

ESQUEMA GENERAL DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

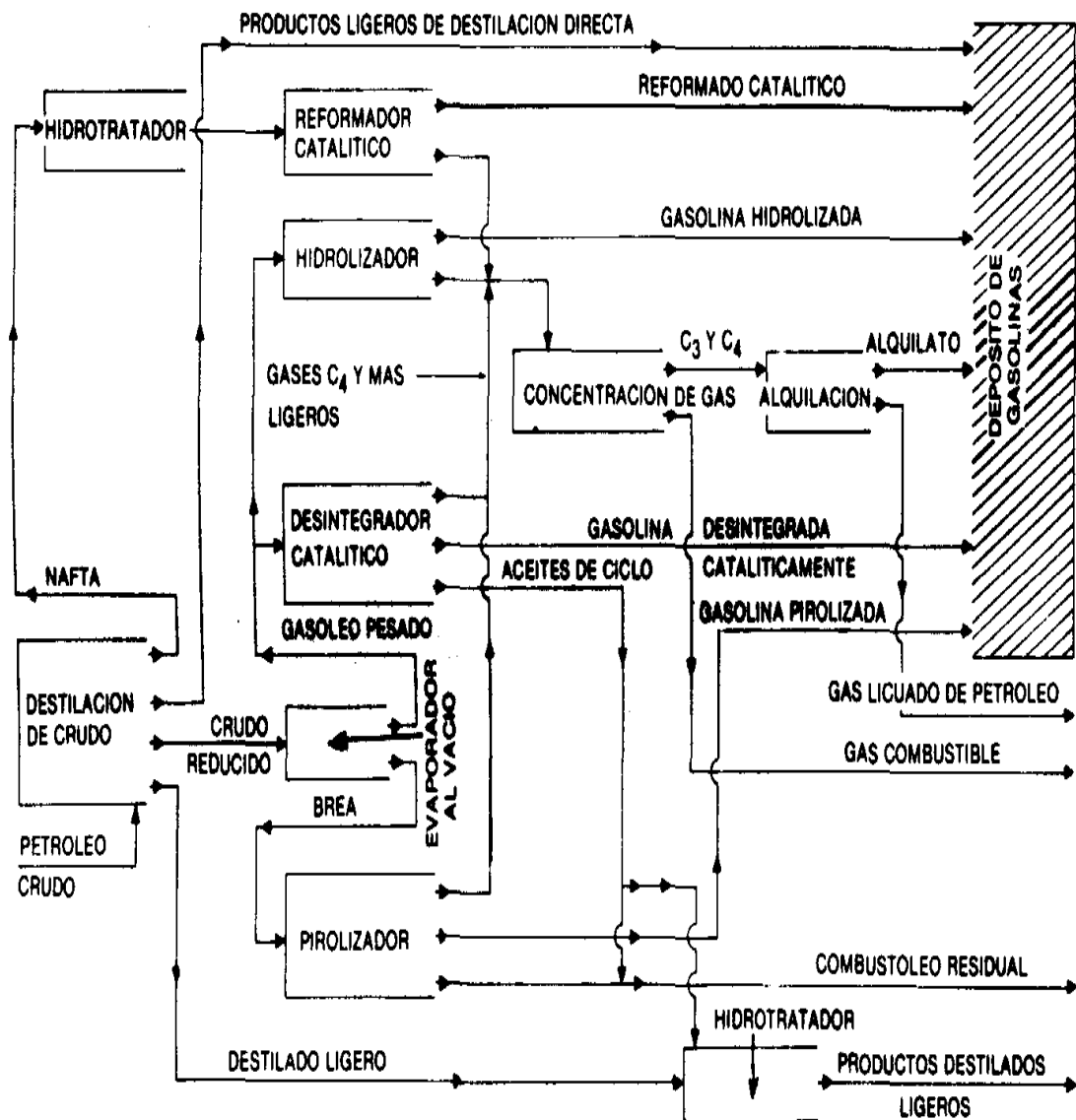


Fig 1. Principales trayectorias de flujo de materiales en una refinería integrada productora de combustibles.

INDUSTRIALIZACIÓN DEL PETROLEO

1. GENERALIDADES

Aunque no existen dos refinerías exactamente iguales, en la fig. 1 se muestra esquemáticamente una refinería integrada típica que realiza procesos de refinación representativos. Por simplicidad, el diagrama se limita a operaciones relacionadas con la producción de combustibles. Se omiten las operaciones de manufactura en las que intervienen aceites lubricantes, ceras, solventes, aceites para caminos, asfalto, sustancias petroquímicas y otros productos no combustibles.

El diagrama se basa en la refinación que se practica en Estados Unidos. Fuera de ese país, los procesos de fabricación de gasolina como desintegración catalítica, alquilación o hidrólisis catalítica son menos comunes.

Entre las unidades de procesamiento básicas para la manufactura de productos combustibles en la industria de la refinación se incluyen: 1) destilación de crudo, 2) reforma catalítica, 3) desintegración catalítica, 4) hidrólisis catalítica, 5) alquilación, 6) pirólisis, 7) hidrotratamiento y 8) concentración de gas.

En las refinerías de petróleo se usan además otros procesos auxiliares, como son unidades tratadoras para purificar tanto los líquidos como los gases producidos, unidades para recuperar el sulfuro de hidrógeno del gas producido y convertirlo en azufre elemental o ácido sulfúrico, estaciones de energía eléctrica, instalaciones generadoras de vapor y lugares para almacenamiento del petróleo crudo y los productos.

1.1. DESTILACION DE CRUDO

A fin de minimizar la corrosión del equipo de refinado, la unidad de destilación de petróleo crudo generalmente es precedida por una de desalado, que reduce el contenido de sal inorgánica de los crudos. Las concentraciones de sal varían ampliamente (de casi cero a varios cientos de libras, expresadas como NaCl por 1 000 barriles).

La unidad destiladora simplemente separa físicamente el petróleo crudo por destilación fraccionada en componentes de cierto intervalo de ebullición, de modo que pueden ser procesados adecuadamente en pasos posteriores para formar productos específicos. Aunque los intervalos de ebullición de estos componentes (o fracciones) varían según las refinerías, una unidad destiladora de crudo (o simplemente unidad de crudo) separa éste (como se indica en la fig. 1) en las siguientes fracciones:

A. Por destilación a la presión atmosférica:

1. Fracción ligera de destilación directa, que consiste principalmente en hidrocarburos C_5 y C_6 y pero que también contiene algo de C_4 , e hidrocarburos gaseosos más ligeros disueltos en el crudo.

2. Fracción de nafta, intervalo nominal de ebullición de 200-400 °F (93-204 °C).
3. Destilado ligero, con intervalo de ebullición de 400-500 °F (204-343 °C).

B. Por evaporación al vacío (“flasheo”).

1. Gasóleo pesado con intervalo de ebullición de 650-1 050 °F (343-566 °C).
2. Una brea residual no destilable.

En la parte de destilación a presión atmosférica de la unidad, el petróleo crudo se calienta a una temperatura a la cual es vaporizado parcialmente y después se introduce a una columna de destilación, a corta distancia del fondo. El recipiente cilíndrico está equipado con numerosos “platos” entre los cuales los vapores de hidrocarburos pueden ascender. Cada plato contiene una capa de líquido a través de la cual pueden burbujear los vapores, y el líquido puede fluir continuamente por gravedad hacia abajo al plato que está abajo de él. Conforme ascienden por los platos los vapores se hacen más ligeros (de menor peso molecular y más volátiles) y el líquido que fluye hacia abajo se hace progresivamente más pesado (de mayor peso molecular y menos volátil).

Esta acción a contracorriente tiene por resultado una destilación fraccionada o separación de hidrocarburos según su punto de ebullición. Puede tomarse el líquido de cualquier plato preseleccionado como un producto neto: los líquidos más ligeros (por ejemplo nafta) de los platos cercanos al extremo superior de la columna, y los líquidos más pesados (por ejemplo aceite Diesel) de los platos cercanos a la parte inferior. El intervalo de ebullición del líquido producido neto depende del plato del que se le tome.

Los vapores que contienen los hidrocarburos C6 y más ligeros se toman de la parte superior de la columna como producto neto, pero un líquido que hierve a más de 650 °F (343 °C) se toma del fondo de la columna de destilación de crudo.

Este producto líquido, llamado residuo atmosférico, se calienta aún más y se introduce en una columna de vacío operada a una presión absoluta cercana a 50 mm Hg para obtener el gasóleo pesado y los productos no destilados de brea previamente descritos.

Aunque la columna de vacío contiene cierta estructura interna para minimizar la entrada de brea en los vapores que ascienden y para ayudar a la transferencia de calor entre vapor y líquido, es más bien una cámara en la cual se separan vapor y líquido por evaporación del vacío (“flasheo”) de un solo paso que una columna de destilación fraccionada.

El petróleo crudo y el residuo atmosférico se calientan a las temperaturas deseadas en calentadores tubulares. El petróleo se bombea por el interior de los tubos contenidos en una cámara de combustión refractaria alimentada con petróleo o gas-combustible, de modo que el calor se transfiere por la pared del tubo en parte por convección desde los gases de combustión calientes y en parte por radiación desde las superficies refractarias incandescentes.

Gasolina ligera de destilación directa. Esta fracción generalmente contiene todos los hidrocarburos del crudo más ligeros que el C₇, y consiste principalmente en las familias nativas C₅ y C₆. Esta fracción ligera se estabiliza (este paso no se muestra en la fig. 1) para eliminar los C₄ e hidrocarburos más ligeros, que se envían a una unidad central de

concentración de gases para mayor separación. La mezcla estabilizada C5/C6 usualmente contiene mercaptanos, olorosos, que son tratados para mejorar su olor antes del envío al depósito de gasolina de la refinería.

Entre los componentes de los modernos depósitos de gasolina, la fracción ligera de destilación directa tiene el menor índice de octano (grado antidetonante). Su índice de octano sin plomo, en un caso típico, estará exactamente abajo de 70, mientras que dicho índice para todo el depósito de gasolina de la refinería (considerando un promedio en Estados Unidos) será de aproximadamente 89. La fracción ligera de destilación directa da una buena respuesta en cuanto a índice de octano a las adiciones de alquilos de plomo. También se emplea isomerización para mejorar su índice de octano.

1.2. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN QUÍMICA

Reforma catalítica. La composición química de la fracción de nafta, y por consiguiente su índice de octano, varían con la fuente del crudo, pero dicho índice en promedio estará en el intervalo de 40 a 50 octanos. A fin de hacer a la nafta un componente adecuado para mezclarlo con volúmenes acabados de gasolina, su índice de octano debe elevarse cambiando su composición química. En casi todas las refinerías del mundo se realiza este cambio por medio de reforma catalítica.

Prácticamente toda la nafta que entra a las unidades de reforma catalítica es hidrotratada antes, con objeto de prolongar la vida útil del catalizador del proceso. Un importante subproducto de la reforma catalítica es el hidrógeno, que se utiliza para hidrotratar y para cualquier hidrólisis que se efectúe en la refinería. En algunos casos se produce hidrógeno adicional mediante reforma a vapor de fracciones de gas natural o nafta liger

Desintegración catalítica. El principal objetivo de la desintegración catalítica es convertir en gasolina aquellas fracciones que tienen intervalos de ebullición mayores que el de la gasolina. Un importante objetivo secundario es crear olefinas ligeras, como propileno y butilenos, que se utilizan como materia prima para alquilación de combustible para vehículos y producción petroquímica.

El isobutano, un reactivo necesario para el proceso de alquilación, también es un producto importante para la desintegración catalítica.

Aunque la principal materia prima es el gasóleo separado del crudo por destilación al vacío, frecuentemente se complementa con porciones de destilados ligeros y con fracciones destiladas producidas por operaciones de coquificación térmica. Estas operaciones no se muestran en la fig. 1.

