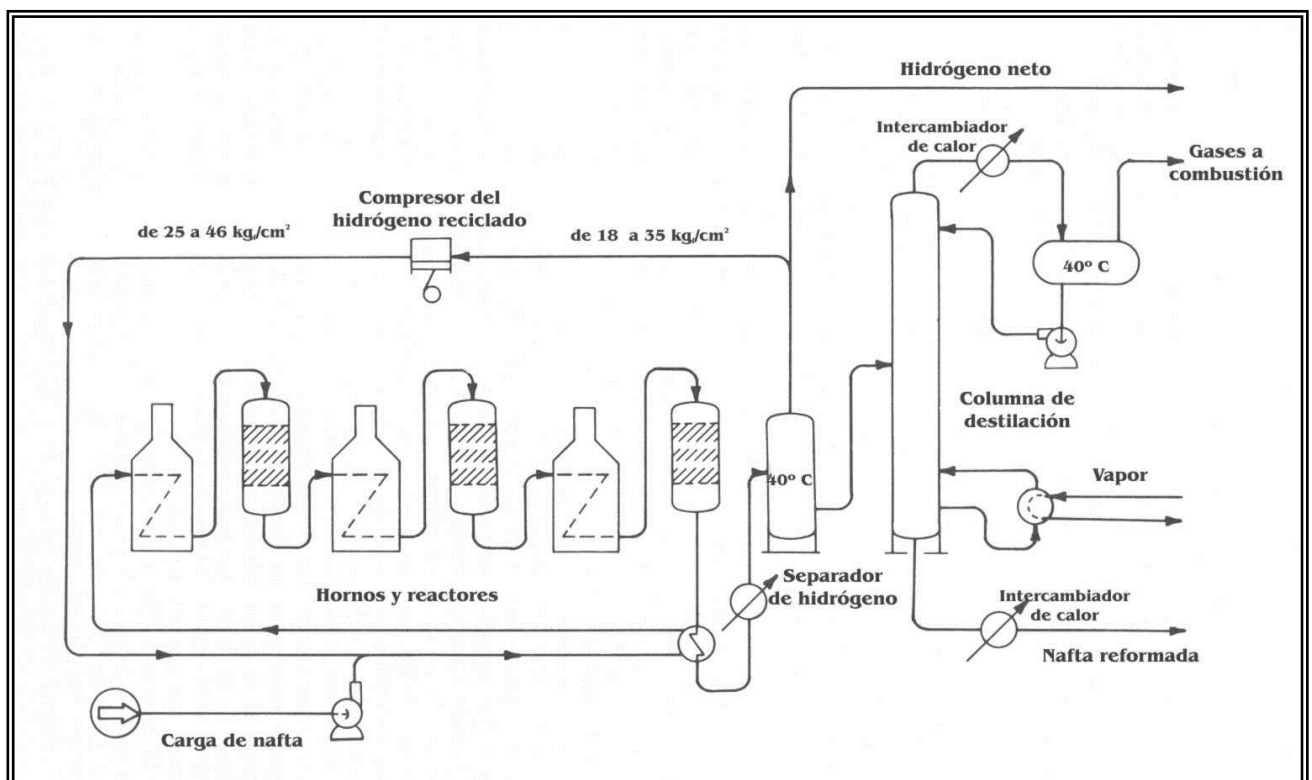


Figura 1

CATALIZADORES DE REFORMADO

Prácticamente todos los catalizadores de reforma son bifuncionales y están constituidos por platino (aproximadamente un 1% P/P) depositado sobre un soporte ácido de alúmina. En muchos casos se agrega renio, que se combina con el platino para formar un catalizador más estable y que permite operar a presiones más bajas. Asimismo el renio hace que el depósito de coque sobre el catalizador sea más poroso, lo que permite que la alimentación pueda llegar durante más tiempo a la superficie del catalizador, haciendo que este se desactive más lentamente. El platino interviene en las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina

