

1/34

Química Industrial I
**Capítulo II.- Refinación
 del Petróleo.**
**Procesos de Reformado
 Catalítico e
 Isomerización**

2/34

7. Reformado Catalítico

- Número de octano
- Composición de las gasolinas
- RON y MON
- Materias Primas
- Reacciones
- Preparación de la carga
- Proceso
- Catalizador/Reactor

3/34

7. Reformado Catalítico

1. Número de octano:

Rango de ebullición nafta: 30 – 200 °C

- ✓ Número de octano → motores de combustión interna
- ✓ Determina las cualidades de combustión del carburante y sus condiciones óptimas de uso
- ✓ Referencias: normal-heptano e iso-octano

✓ normal-heptano = 0 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

✓ iso-octano = 100 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

4/34

7. Reformado Catalítico

1. Número de octano:

- ✓ El aumento en el peso molecular es favorable
 - CH4 = 125
 - C5H12 = 64
 - C7H16 = 0
- ✓ Las ramificaciones son favorables
 - hexano lineal = 59
 - 2,3 dimetil butano = 95
 - Octano lineal = 59
 - 2,2,3 trimetil pentano = 100

5/34

7. Reformado Catalítico

1. Número de octano:

- ✓ Las insaturaciones son favorables
 - C6H14 = 59
 - C6H12 = 85
- ✓ Las insaturaciones centradas son favorables
 - 1-hexeno = 85
 - 2-Hexeno = 100
- ✓ La ciclación es favorable
 - Metil-ciclopentano = 70
 - Ciclohexano = 77
- ✓ Mayor insaturación del ciclo es favorable
 - Ciclohexano = 77
 - Benceno = 97

6/34

7. Reformado Catalítico

2. Composición de las gasolinas

- ✓ Gasolinas ligeras directas (C₅ – 88°C). No se les puede aumentar el octanaje mediante reformado catalítico.
- ✓ Gasolinas del coquizador: alimento a reformado catalítico.
- ✓ Gasolinas del craqueo con hidrogeno: alimento a reformado si es necesario.
- ✓ Gasolinas de FCC y HCC: se pueden mezclar directamente si su octanaje es adecuado.

7/34

7. Reformado Catalítico

2. Composición de las gasolinas

- ✓ Gasolina de alquilación se mezcla directamente.
- ✓ El n-butano se utiliza para regular la presión de vapor (PVR)
- ✓ PVR alta mejora arranque
- ✓ PVR baja evita bolsas de vapor

8/34

7. Reformado Catalítico

3. RON y MON

- ✓ RON: Research Octane Number
 - ASTM D-908.
 - Representa funcionamiento a baja velocidad con aceleraciones frecuentes. 600 rpm aire a 51,7 °C (125 °F)
 - ✓ MON: Motor Octane Number
 - ASTM D-357
 - Funcionamiento a altas velocidades y elevada carga. 900 rpm aire a 149 °C (300 °F)
- RON > MON

9/34

7. Reformado Catalítico

4. Materias primas para el Reformado Catalítico:

- ✓ Gasolinas directas pesadas (80 – 190 °C)

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones deseables:
 - Parafinas → isomerización → naftenos → ciclación → aromáticos.
 - Olefinas se saturan y reaccionan según las parafinas
 - Naftenos → ciclación → aromáticos
 - Aromáticos → inertes

10/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones indeseables:
 - Desalquilación de cadenas laterales sobre naftenos y aromáticos para formar butanos y parafinas cortas.
 - Craqueo de parafinas y naftenos para formar butano y parafinas mas cortas.