Por razones prácticas, la conversión de materias primas destiladas a sustancias más ligeras no se efectúa totalmente. Los destilados restantes no desintegrados (aceites de ciclo) se emplean como componentes de combustibles para calefacción doméstica (por lo general después de hidrotratamiento) y se mezclan con fracciones residuales para reducir su viscosidad y formar un combustóleo pesado de calidad aceptable, como se muestra en la fig. 1. En algunas refinerías, los aceites de ciclo son hidrolizados para completar su conversión en gasolina.

Los índices de octano sin plomo de las gasolinas desintegradas catalíticamente están en el intervalo de 89 a 93. Después de tratamiento para mejorar el olor, se les envía directamente a la mezcla del depósito de gasolina de la refinería.

Hidrólisis. En cierto sentido, la hidrólisis es complementaria y suplementaria de la desintegración catalítica, pues por hidrólisis se procesan con un catalizador en un ambiente de hidrógeno destilados pesados y, en algunos casos, aceites de ciclo, cuya conversión total es impráctica en unidades de desintegración catalítica. Los principales productos son gasolina o combustibles para aviones a reacción y otros destilados ligeros. Un importante subproducto es el isobutano.

Generalmente la fracción C_5/C_6 se añade directamente a la mezcla en el depósito de gasolina. En algunos casos también se añade la porción más pesada de la gasolina, y en otros la porción puede ser reformada antes para mejorar su índice de octano. En el diagrama de flujo de la fig. 1 se muestra solamente gasóleo pesado como materia prima, y todo el producto líquido como gasolina se envía directamente al depósito de gasolina de la refinería, aunque las opciones mencionadas se efectúan en muy diversas combinaciones.

Pirólisis. La brea, como se produce en la mayoría de las unidades de evaporación al vacío, es demasiado viscosa para ser vendida como combustible pesado sin tratamiento adicional. En algunas refinerías la brea se reprocesa en una unidad de pirólisis [proceso denominado desintegración suave o fraccionamiento de viscosidad (“visbreaking”) en condiciones relativamente suaves para reducir su viscosidad. En muchos casos la pirólisis no reduce la viscosidad lo suficiente y, como se muestra en la fig. 1, dicha reducción se obtiene mezclando la brea con la cantidad necesaria de aceite de ciclo catalítico para producir un combustóleo residual comercial.

En ciertas situaciones es más económico procesar la brea en una unidad de coquificación térmica, de lo que se obtiene como productos principales gasolina, destilados y coque. La gasolina que sale de una unidad coquificadora se maneja de la forma ya descrita.

Después de calcinado, el coque es útil en la fabricación de electrodos, para la que satisface ciertas especificaciones de pureza; sin embargo, se le emplea principalmente en metalurgia y como combustible.

Los destilados que se obtienen en las operaciones de coquificación térmica suelen utilizarse como materia prima para desintegración catalítica; o bien, los destilados más ligeros enviarse al depósito de productos destilados de la refinería después de hidrotratamiento.

En unas cuantas refinerías, a partir de la brea se obtiene materia prima adicional para operaciones de desintegración catalítica o hidrólisis, por medio de la extracción al vacío con solventes, por lo común propano. El extracto está relativamente libre de compuestos organometálicos e hidrocarburos de estructura aromática altamente condensada. Así, dicho extracto es adecuado para su manejo en unidades catalíticas. La brea que queda se procesa subsecuentemente en unidades térmicas o se convierte en asfaltos.

La pequeña cantidad de gasolina producida térmicamente como subproducto se envía, después de tratamiento, al depósito correspondiente, o a una unidad de reforma catalítica después de hidrotreatarla, debido a que su índice de octano es relativamente bajo.

Hidrotreamiento. Como herramienta procesadora, el hidrotreamiento tiene numerosas aplicaciones en las refinerías, donde su principal función es purificar, limpiar y mejorar la calidad de las materias primas. En el proceso intervienen hidrógeno y un catalizador. Ya se ha mencionado el empleo de hidrotreamiento de las naftas como un paso previo a la reforma catalítica.

En la fig. 1 se muestra el hidrotreamiento de un bloque único de todo el destilado ligero de crudo y el aceite de ciclo catalítico neto, antes de ser enviados al depósito de destilados ligeros de la refinería. Algunas veces el destilado ligero de crudo puede tener un contenido suficientemente bajo de azufre, lo que permite prescindir del hidrotreamiento; en otros casos sólo una porción del producto se hidrotrea para eliminar los compuestos de azufre nativos. En algunas refinerías se hidrotrean porciones de las materias primas de desintegración catalítica, particularmente si provienen de operaciones térmicas o si su contenido de azufre es excesivamente grande.

La desulfuración es otro objetivo que se persigue en la producción de combustóleos residuales bajos en azufre. Crudos reducidos con contenidos especialmente altos de azufre (del orden del 4% o más) pueden llevarse a niveles del orden del 1 % por evaporación al vacío, hidrodeshulfuración del gasóleo destilado al vacío de mayor contenido, y mezclando el gasóleo de muy bajo contenido de azufre con la brea no tratada para obtener un combustóleo reconstituido bajo en azufre.

Concentración de gas. El sistema concentrador de gas, como se muestra en la fig. 1, reúne productos gaseosos de varias unidades procesadoras y separa físicamente los componentes con el fin de formar, por lo general, una mezcla de C3/C4 que sirve como materia prima para la alquilación, y C2, más ligero, que casi siempre se utiliza totalmente para satisfacer las necesidades de calor dentro de la refinería.

El sulfuro de hidrógeno se elimina de los productos gaseosos en los que aparece por absorción selectiva en soluciones líquidas (usualmente aminas orgánicas). El H₂S liberado de la solución rica en él se convierte por procesamiento adicional en azufre elemental o en H₂SO₄.

Alquilación. En las refinerías de gasolina para automotores, las unidades de alquilación producen una gasolina parafínica de alta calidad mediante la combinación química de isobutano con propileno o butilenos o ambos. También se alquila una pequeña cantidad de pentenos. La alquilación se efectúa con la ayuda catalítica de ácido fluorhídrico o sulfúrico para producir gasolina con índice de octano de 93 a 95.

El propano y el n-butano asociados con las olefinas en las materias primas se separan de las unidades de alquilación como subproductos. Parte del n-butano se envía al depósito de gasolina para ajustar la presión de vapor de ésta a un nivel que permita el rápido y fácil arranque de los motores. El n-butano restante y el propano se emplean para formar gas licuado de petróleo, un combustible limpio que se distribuye fácilmente aun a puntos remotos como gas para fines de calentamiento.

2. DESTILACIÓN A VACIO

Las temperaturas de salida del horno requeridas para la destilación a presión atmosférica de las fracciones más pesadas del crudo de petróleo son tan altas que podrían dar lugar al craqueo térmico, con la consiguiente pérdida de producto y ensuciamiento del equipo. Estas materias que constituye el residuo de la destilación atmosférica se destilan bajo vacío, ya que la temperatura de ebullición desciende al decrecer la presión. La destilación se lleva a cabo con presiones absolutas, en la zona de alimentación de la columna, de 25 a 40 mm de Hg (Fig. 4.9).

Para mejorar la vaporización, se rebaja aún más la presión efectiva (a 10 mm Hg o menos) mediante la adición de vapor a la entrada del horno y a la base de la columna de vacío. La adición de vapor a la entrada del horno incrementa la velocidad en los tubos del horno y minimiza la formación de coque en el horno, así como también disminuye la presión parcial de la totalidad de los hidrocarburos en la columna de vacío. La cantidad de vapor de agotamiento utilizado es una función del intervalo de ebullición del alimento y de la fracción vaporizada, pero generalmente varía de 10 a 50 lb/bl de alimento.

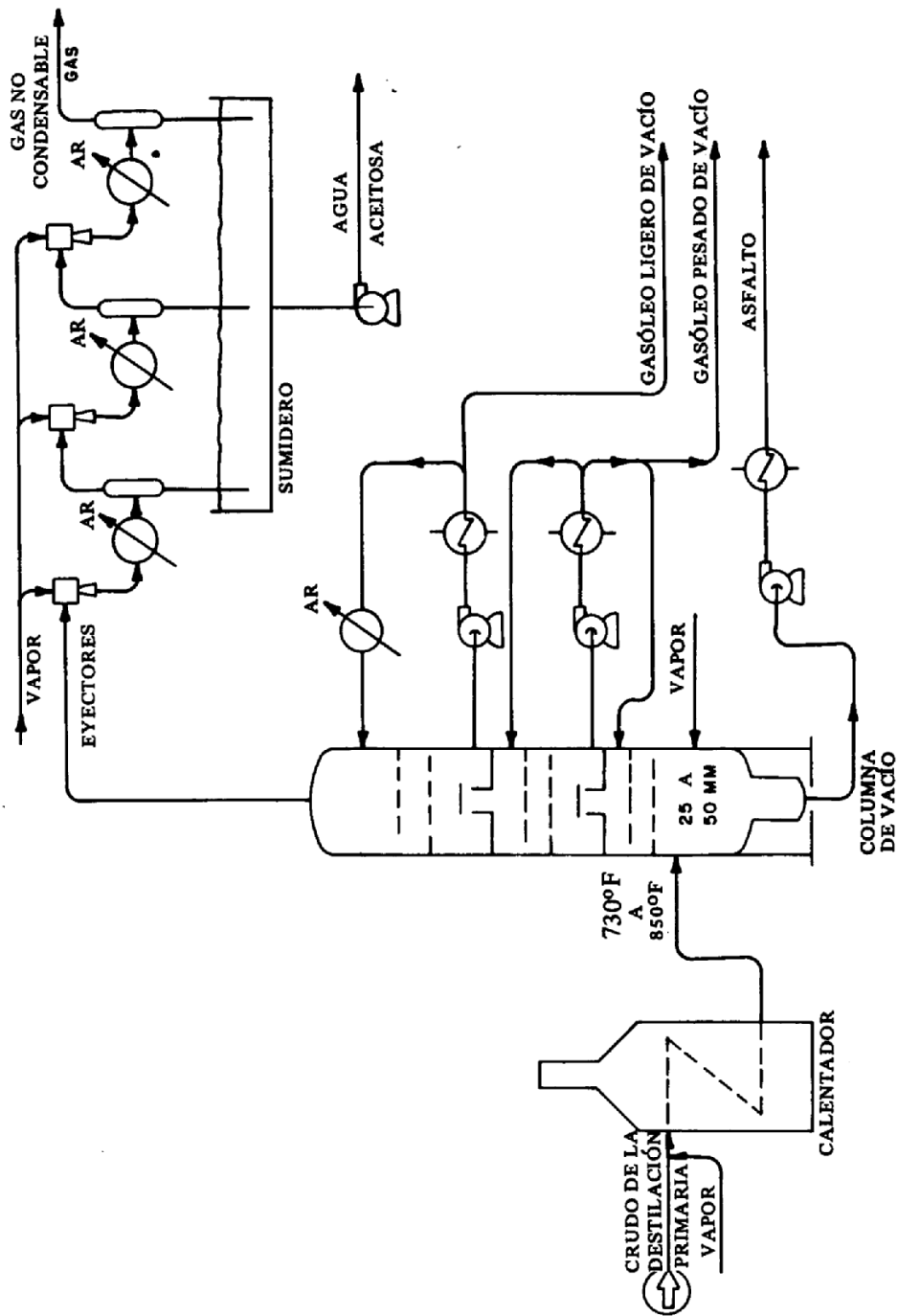
Las temperaturas de salida del horno son también función del intervalo de ebullición del alimento y de la fracción vaporizada, así como también de las características de coquificación del alimento. Velocidades altas en los tubos y la adición de vapor minimizan la formación de coque, utilizándose temperaturas en el intervalo de 730 o 850°F, generalmente.

La presión efectiva (presión total absoluta — presión parcial del vapor) en la zona de alimentación determina la fracción del alimento vaporizada para una temperatura de salida del horno dada, así, es esencial para el diseño de la columna de fraccionamiento, de las líneas superiores y del condensador, minimizar la pérdida de carga entre el dispositivo de inducción del vacío y la zona de flash. Un descenso de unos pocos mm en la pérdida de carga puede ahorrar mucho dinero en los costes de operación.