proporciona una zona acida para las reacciones de isomerización, ciclización y craqueo con hidrógeno. La actividad de un catalizador de reforma es función del área específica, del volumen del poro y del contenido en platino y cloro activos. La actividad del catalizador se reduce durante el funcionamiento por los depósitos de coque y las pérdidas de cloruros. En un proceso a alta presión pueden procesarse hasta 200 barriles de carga por libra de catalizador, antes de que se precise una regeneración. La actividad del catalizador se puede restablecer por la combustión a alta temperatura del coque. Este tipo de proceso se conoce como semirregenerador y es capaz de operar por períodos de 6 a 12 meses entre regeneraciones. La actividad del catalizador disminuye durante el período de funcionamiento debiéndose aumentar la temperatura de la alimentación a los reactores a medida que el catalizador envejece para mantener el número de octano deseado en el efluente del proceso. Normalmente el catalizador se puede regenerar al menos tres veces antes de ser reemplazado y devuelto al fabricante para su restauración.

Soporte «ácido»: esta normalmente constituido por una alúmina con una superficie inicial ($400 \text{ m}^2/\text{g}$), o también por una alúmina de unos $250 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie, adicionada con un compuesto halogenado: cloruro o fluoruro, mezclados, o solos. La acidez, que aumenta con la cantidad de halógeno, se sitúa por debajo de 1 %, para el cloruro. La incorporación puede efectuarse, al prepararlo, durante la operación o después de la regeneración. El diámetro de las partículas de catalizador es del orden de 2 mm. Con una superficie específica del orden de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, la difusión ejerce, evidentemente, una cierta limitación sobre las reacciones más rápidas tales como la deshidrogenación, cuya velocidad global sigue siendo, no obstante, muy grande. Las reacciones lentas, cuyo polo más extremo es la deshidrociclación, sin duda alguna, no están influenciada por la difusión, es decir, de hecho, por la dimensión de la partícula.

Platino depositado: el platino tiene actividad deshidrogenante muy superior a la de los otros elementos. Los catalizadores comerciales contienen de 0,3 a 1 % de platino, en forma muy dispersa (diámetro de partículas de unos 10 \AA) cuando el catalizador es fresco y ocupa, aproximadamente el 1% de la superficie del soporte.

Efecto de los venenos y de los agentes desactivantes sobre los catalizadores de platino: los catalizadores de platino son muy sensibles al envenenamiento. El soporte ácido puede, igualmente, envenenarse. De hecho, los problemas de envenenamiento son, siempre, muy complejos, por lo que se dará algunas ideas simples y generales, para lo cual, se dividirá los venenos y desactivantes en tres clases:

Metales: perjudican de modo permanente al catalizador. El arsénico es el más nocivo. Debe estar presente en la carga en cantidad inferior a 0,001 ppm. El plomo debe estar en cantidad inferior a 0,05 ppm. Ambos venenos pueden eliminarse con un tratamiento previo. El cobre y el mercurio deben estar en cantidad inferior a 0,05 ppm.

Azufre, nitrógeno, agua y halógenos: estos desactivantes modifican, de modo reversible, el balance de las funciones del catalizador.

Azufre: los compuestos sulfurados producen SH_2 que provoca una inhibición cinética de las funciones hidrogenantes por adsorción de SH_2 en el platino, reduciendo, así, la deshidrogenación y la deshidrociclación sin que sean afectados el hidrocracking y la isomerización.

El azufre, aparece, pues, como un veneno temporal, cuya actuación depende de la presión parcial de SH_2 . Se sabe, no obstante, que el azufre provoca una desactivación permanente por efecto, quizá, de los compuestos oxigenados del mismo, formados durante la regeneración del catalizador.