Las presiones de operación más bajas dan lugar a incrementos significativos en el volumen de vapor por barril vaporizado y, por consiguiente, las columnas de destilación a vacío tienen un diámetro mucho mayor que las columnas a presión atmosférica. No resulta extraño poseer columnas con un diámetro hasta de 40 pies.

La presión de operación deseada se mantiene mediante la utilización de eyectores de vapor y condensadores barométricos o de superficie. El tamaño y el número de eyectores utilizados vienen determinados por las necesidades de vacío y la cantidad de vapor manipulado. Para una presión de 25 mm Hg en la zona de alimentación, se requieren normalmente tres etapas de eyección. La primera etapa condensa el vapor y comprime los gases no condensables, mientras que la segunda y tercera etapas eliminan los gases no condensables de los condensadores. El vacío producido está limitado por la presión de vapor del agua utilizada en los condensadores. Si se suministra agua fría a los condensadores puede obtenerse una presión absoluta menor en la columna de vacío. Aunque más costosos que los condensadores barométricos, la tendencia actual es hacia

el uso de los condensadores de superficie para reducir la contaminación del agua con aceite.



3. HIDROTRATAMIENTO

Es de conocimiento general que el hidrotratamiento comprende diversas aplicaciones en las cuales la calidad de los hidrocarburos líquidos mejora sometiéndolos a condiciones suaves o severas de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador. Así, el hidrotratamiento puede considerarse un tipo bastante especializado de hidrogenación.

El objetivo principal del hidrotratamiento es convertir selectivamente una sustancia en otra deseable o eliminar del sistema una o más sustancias no deseadas incluidas en la materia prima. El empleo del hidrotratamiento es extenso, pues interviene en el procesamiento de más del 30% del crudo refinado en Estados Unidos.

Aunque los catalizadores y la técnica ya se conocían, la disponibilidad de una dotación disponible de hidrógeno como subproducto de la reforma catalítica aceleró el empleo de hidrotratamiento a principios de la década de 1950.

Las aplicaciones del hidrotratamiento son numerosas, y las materias primas utilizadas varían de fracciones ligeras de gasolina a residuos pesados, como lo denotan los objetivos del hidrotratamiento. Entre ellos se incluyen los siguientes procesos: 1) pretratamiento de nafta para unidades de reforma catalítica; 2) desulfuración de combustibles destilados; 3) mejoramiento de la calidad de quemado de los combustibles para aviones a reacción, queroseno y combustibles Diesel; 4) mejoramiento de color, olor y estabilidad en almacenamiento de diversos combustibles y productos de petróleo; 5) pretratamiento de materia prima para desintegración catalítica y aceites de ciclo por eliminación de metales, azufre y nitrógeno, y reducción de compuestos aromáticos policíclicos; 6) mejoramiento de la calidad de los aceites lubricantes; 7) purificación de subproductos aromáticos ligeros de las operaciones de pirólisis, y 8) reducción del contenido de azufre de combustibles residuales.

Algunas de las reacciones empleadas comúnmente en los procesos de hidrotratamiento son:

1. Eliminación del azufre a partir de sus combinaciones orgánicas en varios tipos de compuestos por hidrodesulfuración para formar H_2S .
2. Eliminación del nitrógeno en forma de amoníaco (NH_3) a partir de sus combinaciones orgánicas.
3. Eliminación de diolefinas para formar parafinas y naftenos.
4. Hidrogenación de compuestos no aromáticos para formar naftenos, a fin de mejorar la calidad de quemado de ciertos combustibles.
5. Hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos de modo que sólo quede un anillo aromático en la molécula; o bien, si se desea, todos los anillos aromáticos pueden saturarse.
6. Eliminación de oxígeno de sus combinaciones orgánicas como H_2O .

7. Descomposición y eliminación de compuestos organometálicos, por ejemplo compuestos de arsénico de naftas, mediante retención de estos metales en el catalizador.

El vanadio y el níquel pueden eliminarse de los gasóleos que se utilizan como materia prima para desintegración catalítica.

Los compuestos sulfuro de hidrógeno, amoniaco y agua se eliminan del producto líquido hidrotratado por agotamiento en la sección estabilizadora de la unidad.

Como se muestra en la fig. 6, que es una representación generalizada de la mayoría de los procesos de hidrotratamiento, los componentes esenciales son: 1) calentadores y equipo de intercambio de calor; 2) sección del reactor de lecho fijo, que contiene el catalizador y funciona a presiones que varían de 100 a 3 000 psig, dependiendo de las necesidades del tratamiento; 3) sección separadora de gas y líquido; 4) el sistema de reciclaje de hidrógeno, y 5) un separador o estabilizador del producto líquido.

La materia prima líquida se precalienta por intercambio de calor con el efluente del reactor y se eleva a la temperatura de entrada en el reactor en un dispositivo para calentamiento. Una corriente de hidrógeno de reciclaje entra en contacto con la materia prima. La corriente de reciclaje de hidrógeno excede de la necesaria para la reacción química, con el fin de impedir la acumulación de depósitos carbonáceos desactivadores en el catalizador. Parte del hidrógeno de reciclaje frío puede introducirse en el reactor en puntos intermedios de la zona de reacción para actuar como medio de absorción de calor, y hacer así el perfil de temperatura del reactor más próximo al isotérmico de lo que estaría sin los enfriadores de gas.

Para reponer el hidrógeno consumido en la reacción y el disuelto, se introduce en el sistema una nueva corriente de hidrógeno ya sea antes o después del compresor de gas de reciclaje y en cantidad suficiente para mantener la presión elegida en la unidad. En muchos hidrotratadores, particularmente en unidades utilizadas para pretratar naftas que han de someterse a reforma catalítica, la producción de hidrógeno del reformador es suficiente y puede enviarse directamente al hidratador sin necesidad de un compresor para el producto reutilizable. En estos casos el hidrógeno, ya utilizado directamente, se separa del efluente líquido enfriado del reactor y se libera de la unidad de hidrotratamiento por control de la presión y se envía a otras unidades donde puede utilizarse o al sistema de gas combustible de la refinería.

La corriente enfriada de efluente del reactor se lleva a un separador, donde el hidrógeno neto o de reciclaje se elimina. El líquido es enviado a un agotador o estabilizador, el cual elimina H_2 , H_2S , NH_3 , H_2O e hidrocarburos ligeros disueltos en el líquido del separador. Cuando se hallan disueltas cantidades relativamente grandes de gases en el separador operado a la presión de la planta, existe la ventaja de enviar el líquido del separador primario a otro que se halla a menor presión. En esta última unidad, parte de los gases disueltos salen del líquido por evaporación a presión reducida ("flasheo") y se separan en este punto, disminuyendo así la carga que hay en el estabilizador. El líquido hidrotratado estabilizado, sin contaminantes indeseables disueltos, se envía para procesamiento subsecuente o mezclarlo con combustibles.

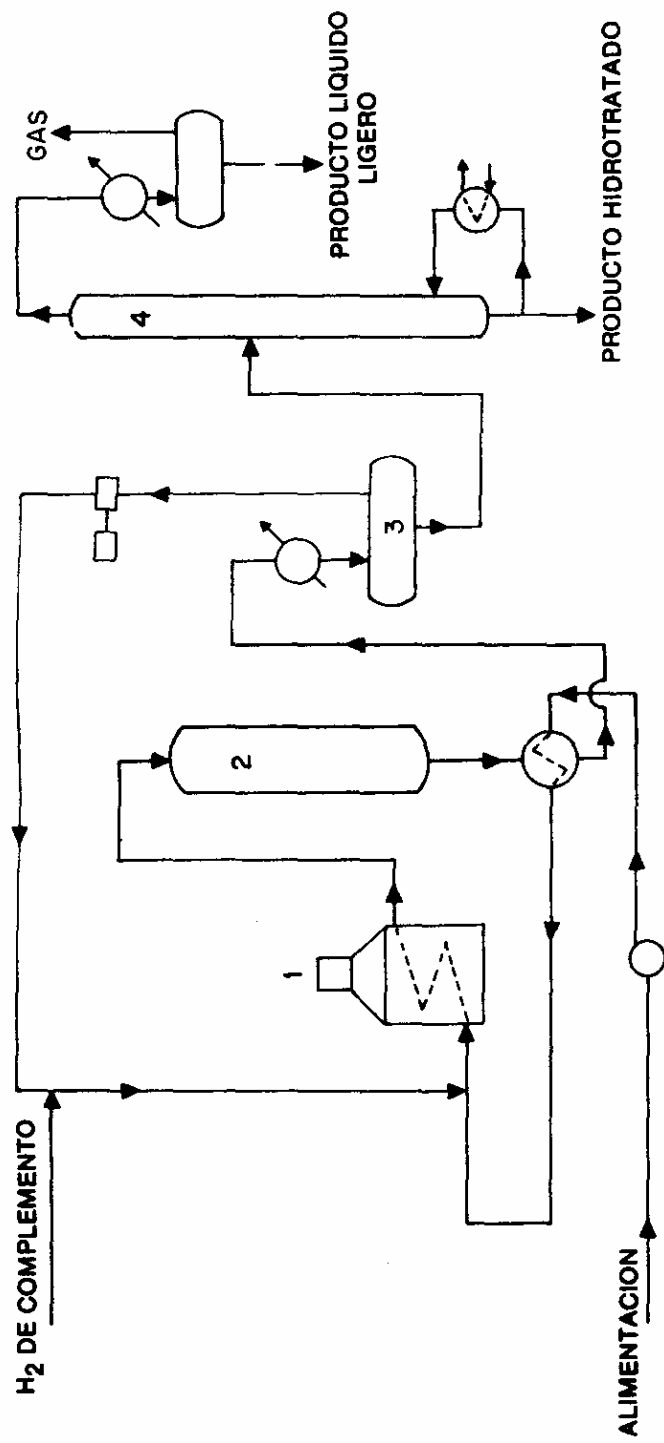


Fig. 6. Unidad hidrotreatadora representativa: 1) calentador, 2) reactor, 3) separador, 4) agotador.

4. REFORMACION CATALITICA

El objetivo de la reforma es el rearrreglo o reformación de la estructura molecular de ciertos carbohidratos, particularmente para mejorar naftas con características antidetonantes deficientes y convertirlas en combustibles para automotores de calidad extra (“premium”), o para producir compuestos aromáticos, en especial de 8 carbonos, benceno y tolueno a partir de fracciones de nafta seleccionadas.

El proceso de reforma catalítica. En la fig. 2, se muestran los componentes esenciales de un proceso de reforma particular. Entre esos componentes se incluyen 1) reactores que contienen el catalizador en lechos fijos, 2) calentadores para elevar la nafta y el gas de reciclaje y para proporcionar el calor de reacción, 3) sistema enfriador del producto y un separador de gas y líquido, 4) sistema de reciclaje de hidrógeno y gas, y 5) estabilizador para separar hidrocarburos ligeros disueltos en el líquido receptor.

Prácticamente toda la nafta introducida a las unidades de reforma catalítica el hidrotratada para eliminar sustancias distintas de hidrocarburos, que afectarían negativamente la estabilidad de los catalizadores de la reforma (metales nobles) desde el punto de vista de su actividad y selectividad. Algunas de las sustancias eliminadas son azufre, nitrógeno, oxígeno y compuestos orgánicos de arsénico y paladio; todos los cuales envenenan los catalizadores.

El catalizador se coloca como un lecho fijo en los tres o más recipientes separados del reactor adiabático, junto con la materia prima. Se precalienta con una mezcla de gas de reciclaje e hidrógeno antes de ser introducido al primer reactor y se recalienta entre los siguientes. Debido a que las reacciones de deshidrogenación son bastante endotérmicas, hay una pérdida importante de temperatura de las sustancias que fluyen y que reaccionan, particularmente en el primer reactor, en donde ocurre una rápida deshidrogenación del nafteno. Además, los efluentes del primero y segundo reactores se recalientan para darles la temperatura adecuada antes de introducirlos en el tercer reactor. Frecuentemente el calentador de carga y los intercalentadores están contenidos en el mismo horno.

El efluente del último reactor se enfría y se lleva a un recipiente, donde la mezcla producida se separa en una fase líquida y otra gaseosa. La mayor parte del gas separado (principalmente hidrógeno) se comprime y reintroduce a los reactores para proporcionar la presión parcial protectora de hidrógeno en el medio ambiente de la reacción.

Un producto neto rico en hidrógeno se extrae del sistema mediante control de la presión, como se muestra en la fig. 2.

El líquido receptor, que contiene disueltos hidrocarburos ligeros, se envía a un fraccionador para obtener un producto refinado estabilizado que puede agregarse a la gasolina terminada. Este líquido generalmente está libre de hidrocarburos más ligeros que C₄. Los hidrocarburos C₄ y más ligeros, separados como cabeza en un fraccionador estabilizador, normalmente se envían a un sistema de concentración de gas dentro de la refinería.

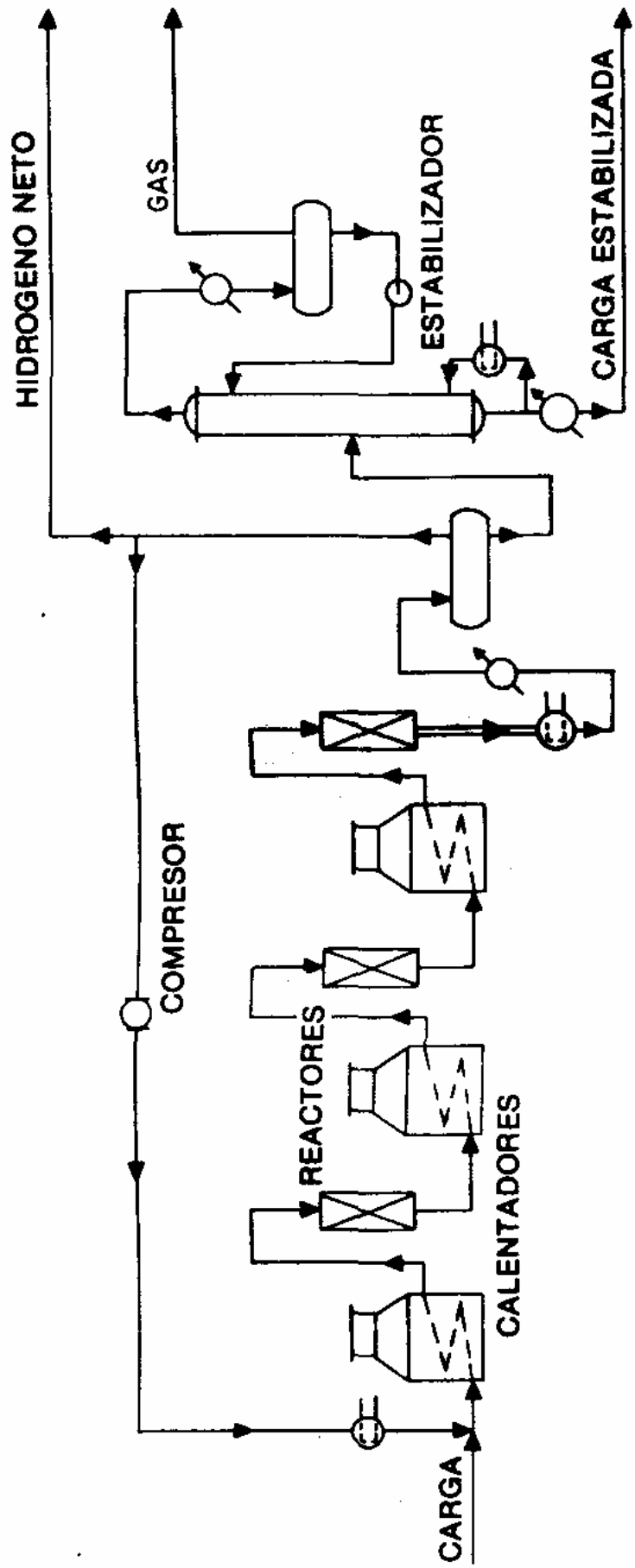


Fig. 2 Programación de un proceso de reforma catalítica. (Universal Oil Products Company.)

5. CRAQUEO CATALÍTICO

Introducida durante la segunda guerra mundial, la desintegración catalítica fluida desplazó progresivamente los anteriores procesos de pirólisis en gran medida. En los primeros procesos de desintegración catalítica se empleaba un sistema cíclico de lecho fijo. Este arreglo ha sido desplazado por unidades de desintegración catalítica fluida.

La desintegración catalítica se emplea principalmente para fabricar gasolina, olefinas C₃ y C₄ e isobutano, por lo general mediante descomposición selectiva de destilados pesados. Debido a que las reacciones de desintegración son gobernadas por catalizadores preparados específicamente, la gasolina producida contiene proporciones sustanciales de hidrocarburos con alto índice de octano, como compuestos aromáticos, parafinas arborescentes y olefinas. Debido a que la reacción de desintegración ocurre de acuerdo con el mecanismo del ion carbonio, hay cantidades relativamente pequeñas de fragmentos más ligeros que el C₃ en los productos. Este resultado contrasta con el de la descomposición de hidrocarburos en la pirólisis por el mecanismo de radicales libres, en el cual se producen cantidades relativamente grandes de fragmentos más ligeros que el C₃. Esta diferencia se ilustra en la tabla 1, en la que se muestran las proporciones típicas de fragmentos de hidrocarburo C₁, C₂, C₃ y C₄ contenidos en los productos de ambos procesos. Algo de hidrógeno se produce tanto en uno como en otro proceso en cantidades variables.

Aceite de ciclo. En la desintegración catalítica también se produce una sustancia conocida como aceite de ciclo. Este es el destilado que hierve después (a mayor temperatura) que la gasolina. Parte del aceite de ciclo puede considerarse una sustancia desintegrada sintética que hierve a una temperatura intermedia entre el punto final de la gasolina y el punto de ebullición inicial de la materia prima.

TABLA 1. Proporciones típicas de fragmento, de hidrocarburos C₁, C₂, C₃ y C₄ en los productos de los procesos de desintegración catalítica y pirólisis.

Porcentaje de moles en la fracción C1-C4	C1	C2	C3	C4	Total
Pirólisis	32	21	24	17	100
Desintegración catalítica	12	11	29	48	100

La porción más pesada del aceite de ciclo, que cae dentro del intervalo de ebullición de la materia prima, está formada por los componentes no desintegrados más refractarios de dicha materia, los cuales son de naturaleza predominantemente aromática. Los aceites de ciclo, que se extraen de las operaciones de desintegración catalítica como productos netos, son útiles como componentes de aceites para calentamiento, materia prima en unidades de hidrólisis, y mezclados con residuos pesados para reducir su viscosidad; los aceites de ciclo altamente aromáticos son materias primas adecuadas para fabricación de negro de humo.

Catalizadores. Las sustancias empleadas como catalizadores en las unidades de desintegración catalítica modernas generalmente son de naturaleza cristalina y algunas veces se denominan catalizadores zeolíticos, debido a que son silicatos de alúmina hidratados modificados. Tienen composiciones patentadas. Estos catalizadores, introducidos a principios de la década de 1960, tienen mayor estabilidad que los polvos, bolas, materia extruida y perlas de compuestos amorfos de sílice y alúmina o de arcillas especialmente tratadas que se usaban anteriormente.

Los catalizadores empleados en unidades de fluido son microesferas secas en aerosol. El tamaño promedio de las partículas del inventario de catalizador en equilibrio en una unidad de fluido es de 60 m de diámetro; 10% nominal en peso de las partículas tiene un tamaño menor de 40 m y otro 10% mayor de 105 atm. La circulación dentro del sistema catalizador reduce gradualmente el tamaño de las microesferas debido a la formación de finos, que salen de la unidad en la corriente de gas de combustión del regenerador. Se agrega catalizador nuevo para reponer estas pérdidas. En muchas unidades esta reposición es cercana a la económicamente óptima para mantener la actividad y selectividad del catalizador.

Como se muestra en la fig. 4, una unidad de desintegración catalítica fluida comprende 1) reactor, 2) regenerador, 3) fraccionador principal, 4) ventilador o compresor, 5) separador de catalizador gastado, 6) equipo de recuperación de catalizador, que incluye a) centrifugas en el interior de reactor y regenerador, b) tanque de sedimentación de suspensiones, c) precipitador electrostático opcional, y 7) unidad recuperadora de gas.

La materia prima (que puede ser precalentada por intercambio o en algunos casos mediante un calentador), junto con productos reutilizables de la sección de fraccionamiento, se mezcla con una corriente controlada de catalizador regenerado caliente.

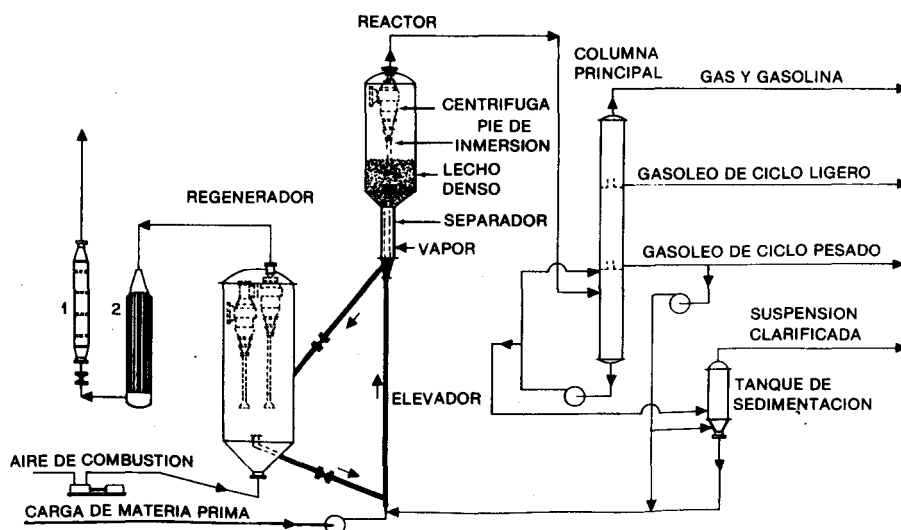


Fig. 4. Proceso de desintegración catalítica fluida: 1) Cámara de orificio reductora de presión, 2) generador de vapor mediante gas de escape. El gas y la gasolina de la columna principal van al sitio de concentración de gas de la planta. (Universal Oil Products Company.)

La mezcla que resulta de aceite vaporizado y catalizador sube por el tubo de elevación a una velocidad tal que las partículas de catalizador se suspenden más o menos dispersas en una fase diluida. Gran parte de la desintegración ocurre en el tubo de elevación. Cuando los vapores de hidrocarburo llegan al reactor, su velocidad lineal se reduce a tal grado que la mayor parte del catalizador se sedimenta hasta formar un lecho de fase densa, cuya cantidad o peso puede controlarse mediante la válvula de la línea de catalizador gastado que va al generador. El resto de la conversión deseada se efectúa conforme los vapores de hidrocarburo pasan por el lecho denso.

Por encima del lecho denso en el reactor se encuentra otra fase diluida de partículas finas de catalizador suspendidas, la mayoría de las cuales está separada de los vapores desintegrados por una o más etapas de centrifugación en la parte superior del recipiente del reactor. Las partículas separadas se regresan a la fase densa a través de un pie de inmersión. Los vapores desintegrados, que llevan una proporción mínima de finos de catalizador, pasan por el fraccionador principal, donde se destilan para formar varios productos. La cabeza de la columna se separa por evaporación al vacío en gas y componentes no estabilizados de gasolina. Estos productos de cabeza se envían a una unidad recuperadora de gas, en donde pueden producirse una gasolina desbutanizada, una fracción C_3/C_4 como materia prima para alquilación, y un gasóleo que contiene C_2 y otros componentes más ligeros. El vapor empleado para separar el catalizador gastado y el aceite de ciclo se elimina como agua del separador de cabeza (no mostrado).