La eliminación de los compuestos sulfurados puede realizarse de dos maneras, de acuerdo con la concentración en azufre de la carga: cuando es superior a 1000 ppm, es preciso realizar una hidrodesulfuración (**H.D.S.**) con catalizador de molibdato de cobalto, en presencia de hidrógeno y, a continuación, una eliminación del SH_2 de la carga. El nivel de azufre queda así lo suficientemente reducido para que no sea preciso tratar el gas de recirculación. Cuando la concentración está comprendida entre 800 y 30 ppm., puede bastar un simple tratamiento del gas de recirculación que acumula el SH_2 (lavado con dietanolamina, deshidratación con glicol) asociado a un tratamiento de la carga para eliminar el aire disuelto, el agua, etc. El nivel, elevado, de 800 ppm se explica por el hecho de que un gas de recirculación desprovisto de SH_2 provoque una importante reducción de la concentración de azufre a la entrada del reactor (relación molar $\text{H}_2/\text{HC} \sim 5$ a 8). Las cargas con una concentración de azufre inferior a 30 ppm no necesitan, en principio, ningún tratamiento desde el punto de vista del azufre.

De hecho, se elige, frecuentemente, la solución del H.D.S., debido a que permite eliminar otros contaminantes además del azufre (nitrógeno, etc.). Quizá, la H.D.S puede parecer un exceso (pero favorece la vida del catalizador), y confiere una gran flexibilidad a la instalación, permitiéndole una carga cualquiera.

Nitrógeno: los compuestos nitrogenados producen NH_3 que provoca una inhibición cinética de las funciones ácidas, reduciendo, así, la isomerización, el hidrocracking y la deshidrociclación. No se tolera más de 1 ppm en la carga. El nitrógeno puede reducirse con un tratamiento previo.

Agua y halógenos: deben considerarse simultáneamente. El efecto nocivo del agua reside, esencialmente, en la eliminación de los halógenos y, por tanto, de las funciones ácido. El remedio consiste, bien en la eliminación del agua con un eliminación previa, o bien en la inyección de un cloruro en una carga que contiene agua. Así, en el caso de una carga que contiene 15 ppm de agua se inyecta el cloruro únicamente después de la regeneración y sólo durante el tiempo necesario para recuperar las características anteriores; en otros casos, se ha utilizado 1,5 ppm de dicloruro de propileno, inyectado en continuo, para 50 ppm de agua.

Un aumento de la concentración, en halógenos, de la carga, como consecuencia del tratamiento con disolvente clorado, por ejemplo, aumenta la acidez, que conduce, primero, a un incremento de la actividad y, después, a una caída abrupta de los rendimientos por hidrocracking y coquización.

Olefinas y coque: las olefinas provocan la formación de coque. Su concentración debe mantenerse inferior a 2%. Y deben considerarse como los promotores de coquización de la carga (policondensados de las fracciones pesadas) El coque puede considerarse como un veneno permanente, en ausencia de regeneración, o temporal, en las marchas regeneradoras.

Evolución durante el ciclo y regeneración del catalizador: el As, Pb, Cu y Hg dejan, rápidamente, fuera de servicio al catalizador, del que sólo puede recuperarse el platino.

Los otros desactivantes que destruyen el balance de las dos funciones, obligan a trabajar a mayor temperatura para alcanzar el número de octanos lo que, en cualquier caso, favorece la coquización. Más exactamente, la pendiente del aumento de temperatura, depende de todos los factores desactivantes.

El ciclo de operación o se considera terminado, bien cuando no se consigue obtener el número de octano deseado, dentro de los límites de temperatura de la instalación, o cuando el hidrocracking hace la operación no económica. Se procede, entonces, a la regeneración, salvo cuando no está prevista y cuando el catalizador se reemplaza. Según las condiciones y el reactor, la cantidad de coque puede variar entre 1 y 14% del peso del catalizador.

La regeneración con oxígeno se conduce de modo muy progresivo aumentando la cantidad de oxígeno de 2 a 15%, en un gas inerte (normalmente vapor de agua), y la temperatura, pero sin sobrepasar los 500° C para evitar recalentamientos locales perjudiciales al soporte y al platino. El coque disminuye hasta un 0,2%.