El aceite de ciclo total puede convenirse en el fraccionador principal en un aceite de ciclo ligero, el cual normalmente hierve a una temperatura entre 205 y 345 °C (401 y 653 °F), y que puede usarse finalmente para calentamiento o como combustible Diesel. El aceite de ciclo ligero por lo general es sometido a separación por vapor a fin de eliminar las colas ligeras para control del punto de inflamación. El aceite de ciclo pesado que hierve a más de 345 °C (650 °F) y se extrae de la columna lateralmente por lo general se reintroduce al reactor, como se muestra en la fig. 4. Cuando la conversión es del 75% o más, el material pesado se reprocesa hasta extinción, aunque parte puede retirarse como producto neto. En la desintegración catalítica, se ha estimado tradicionalmente que el porcentaje de conversión de la materia prima es de 100 menos el porcentaje de rendimiento volumétrico del aceite de ciclo neto total producido (100% menos la suma de aceite de ciclo ligero, aceite de ciclo pesado y aceite en suspensión clarificado).

Los residuos de la columna contienen cualesquiera finos de catalizador que escaparon a la recuperación de las centrifugas. Por lo general, un producto se reprocesa en un lugar más alto de la columna para lavar los finos de catalizador de los vapores que entran y después, en la mayoría de los casos, para calentar por intercambio térmico un líquido más frío o para generar calor. Parte de los residuos de la columna se envía a un tanque de sedimentación, donde los finos de catalizador se separan. Posteriormente se regresan al reactor los residuos, sedimentados y concentrados. La cabeza que se obtiene en el tanque de sedimentación es un aceite clarificado libre de catalizador que se extrae como producto neto, generalmente en una cantidad mayor del 5% en volumen del total que entra al tanque. Es un producto refractario altamente aromático que resiste la desintegración, útil como diluyente para reducir la viscosidad de combustibles pesados. El catalizador gastado, que es el lecho denso del reactor, desciende por gravedad en un separador en el cual los vapores de hidrocarburo (que se adsorben allí o dentro de los intersticios de las partículas de catalizador) son retirados mediante flujo a

contracorriente del gas. El catalizador separado desciende por una válvula de control al regenerador, en el cual se quema lo depositado en el catalizador. Un compresor centrífugo introduce aire. El carbono residual del catalizador regenerado es aproximadamente 0.2% en peso del catalizador.

Como en el reactor, la fase diluida que está encima del lecho denso contiene suspendidas partículas finas de catalizador, la mayor parte de las cuales es eliminada por dos etapas de centrifugación y se devuelve a la fase densa a través de pies de inmersión.

Los productos de la combustión están virtualmente libres de oxígeno y contienen cantidades casi iguales de CO y CO₂, así como cierta cantidad de vapor formada por la combustión de las sustancias de bajo contenido de hidrógeno depositadas en el catalizador. Dichos productos se introducen en el regenerador como vapor separador absorbido y humedad en el aire para combustión.

El gas de combustión que sale del regenerador por una válvula de control de presión puede distribuirse por medio de diversos equipos auxiliares, como un intercambiador térmico para generación de vapor (mostrado en la fig. 4). En ocasiones se emplea una caldera de CO (no mostrada), en la cual se genera vapor haciendo arder CO del gas de combustión y otro combustible externo. También puede ocurrir que el gas de combustión se envíe a través de un precipitador electrostático para eliminación de pequeñas partículas de catalizador, cuando la contaminación del aire es de importancia crítica. En algunos casos, el gas de combustión que ha sido lavado puede enviarse a turbinas de gas para disminuir la presión, y la energía recuperada se emplea para hacer funcionar generadores eléctricos.

La unidad de desintegración catalítica fluida funciona como sistema de equilibrio térmico. La combustión química de las sustancias depositadas en el catalizador proporciona 1) el calor necesario para vaporizar y desintegrar el aceite que llega al tubo de elevación, 2) el calor necesario para elevar la temperatura del aire y la del gas de combustión, y 3) el calor necesario para reponer las pérdidas debidas a la radiación. Si se conocen la cantidad que se quema de la materia depositada en el catalizador, la cantidad y temperatura de líquido y de gas que fluyen, y la temperatura de los dos lechos catalíticos densos, pueden establecerse balances de calor para reactor y regenerador y resolverse para encontrar la velocidad de circulación necesaria a fin de satisfacer el balance de calor. En una unidad que procese 40 000 barriles de materia prima por día, circularán unos 5 millones de libras por hora de catalizador entre el reactor y el regenerador en un caso típico.

6. CRAQUEO TERMICO

En el lenguaje de la tecnología petrolera, la palabra desintegración (*cracking*) denota reacciones en las que una molécula de hidrocarburo es fracturada o rota en dos o más fragmentos más pequeños. Otros términos empleados para describir estas reacciones son clivaje, descomposición, fragmentación, pirólisis, ruptura y escisión. El clivaje químico puede ocurrir en un enlace carbono-hidrógeno, uno de carbono o hidrógeno con un átomo inorgánico, como azufre o nitrógeno, o uno carbono-carbono. Puesto que el principal objetivo de la ruptura es la reducción del tamaño de las moléculas de hidrocarburo, la principal reacción implica el rompimiento de enlaces carbono-carbono.

Hay tres tipos principales de desintegración: pirólisis, desintegración catalítica e hidrólisis.

COQUIZACIÓN RETARDADA

Por este proceso se convierten fracciones altamente residuales en gas, gasolina, destilados y coque, con el objetivo de maximizar el rendimiento de destilados y minimizar el de gas, gasolina y coque. Los destilados ligeros se utilizan en aceites domésticos e industriales para calentamiento. Los destilados pesados son materias primas apropiadas para desintegración catalítica. La gasolina que proviene de unidades de coquificación térmica puede mezclarse con combustibles para automotores después de un tratamiento adecuado, o bien puede ser sometida a tratamiento adicional para mejorar su índice de octano por reforma catalítica después de purificarla por hidrotreatmento. Aunque sólo es un subproducto del proceso, el coque de petróleo es útil como combustible para generación de vapor y, si satisface ciertas especificaciones de pureza y de otro tipo, es una de las principales materias primas para la fabricación de electrodos de carbono en las industrias del aluminio y otras electrometalúrgicas.

Actualmente se emplean dos tipos de procesos de coquificación térmica: 1) técnica de coquificación fluida continua, y 2) un proceso semicontinuo cíclico, llamado coquificación retardada, descarbonización o coquificación a baja presión. En los procesos cíclicos, el coque es alternativamente formado en un recipiente o tambor y retirado de él, de modo que, con dos o más de estos tambores repetidos en una unidad, puede llenarse uno de ellos mientras los otros son vaciados. Una unidad de coquificación retardada consiste en las tres secciones mostradas en la fig. 3, más equipo de eliminación y manejo de coque. Ordinariamente la materia prima residual se introduce en el fraccionador, donde entra en contacto con los vapores calientes que llegan del tambor de coque. Aquí cualesquiera componentes ligeros de la materia se evaporan al vacío antes de que aquella se junte con la materia por procesar y se pase del fondo del fraccionador al horno como materia prima mezclada. En el horno se calienta la carga rápidamente a temperaturas cercanas a 480 °C (896 °F). Esta materia prima combinada caliente se introduce entonces al fondo de uno, dos o más recipientes aislados, donde el tiempo de permanencia es suficiente para que el material se desintegre como resultado de su contenido de calor y forme un residuo de coque sólido.

Simultáneamente se forman productos desintegrados más ligeros. Puesto que la reacción en el tambor es endotérmica, la temperatura resultante en la zona es de 425 °C (797 °F). El coque permanece en el tambor y los productos de la desintegración ascienden como

vapores. Estos se envían a la sección de fraccionamiento, donde se separan en gas, gasolina, destilados de intervalos de ebullición elegidos y una fracción pesada, que se reprocessa para desintegrarla a extinción en la sección coquificadora de la unidad.

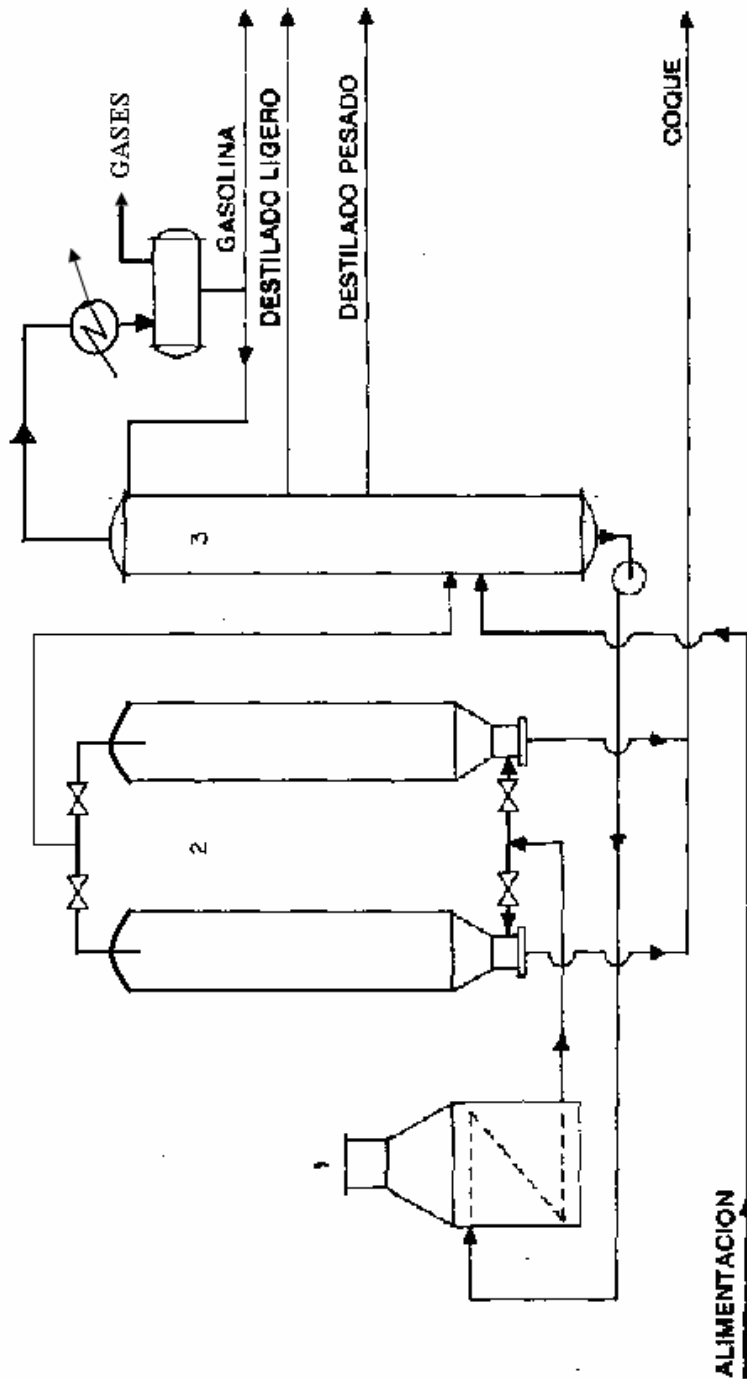


Fig. 3. Unidad de coquificación retardada: 1) horno, 2) tambores de coque, 3) fraccionador. (Universal Products Company.)

Cuando en uno de los tambores se acumula coque a un nivel predeterminado, el flujo se dirige a un tambor vacío precalentado, de modo que la operación de las secciones de horno Y fraccionamiento es continua. El tambor lleno que acaba de retirarse del flujo se limpia con vapor de agua para eliminar otros vapores y se le agrega agua para enfriar el coque, de modo que éste pueda retirarse fácilmente. En los diseños modernos el coque se retira del tambor por corte hidráulico, en el cual chorros de agua van perforando el coque desde la parte superior. Después de esta operación, chorros de agua dirigidos lateralmente separan el coque mediante una acción de corte desde el fondo. El coque cae con el agua en carros o es llevado por ella al lugar de almacenamiento.

Para minimizar el rendimiento de coque, las presiones en el tambor son relativamente bajas: por lo general están en el intervalo de 10 a 70 psig. Puede haber una amplia variación en el rendimiento de los productos, dependiendo de la naturaleza de la materia prima y el intervalo de ebullición de los destilados líquidos producidos.

El proceso de coquificación Fluida (marca reg.) se realiza en equipo similar al empleado en la desintegración catalítica fluida pero funciona mediante la circulación de pequeñas partículas de coque como siembra, que se forman en el proceso en sí en uno o más recipientes en los que se coloca la materia prima. Una pequeña parte de la corriente en circulación de coque se quema en el otro recipiente a fin de elevar su temperatura lo suficiente para obtener el calor de reacción y precalentar el recipiente del reactor. Este último se mantiene a una temperatura de 480 a 565 °C (1 896 a 1 050 °F), Las partículas de coque netas producidas pueden ser transportadas al lugar de almacenamiento por una corriente de aire.

Otras operaciones de pirólisis. El fraccionamiento de viscosidad se utiliza para reducir la viscosidad de residuos pesados mediante pirólisis suave con un rendimiento mínimo de gasolina. La materia prima se hace pasar con una cantidad mínima de gas de reciclaje. Los productos ligeramente desintegrados se separan por destilación en gas, gasolina, un destilado ligero con punto final nominal de aproximadamente 345 °C (650 °F), y un combustóleo residual con viscosidad considerablemente menor que la materia prima. Frecuentemente la viscosidad del residuo de desintegración suave se reduce aún más mezclándolo con aceite de ciclo catalítico para producir un combustóleo comercial que satisface las especificaciones de viscosidad. Aunque las unidades de desintegración suave o fraccionamiento de la viscosidad consisten básicamente en una sección de desintegración y otra de separación, existen algunas variaciones en la disposición del flujo.

7. ALQUILACIÓN

La alquilación se utiliza para producir un componente de la mezcla de gasolina para automóviles, y consiste en la combinación química de isobutano ya sea con propileno, butilenos, amilenos o una combinación de ellos para formar una mezcla de parafinas muy arborescentes con alto índice antidetonante y buena estabilidad. Las reacciones de alquilación se efectúan a temperaturas iguales o ligeramente inferiores a las del intervalo líquido normal del agua y a presiones suficientemente altas para mantener la materia prima y la mezcla de reacción en fase líquida. Se emplea ácido sulfúrico o fluorhídrico como catalizador.

En casi todas las operaciones de alquilación realizadas en la industria refinadora de petróleo se emplean mezclas de butilenos y propilenos como porción olefínica de la materia prima. Solamente se alquila una pequeña cantidad de amileno. El producto alquilato resultante consiste en una mezcla de isoparafinas, que van de pentanos a decanos o parafinas con mayor número de carbonos, no importa qué olefina se utilice como reactivo. La simple adición de isobutano a unas olefinas no explica la formación de esta amplia variedad de compuestos que se encuentra analíticamente en los productos de alquilación. El mecanismo global de reacción es extremadamente complejo.

Los constituyentes alquilatos de la gasolina para automóvil se caracterizan en que tienen índices de octano* de entre 90 y 95 baja sensibilidad (RON y MON casi iguales) y excelente respuesta del índice de octano a la adición de alquilos de plomo. Estas propiedades distinguen a los productos de alquilación como fracciones de alta calidad para mezclado en gasolinas y especialmente en las de calidad extra (premium). Aunque los componentes alquilatos del combustible para automóviles son una mezcla de isómeros parafínicos como amplia variedad de pesos moleculares, caen en el intervalo de ebullición de las gasolinas comerciales. En la tabla 2 se muestra la composición por número de carbonos de un producto alquilato despentanizado particular, fabricado a partir de una mezcla de propileno y butileno en una unidad comercial utilizando ácido fluorhídrico como catalizador. Se incluye esta tabla para indicar el intervalo de pesos moleculares. Aunque en el producto alquilato predominan típicamente las parafinas C₁₁, hay una parte de C₉ y moléculas más pesadas hasta dodecanos, presente en la pequeña proporción de 0.1%.

También resulta de interés la composición isomérica de las parafinas C₈ de este producto alquilato, como se muestra en la tabla 3. Se encontró que mucho más de la mitad de la fracción C de la muestra era 2,2,4-trimetilpentano, que por definición tiene un valor numérico de 100 en la escala de índice de octano. Los altamente arborescentes trimetilpentanos comprenden casi el 90Vo de la fracción C₈, y no se encontró n-octano. En la tabla 4 se dan los índices de octano y otras propiedades de un producto típico alquilato con ácido fluorhídrico (HF). Para productos sin plomo, el MON es sólo ligeramente menor que el RON. Pero con 3 ml de tetraetilo de plomo por galón, el MON excede al RON. Esta relación es típica de los productos alquilatos. Dadas estas características, se aprecia que tales productos tienen baja sensibilidad al índice de octano, lo cual los distingue de las gasolinas que contienen olefinas, compuestos

aromáticos o ambos. El MON de estas últimas gasolinas puede ser varias veces menor que su RON. La calidad de octano de los compuestos alquilatos puede variar dentro de un pequeño intervalo de cinco valores, dependiendo tanto de las cantidades relativas de las diversas olefinas normalmente presentes en la materia prima como de la condición del catalizador y el diseño y condiciones de operación de la planta.

Proceso de alquilación con HF. En la fig. 7 se muestra una de varias configuraciones posibles de un proceso de alquilación con HF. Los principales componentes de esta unidad son 1) el reactor, en el cual entran en íntimo contacto la mezcla de olefinas C3 y C4, el isobutano y el catalizador HF, y en el cual se extrae el calor de reacción; 2) el sistema de ácido, que comprende un sedimentador para separar el ácido y las fases de hidrocarburo, un dispositivo para reciclar ácido al reactor, un regenerador de ácido, y un agotador para eliminar ácido del propano producido neto; y 3) el sistema de fraccionamiento de hidrocarburos, que proporciona una corriente rica en isobutano la cual se reutiliza en el reactor y produce n-butano y propano como productos separados.

La materia prima se trata antes de ser introducida en la unidad alquiladora, principalmente para eliminar compuestos de azufre y agua. La mezcla que contiene olefinas, el HF reutilizable y un producto reutilizable que contiene isobutano en mayor cantidad de la necesaria para reaccionar con las olefinas se introduce en diversas proporciones (sobre las cuales se ejercen derechos de propiedad) al recipiente del reactor. En éste, los hidrocarburos y el ácido entran en íntimo contacto y forman una emulsión, en la cual reaccionan y forman el producto alquilato. De varios modos se elimina gran parte del calor de reacción. En la alquilación con HF comúnmente se emplea agua de enfriamiento en un haz de tubos para intercambio térmico dentro del reactor, a fin de controlar la temperatura de la emulsión.

La emulsión efluente del reactor pasa a un tanque de sedimentación, donde la fase de hidrocarburo se eleva y envía al sistema de fraccionamiento. La fase ácida se envía para su reutilización en el reactor, a fin de mantener la proporción deseada de ácido e hidrocarburos. Una pequeña parte del ácido reutilizable se desvía hacia un regenerador, en el cual HF relativamente puro se destila a partir de una cantidad mínima de compuestos orgánicos pesados y agua. En muchas unidades, el sistema regenerador de ácido funciona en un programa intermitente.

Los hidrocarburos que salen del tanque de sedimentación se introducen a un fraccionador, que separa una cabeza rica en isobutano. Esta corriente se envía al sistema del reactor para su reutilización como aportadora de isobutano en cantidad considerablemente mayor que la requerida para la reacción con las olefinas de la materia prima. Si las olefinas del sistema de alimentación son deficientes en isobutano, se introduce en la unidad alquiladora una corriente exterior saturada, generalmente como mezcla de isobutano y butano normal. Esta corriente se introduce a la columna isoagotadora como se muestra en la fig. 7. El butano normal que entra a la unidad de alquilación con la carga de olefina o en la corriente saturada se extrae del sistema por una salida lateral de la columna isoagotadora, cerca del fondo. En algunos casos, el n-butano se procesa en una unidad de isomerización, desde la cual la mezcla efluente de n-butano e isobutano se regresa al isoagotador como corriente saturada. El producto alquilato se genera en el fondo de la columna isoagotadora.

Cuando la olefina de alimentación contiene propileno y propano, parte de la cabeza obtenida en el isoagotador se envía a un dispositivo que separa el propano como cabeza de destilación. La cola contiene butanos y se une a la corriente de reciclaje de isobutano, como se ilustra en la fig. 7. Debido a que la corriente de propano contendrá una pequeña cantidad de HF disuelto, se requiere un agotador de HF para recuperar el ácido de modo que éste pueda ser devuelto a la sección de reactor con el isobutano de reciclaje.

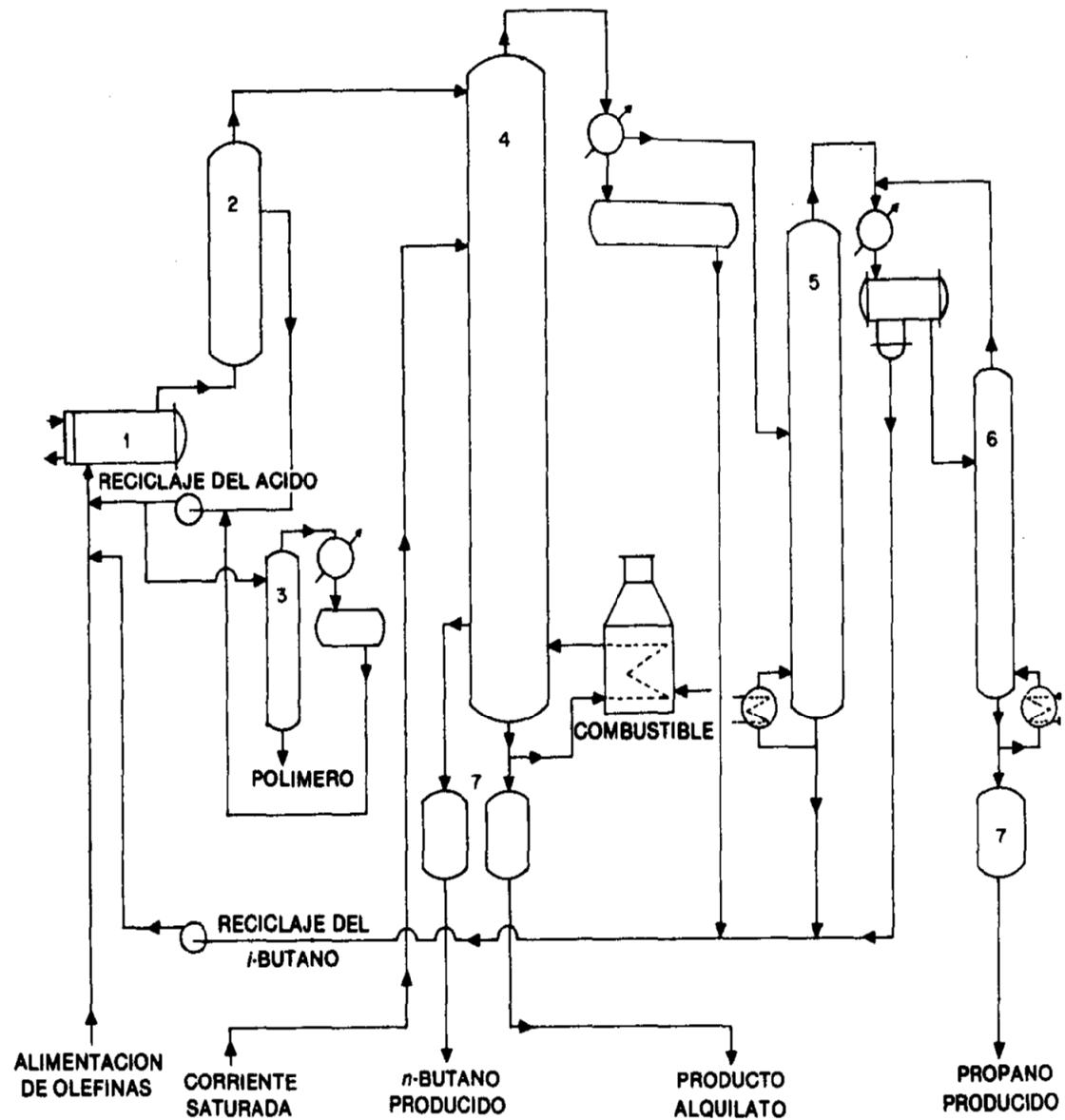


Fig. 7. Unidad alquiladora con ácido fluorhídrico: 1) reactor, 2) sedimentador, 3) regenerador, 4) isoagotador, 5) despropanizador, 6) ácido fluorhídrico y separador, 7) tratadores con hidróxido de potasio (Universal Oil Products Company.)