Desde el punto de vista técnico, la regeneración se hace:

Cíclicamente, como en los procesos de regeneración frecuente (cada cuatro días por ejemplo), utilizando un reactor suplementario;

En discontinuo, parando la instalación, después de un período de funcionamiento que puede durar de 3 a 12 meses como sucede en los procesos semi-regeneradores.

Envejecimiento permanente y vida del catalizador: la duración total de la vida del catalizador depende de todos los factores precedentes pero el factor esencial de envejecimiento irreversible es la temperatura.

Dicho de otro modo, el catalizador envejece lentamente, normalmente, a su temperatura de trabajo, y los desactivantes citados más arriba (excluyendo los venenos metálicos) sólo intervienen indirectamente por el aumento de la temperatura de trabajo que provocan. El envejecimiento es consecuencia de:

- ▶ Una aglomeración del platino;
- ▶ Una disminución de la superficie específica del soporte

Esto conduce, por otra parte, a un acortamiento de los ciclos sucesivos, entre dos regeneraciones.

Es notable, sin embargo, que el azufre eliminado en forma de SO₂ o SO₃, puede provocar un ataque del soporte e intervenir, así, directamente, de modo irreversible, en el envejecimiento. Podría evitarse enviando, antes de la regeneración, una carga desulfurada que desplazaría el SH₂ adsorbido.

El recambio del catalizador se efectuará de acuerdo con criterios de optimización económica, oponiendo la disminución de rendimiento a una nueva inversión.

En la **Figura 2** se puede observar como varía los principales parámetros de la reforma catalítica (producción de gases y coque, rendimiento en volumen de nafta y temperatura de la alimentación) a medida que al catalizador se lo somete a regeneraciones (en este caso, tres regeneraciones) Como se ve, en los distintos ciclos, a medida que el catalizador se desactiva, la producción de gases y coque aumenta, el rendimiento en volumen de nafta disminuye y la temperatura a la que debe ingresar la alimentación a los reactores se debe aumentar (para mantener el número de octanos deseado) Asimismo se observa que después de la regeneración, esos parámetros no vuelven a sus valores iniciales.

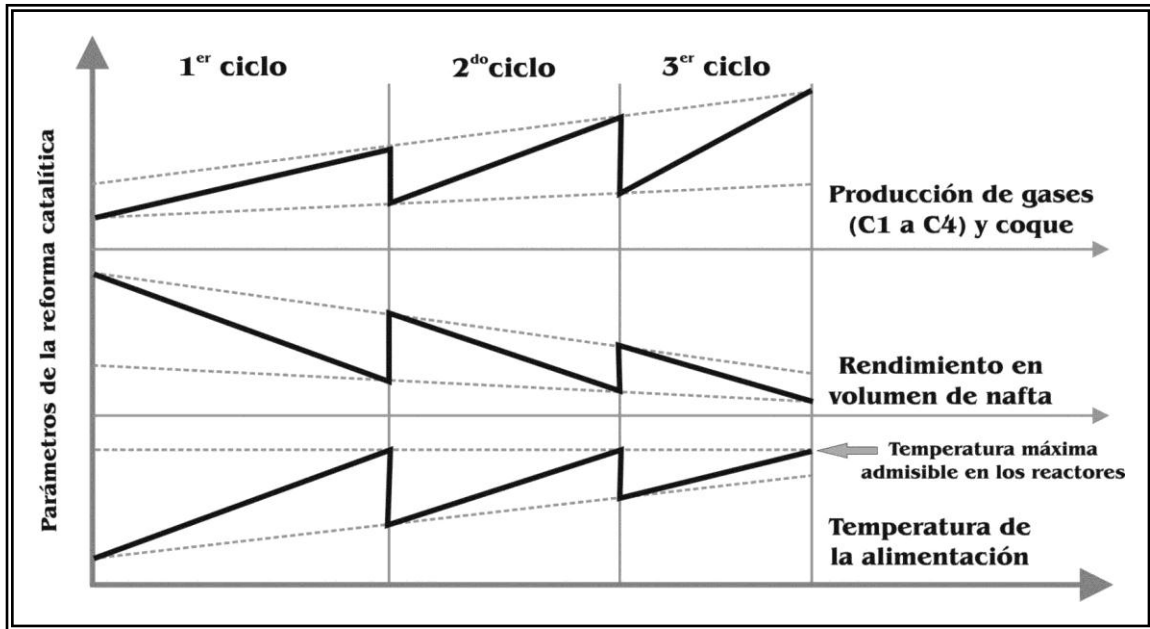


Figura 2

DISEÑO DEL REACTOR

Los reactores que se utilizan en el reformado catalítico varían en tamaño y detalles mecánicos, pero todos poseen unos aspectos básicos tal como muestra la **.Figura 3**. Para hidrogenación, isomerización y craqueo con hidrógeno se utilizan reactores muy similares.

Los reactores tienen un revestimiento interior refractario, el cual se instala para aislar la cubierta de las altas temperaturas de reacción y reducir de esta manera el espesor de metal requerido. Las partes metálicas expuestas a la atmósfera de hidrógeno a alta temperatura, se construyen con acero conteniendo al

menos un 5 % de cromo y un 0,5 % de molibdeno, para resistir la corrosión del hidrógeno.

Para una utilización máxima del volumen disponible del catalizador es necesaria una distribución apropiada del vapor de entrada. Algunos diseños de reactores incluyen flujos radiales para el vapor, en preferencia a los de tipo más simple de un solo paso mostrados aquí. El aspecto más importante de la distribución de vapor es proporcionar un tiempo máximo de contacto con una pérdida mínima de presión.

Para la determinación de la actividad del catalizador y como ayuda en las operaciones de eliminación del coque por combustión, se considera esencial la medida de la temperatura a un mínimo de tres niveles.

Las partículas de catalizador se sostienen generalmente sobre un lecho de esferas de cerámica de una profundidad aproximada de 12 a 16 pulgadas. El tamaño de las esferas varía desde alrededor de 1 pulgada de diámetro en la base hasta alrededor de 0,35 pulgadas de diámetro en la parte superior.