8. ISOMERIZACIÓN

La isomerización puede definirse como el rearrreglo de la configuración estructural de una molécula sin cambiar su peso molecular. Aunque cambios estructurales de este tipo ocurren en otros procesos, como reforma o desintegración catalíticas, en esta parte se consideran sólo procesos en los que la isomerización es la reacción principal.

Los procesos de isomerización se utilizan en la industria del petróleo para cambiar la configuración estructural de las parafinas C_4 (n-butano) a isobutano a fin de aportar por medios distintos a los ya mencionados el isobutano necesario para la alquilación de olefinas en la producción de combustibles para automotores. Las parafinas C_5 y C_6 se convierten por isomerización en las estructuras más arborescentes del mismo peso molecular a fin de mejorar sus índices antidetonantes. La isomerización también se aplica aunque en mucho menor grado a los hidrocarburos aromáticos C_4 .

Cualquier aumento significativo en la producción de combustible sin plomo para automotores incrementará la necesidad de isomerización de fracciones C_5/C_6 . La isomerización comenzó a utilizarse intensivamente a principios de la década de 1960, por efecto de la demanda de isobutano para la fabricación del producto alquilato necesario en la gasolina para aviones. De los componentes de la gasolina automotriz, el que tiene menor índice de octano sin plomo es la ligera gasolina de destilación directa, formada por lo general de las parafinas C_5 y C_6 nativas en el crudo. El índice de octano de estas fracciones parafínicas nativas puede mejorarse notablemente por isomerización.

En la tabla 6 se enumeran los índices de octano y puntos de ebullición normales de los diversos isómeros parafínicos de las fracciones C_5 y C_6 , dispuestos en orden de punto de ebullición creciente. Una gasolina ligera de destilación directa típica contendría, además de las parafinas incluidas en la lista, cantidades mínimas de ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y benceno, y tendría un índice de octano de investigación (RON) neto de 68 a 70. La fracción parafínica C_5 contendría aproximadamente 60% de n-pentano. El contenido de n-hexano de la fracción parafínica C_6 sería de alrededor del 48%, y los dimetilbutanos de alto octano representarían sólo el 4% de la fracción parafínica C_6 de destilación directa. Así, el contenido de la n-parafina, de muy bajo octano, consiste predominantemente en estas dos fracciones ligeras de destilación directa.

Habría una situación ideal si se encontrara un catalizador que convirtiera completamente las parafinas en las estructuras con mayor índice de octano; es decir, que las convirtiera digamos en isopentano y 2,3-dimetilbutano. Desafortunadamente el equilibrio termodinámico limita el grado de conversión posible, y este grado depende mucho de la temperatura a la que ocurre la conversión. Este equilibrio favorece el que aparezca una mayor proporción de los isómeros más arborescentes a bajas temperaturas.

TABLA 6. Características de los isómeros parafínicos C₅ y C₆

Isómero parafínico	P eb		RON aproximado, definido
	°F	°C	
Isopentano	82.0	27.8	93
n-pentano	98.0	36.7	62
2,2-dimetilbutano	121.5	49.7	93
2,3-dimetilbutano	136.4	58.0	104
2-metilpentano	140.5	60.3	73
3-metilpentano	145.9	63.3	74
n-hexano	155.7	68.7	30

De modo similar, bajas temperaturas de reacción favorecen el que se formen mayores proporciones de butano en el sistema C₄ en equilibrio. En la tabla 7 se ilustra la influencia de la temperatura sobre este equilibrio en la fase de vapor. Dicha tabla revela que el equilibrio a bajas temperaturas favorece la aparición de estructuras con alto índice de octano de las parafinas C₄, C₅ y C₆.

Con respecto a las fracciones C₅ y C₆, a las refinerías les interesan los índices de octano más que la distribución de los isómeros. Para la fracción C₅ los índices de octano netos de investigación correspondientes a las composiciones de equilibrio a 200 °F (93 °C) y 400 °F (204 °C) son 89 y 84, respectivamente. Así, puede efectuarse un mejoramiento de 5 o 6 unidades de índice de octano disminuyendo la temperatura 200 °F en esta región.

Catalizadores. Los primeros catalizadores utilizados en la década de 1940 para la isomerización del butano eran caros, del tipo de Friedel y Crafts; es decir, cloruro de aluminio en una base de (o disuelto en) tricloruro de antimonio fundido. Estos sistemas eran auxiliados con HCl y operaban en el intervalo general de 200 a 300 °F (93 a 149 °C); el medio ambiente de la reacción era bastante corrosivo. Catalizadores desarrollados más recientemente pueden clasificarse como de los tipos de hidroisomerización puesto que funcionan en una atmósfera de hidrógeno a fin de minimizar la formación de depósitos carbonáceos, que tienden a desactivar el catalizador.

Los catalizadores más nuevos normalmente son metales nobles apoyados en una base, que se utilizan en reactores de lecho fijo. Estos catalizadores tienen una vida útil de varios años.

Proceso de isomerización. En la fig. 8 se muestra un proceso de isomerización. Esta unidad está arreglada para procesar una mezcla C₅/C₆ con equipo de fraccionamiento a fin de reciclar tanto n-pentano como n-hexano. Primero se fracciona una mezcla C₅/C₆ desulfurada para extraer el isopentano nativo como producto neto. La cola que se obtiene en el desisopentanizador se somete a la acción de un desecador antes de que se le junte con n-hexano para reutilización. La temperatura de esta nueva mezcla se eleva a la de reacción por intercambio de calor y precalentamiento adecuado. Antes de entrar al reactor, la carga combinada se mezcla con gas hidrógeno de reciclaje, cuya función es inhibir la formación de depósitos en el catalizador.

El efluente del reactor de lecho fijo se enfría y se hace pasar a un separador a alta presión. El gas que sale del separador, junto con una pequeña cantidad de hidrógeno seco de complemento, se reintroduce al reactor. El líquido que se obtiene en el separador se estabiliza como un paso más hacia la separación de cualesquiera C_4 e hidrocarburos más ligeros que pudieran introducirse con el hidrógeno de complemento, y una muy pequeña cantidad de hidrocarburos ligeros formados por hidrólisis en el reactor. El hidrógeno disuelto en el líquido del separador también se elimina mediante un estabilizador.

El siguiente fraccionador de la serie recibe el líquido estabilizado, del cual separa una mezcla de equilibrio de isopentano y n-pentano que se regresa al desisopentanizador para separar el isopentano como producto neto. Así, el contenido de n-pentano de la carga de alimentación es convertido completamente en isopentano en el diagrama de flujo mostrado.

Como paso final en la secuencia de fraccionamiento, la fracción de hexano se separa en un concentrado de dimetilbutanos como cabeza de producto neto y una cola rica en n-hexano, que se reprocesa para isomerización adicional de n-hexano y metilpentanos. Con un fraccionamiento económicamente práctico, los metilpentanos se desdoblan entre la cabeza y la cola de la columna desisohexanizadora. Para la fracción C_5 , los puntos de ebullición de los dos isómeros son lo suficientemente distintos para hacer económicamente factible un desdoblamiento relativamente limpio.

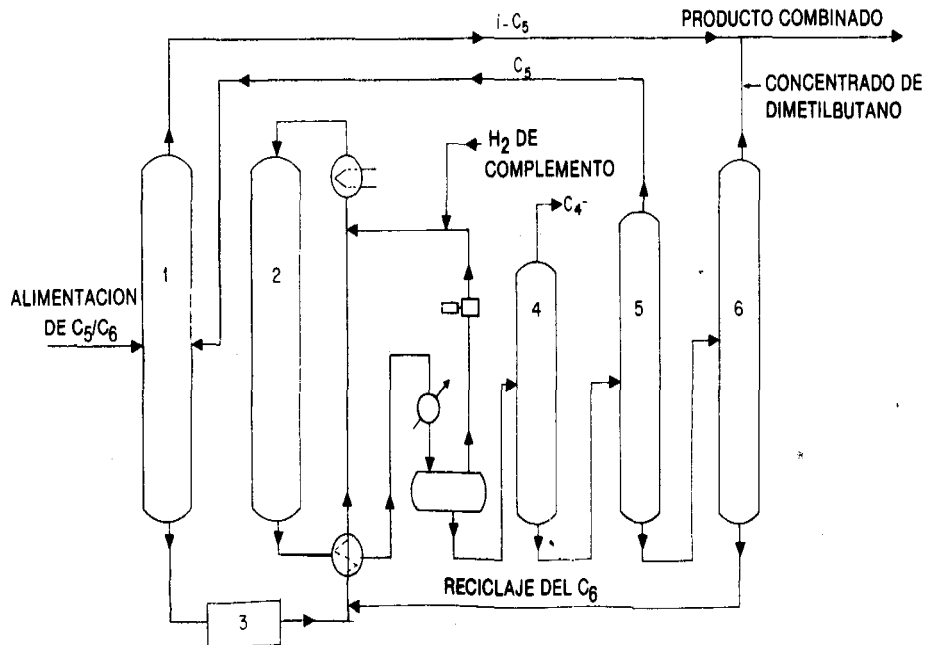


Fig. 8. Unidad isomerizadora de hidrocarburos C_5/C_6 : 1) desisopentanizador, 2), eactor, 3) secador, 4), estabilizador, 5) despentanizador, 6) desisohexanizador. (UOP Penex Process, Universal Oil Products, Company.)

9. HIDRÓLISIS

Este proceso difiere de la desintegración catalítica en que emplea diferente catalizador y un ambiente de hidrógeno a presiones totales de entre 800 y 2 500 psig. Debido a que la acumulación de un depósito carbonáceo sobre el catalizador es extremadamente lenta, los períodos de proceso en línea varían de algunas semanas a un año o más. En algunos casos la necesidad de quemar la materia depositada en el catalizador no es la causa principal de detención del proceso.

Generalmente, en los procesos de hidrólisis se puede utilizar una gama más amplia de materias primas que en la desintegración catalítica. Entre éstas se incluyen no sólo destilados pesados, sino también sustancias extraídas por medio de solventes de productos residuales, los que contienen varias partes por millón de complejos organometálicos. En algunos diseños, los aceites residuales pueden ser procesados económicamente si el contenido de metales no es demasiado alto.

Productos. Los productos hidrolizados difieren de los formados por desintegración catalítica en que no son olefínicos y en que sus fracciones formadoras de gasolina no tienen un índice de octano tan alto. Aunque la fracción C₅A'C₆ puede ser añadida directamente a la mezcla de gasolina de la refinería, la fracción C₇ + nafta generalmente se emplea como materia prima para reforma catalítica, debido a que su contenido de nafteno es alto. Los productos destilados más pesados que la gasolina no son tan aromáticos como los obtenidos por desintegración catalítica. De tal modo, son adecuados para formar combustibles para aviones a reacción y otros usos en los que se requiere bajo contenido de compuestos aromáticos. Todos los productos de la hidrólisis tienen bajo contenido de azufre. Los hidrocarburos ligeros son predominantemente isómeros arborescentes. La fracción C₄ es una valiosa materia prima para alquilación debido a su alto contenido de isobutano. La hidrólisis es particularmente aplicable para la elaboración de productos especiales, como son combustibles para aviones a reacción del gas licuado de petróleo, bases para lubricantes de alto índice de viscosidad y una amplia gama de combustibles con bajo contenido de azufre.

Se emplean diversos catalizadores patentados. Los propietarios de la patente del proceso fabrican dichos catalizadores o proporcionan la fórmula.

Unidades de lecho fijo. El proceso de lecho fijo es una de dos técnicas de hidrólisis básicamente diferentes; la otra es la de lecho móvil. Los procesos de lecho fijo pueden clasificarse.

Se según el número de reactores empleados vía configuración del flujo con respecto a la secuencia de reactores y el fraccionamiento de los productos. En el arreglo más simple, después del procesamiento en un reactor siguen el fraccionamiento del efluente en productos netos y la desintegración adicional. En la fig. 5 se muestra un proceso de este tipo. En otro diseño se emplean dos reactores en serie, cada uno de los cuales tiene diferente catalizador, y todo el efluente del primer reactor es procesado en el segundo reactor. En otro sistema de dos reactores, también con diferente catalizador en cada reactor, se emplea fraccionamiento del efluente del primer reactor, para separar ciertos productos antes de que el resto sea procesado en el segundo reactor.

En la fig. 5 se ilustra una unidad de un solo reactor, diseñada para hidrolizar un gasóleo combustible al vacío a fin de convertirlo en gasolina y productos destilados ligeros. En este arreglo particular, la materia prima combinada —que comprende carga fresca, hidrógeno reutilizable y de complemento, así como destilado no convertido— se precalienta por intercambio térmico con el efluente del reactor antes de ser enviada al calentador para elevarla a la temperatura elegida de entrada al reactor.

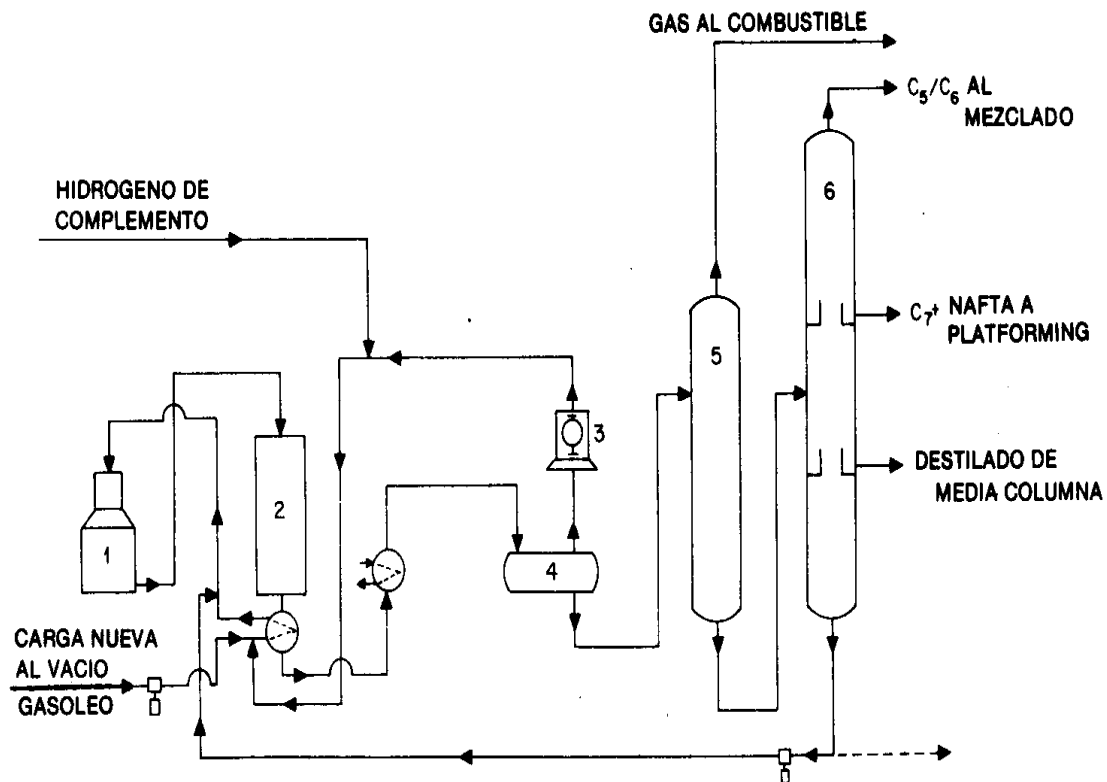


Fig. 5. Proceso de hidrólisis: 1) calentador, 2) reactor, 3) compresor, 4) separador, 5) desbutanizador, 6) columna desdobladora (UOP Isomax, Universal Oil Products Company.)

Los hidrocarburos, que son desintegrados en un reactor de lecho fijo corriente abajo, se enfrían y se llevan a un tambor, en el cual se separa el hidrógeno de reciclaje. La se líquida de equilibrio del separador contiene en solución algo de hidrógeno, así como sulfuro de hidrógeno y amoniaco (formados a partir de azufre y nitrógeno en el lecho) e hidrocarburos ligeros hidrolizados netos. Estas sustancias ligeras disueltas se extraen en un desbutanizador.

El líquido estabilizado se lleva después a un fraccionador para desdoblarlo en una fracción C5/C6, que es adecuada para mezclarse con existencias de gasolina terminada, y en nafta que en situaciones de mayor refinación se emplea como materia prima para reforma catalítica a fin de mejorar su índice de octano. En algunos casos, la nafta puede ser adecuada como componente de mezcla en depósitos de gasolina terminada.

En la fig. 5 se muestra un destilado de la parte media como producto neto. Esta sustancia es adecuada para emplearse como complemento de mezcla de combustible para aviones a reacción, queroseno, combustible Diesel y diversos combustibles para calentamiento. El punto final del destilado mediano puede ajustarse para satisfacer el objetivo específico para el cual se produce. El resto del efluente del reactor se retira como cola de mayor punto de ebullición de la columna, y se reprocesa en la zona de reacción para mayor hidrólisis.

En algunos diseños la posición relativa del desbutanizador y el desdoblador (como se muestra en la fig. 5) se invierte, así que sólo la parte superior de la gasolina ligera de la primera columna se estabiliza en la segunda. En algunos diseños en los que se forman cantidades relativamente grandes de hidrocarburos ligeros se emplean dos etapas de separación al vacío del afluente del reactor antes de separar adicionalmente los productos por destilación fraccionada. La evaporación al vacío secundaria ayuda a reducir la carga de vapor en el primer fraccionador y da por resultado una operación global más económica. En algunos casos, el calor de reacción es suficientemente grande para hacer práctico apagar puntos intermedios del reactor, y así mantener el perfil de temperatura del reactor cercano al isotérmico.

Cuando el contenido de azufre de la materia prima es especialmente alto, suele ser económico eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) de la corriente de hidrógeno de reciclaje, o bien eliminarlo de una corriente retrógrada del hidrógeno de reciclaje, especialmente si la recuperación del H_2S se realiza rutinariamente en la refinería.

En una unidad del tipo descrito, las proporciones relativas de gasolina y destilado ligero pueden variar ya sea 1) cambiando las condiciones de operación que influyen en la conversión por paso, o 2) dependiendo del catalizador elegido. Algunos catalizadores selectivamente convierten destilados pesados en ligeros sin convertir el producto primario en gasolina; otros catalizadores convierten selectivamente cualquier destilado en gasolina; y otros más son capaces de hidrolizar naftas (particularmente) y convertirlas en fragmentos de gas licuado de petróleo, esto es, C_3 y C_4 .

Reactor de lecho móvil. En este diseño, la velocidad lineal hacia arriba de hidrógeno e hidrocarburos es suficientemente alta para expandir el lecho de partículas de catalizador e inducir así una situación de movimiento continuo y desordenado (aleatorio). La velocidad lineal hacia arriba no es tan alta, sin embargo, para que las partículas de catalizador salgan del reactor con los productos hidrolizados.

Pueden emplearse dos tamaños y configuraciones de catalizador. Cuando se utiliza un catalizador pulverizado, el hidrógeno reutilizable y la carga de hidrocarburo son suficientes para poner en movimiento el lecho de catalizador. En otro diseño, en el que se emplean partículas granuladas, se utiliza una bomba interna para recircular completamente el líquido desde la parte superior del lecho expandido hasta un tubo aspirante, y de ahí hacia arriba a través del lecho. Se toman las provisiones necesarias en el diseño del lecho móvil para eliminar el catalizador gastado y sustituirlo con catalizador nuevo a velocidades tales que el inventario de esta sustancia puede mantenerse a un nivel de funcionamiento constante, o a uno nuevo si se desea.

Puesto que los lechos de catalizador móvil se encuentran en estado de agitación, existen condiciones isotérmicas. Hay remezclado de los productos hidrolizados. Para

compensar la reducción de la selectividad de hidrólisis debido a los efectos de la remezcla, se emplea más de un reactor en serie para obtener el beneficio de la operación por etapas.

Para la fracción C₆, el mayor número de isómeros y la proximidad de sus puntos de ebullición impide la separación precisa en columnas con una cantidad razonable de platos.

Continuamente se agrega un cloruro orgánico para promover la reacción, el cual es convertido en el reactor en HCl. Pero como el catalizador funciona con solamente unas partes por millón del promotor, no es necesaria la existencia de equipo adicional para recuperar y reutilizar el HCl. Este último sale del sistema en la cabeza del producto del estabilizador, el cual se trata con un hidróxido antes de utilizarse como combustible en la refinería. Puesto que el sistema es seco y la concentración de HCl es baja, el medio ambiente no es corrosivo.

TABLA 8. Algunas aplicaciones de la hidrólisis

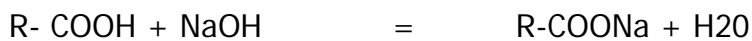
Materia Prima	Productos
Nafta	Propano y butano (gas licuado de petróleo) Gasolina
Queroseno	Gasolina y/o combustible para aviones Gasolina, combustible para aviones y/o destilados
Diesel de destilación directa Gasóleo atmosférico	Gasolina
Condensados de gas natural	.
Gasóleo de destilación al vacío	Gasolina, combustible para aviones y/o destilados
Gasóleo desasfaltado de propano	Gasolina, combustible para aviones y/o destilados
Aceite de ciclo pesado desintegrado catalíticamente Aceite de ciclo ligero desintegrado catalíticamente	Gasolina y/o destilados Gasolina
Destilado para coquificador	Gasolina
Gasóleo pesado para coquificador	Gasolina y/o destilados
Residuo	Gasolina, combustible para aviones y/o destilados

10. TRATAMIENTO MEROX PARA EL JET A-I.

La corriente de Jet A- 1, luego, de la destilación atmosférica pasa a través de la unidad merox que reduce el contenido de azufre en el combustible, así como también reduce el número ácido causado por ácidos nafténicos presentes, componentes que dan características corrosivas y emulsionantes al turbocombustible. Las reacciones químicas que se desarrollan en esta unidad de proceso son las siguientes:

- Tratamiento con 1-hidróxido de Sodio:

Extracción de ácidos nafténicos:



Extracción de ácido sulfhídrico:



Extracción de mercaptanos:



- Tratamiento Merox:

Oxidación de mercaptanos:



El proceso se inicia cuando la corriente de Jet A- 1 crudo pasa a través de una columna en contracorriente con una solución de 3 a 10 °Bé de NaOH para remover la mayor parte de ácidos nafténicos, luego la corriente de Jet es precalentada y es añadido aire para el ingreso al reactor catalítico el cual consta de un lecho de carbón impregnado con catalizador, del reactor pasa a un tanque separador de donde la fase inorgánica que contiene sales de ácidos nafténicos es tratada para la regeneración de sosa y la fase Jet pasa a una columna de lavado con agua, luego pasa por un filtro de sal para la eliminación de humedad y finalmente a un filtro de arcilla, como se puede ver en el diagrama 3-2.

DIAGRAMA 3-2
TRATAMIENTO MEROX PARA REFINACION DE JET A-1