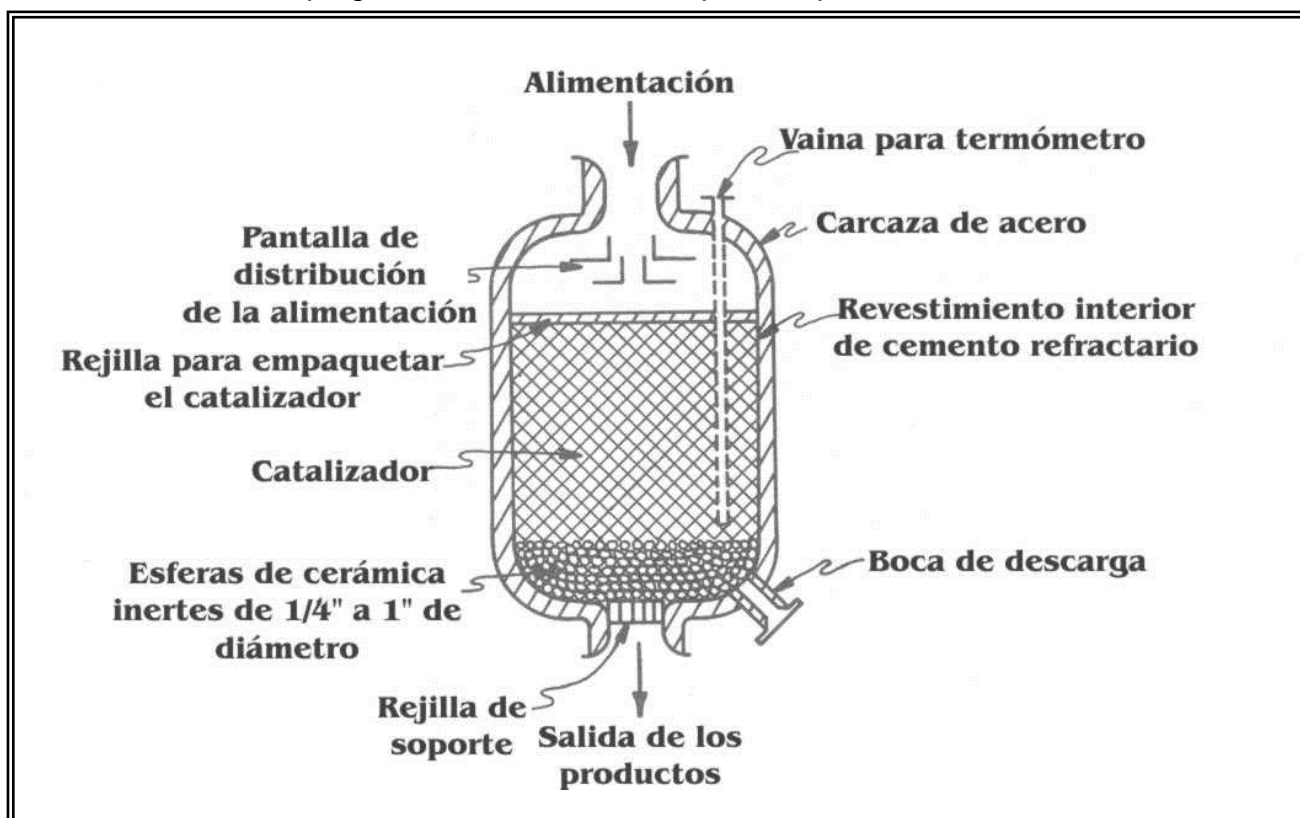


Figura 3

ISOMERIZACIÓN

Puede mejorarse el octanaje de la nafta de destilación directa ($C_5 - 80^\circ C$) utilizando un proceso de isomerización para convertir las n - parafinas en sus isómeros. Esto da lugar a un incremento significativo en el octanaje, ya que, por ejemplo, el n-pentano tiene 61,7 RON y el isopentano se eleva 92,3 RON. En una sola isomerización al RON de la nafta directa puede incrementarse de 70 a 84.

El catalizador utilizado en la isomerización es similar al catalizador de base de platino utilizado en la reforma catalítica, pero las condiciones son mucho menos

rigurosas y solamente se utiliza un reactor. Para mantener alta la actividad catalítica, se añade continuamente un iniciador catalítico tal como cloruro de hidrógeno, pero la desactivación del catalizador tiene lugar tan lentamente que no es necesaria la regeneración del catalizador, excepto para largos intervalos (generalmente mayores de un año). Para minimizar el depósito de carbón sobre el catalizador se utiliza atmósfera de hidrógeno, aunque el consumo de hidrógeno es despreciable.

El número de octano del producto se puede incrementar alrededor de 3 RON mediante fraccionamiento del efluente del reactor, para separar y reciclar la fracción de n-C₅. El rendimiento en el equilibrio de la porción de C₅ del efluente del reactor es alrededor del 77% en i-C₅, y, aumentando mediante fraccionamiento la porción de C₅ hasta el 95 o 98% en i-C₅, puede obtenerse un producto con un octanaje global más alto. Si se instala una columna de fraccionamiento adicional que permita el reciclaje del n-C₆, puede obtenerse una mejora adicional de 4 RON.

La **Figura 4** muestra un esquema de flujo representativo de una unidad de isomerización. Las condiciones de operación características son:

Temperatura del reactor, ° C	120 - 180
Presión, kg/cm ²	18 - 28
Razón molar hidrógeno/hidrocarburo	1,5 - 2,5
VEHL de paso simple: volumen alimentación/hr/volumen del reactor	2:1
Rendimiento en producto líquido, % en peso	>98

Para las refinерías que no tienen los dispositivos del craqueo con hidrógeno para suministrar isobutano como alimento a la unidad de alquilación, puede producirse el iso-butano necesario a partir del n-butano por isomerización. El proceso es muy similar al de la isomerización de la nafta ligera de destilación directa, pero se utiliza un alimento desisobutanizador para concentrar el n-butano en la carga del reactor

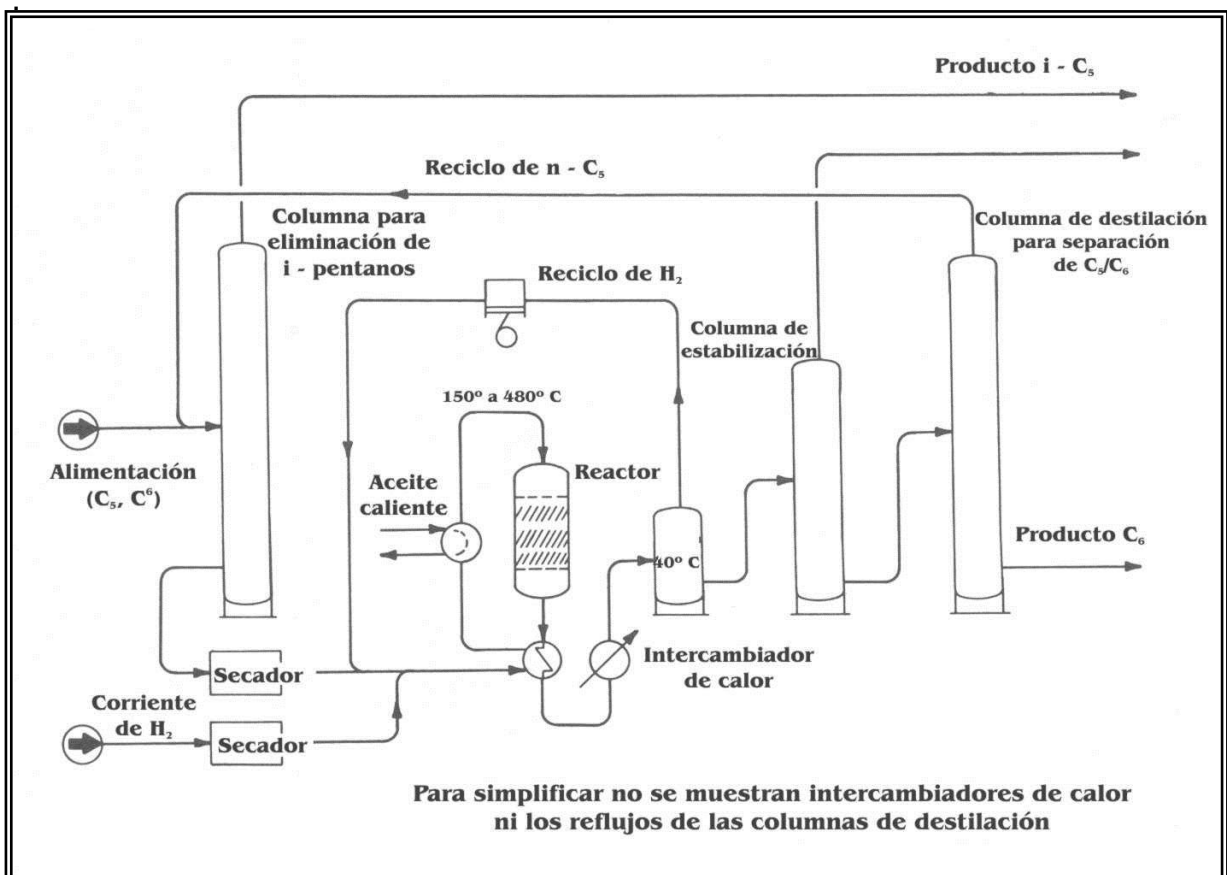


Figura 4