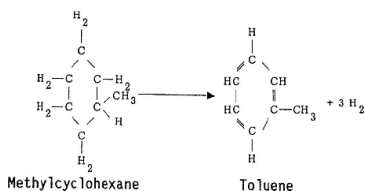
Component	Feed	Product
Paraffins	30–70	30–50
Olefins	0–2	0–2
Naphthenes	20–60	0–3
Aromatics	7–20	45–60

11/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Deshidrogenación/ aromatización (endotérmicas)
 - Deshidrogenación de alquilociclohexanos a aromáticos

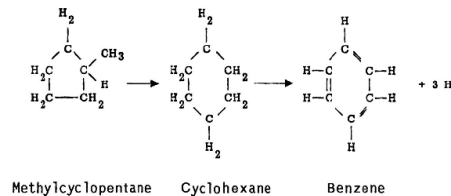


12/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Deshidrogenación/ aromatización
 - Deshidroisomerización de alquilociclopentanos a aromáticos

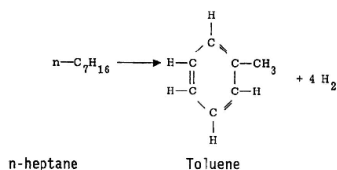


13/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Deshidrogenación/ aromatización
 - Deshidrociclación de parafinas a aromáticos



14/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

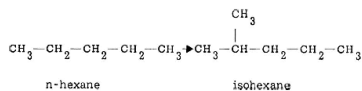
- ✓ Reacciones de Deshidrogenación/ aromatización
 - El rendimiento a aromáticos aumenta por:
 - Temperaturas altas
 - Presiones bajas
 - Relación H₂/hidrocarburo bajas.

15/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Isomerización (poco efecto calórico)
 - Isomerización de parafinas normales a isoparafinas

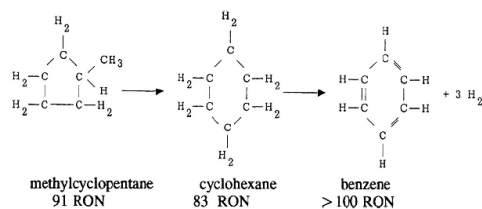


16/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Isomerización
 - Isomerización de alquilociclopentanos a ciclohexanos seguido de aromatización



17/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

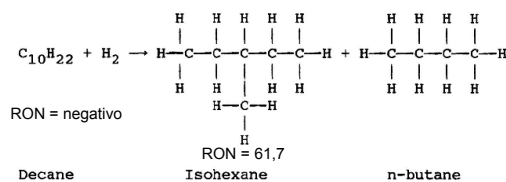
- ✓ Reacciones de Isomerización
 - El rendimiento aumenta por:
 - Temperaturas altas
 - Velocidad espacial baja
 - Bajas presiones

18/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- ✓ Reacciones de Craqueo con hidrógeno
 - No deseables aunque aumentan octanaje
 - Globalmente exotérmicas
 - Lentas (se dan al final del reactor)



19/34

7. Reformado Catalítico

5. Reacciones:

- Rendimiento aumenta por:
 - Temperaturas altas
 - Velocidad espacial baja
 - Altas presiones

20/34

7. Reformado Catalítico

6. Preparación de la carga:

- Material activo del catalizador: platino
- Desactivadores del catalizador: ciertos metales, H_2S , NH_3 y otros compuestos de S y N.
- Se trata con hidrogeno la carga.

7. Procesos:

- Platforming (UOP)
- Powerforming (Exxon)
- Ultraforming (std Oil Ind)
- Houdriforming (Houdry)
- Catalytic reforming (Engelhard)
- Rheniforming (Chevron)

21/34

7. Reformado Catalítico

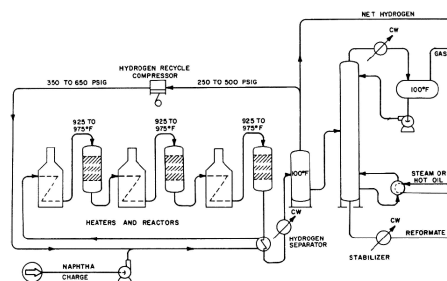
7. Procesos:

- ✓ Continuos: Retiro y restitución de catalizador, regeneración continua del catalizador.
- ✓ Semi-regeneradores: regeneración con unidad fuera de servicio (3 a 24 meses)
- ✓ Cíclicos: reactor de reserva para regenerar el catalizador

22/34

7. Reformado Catalítico

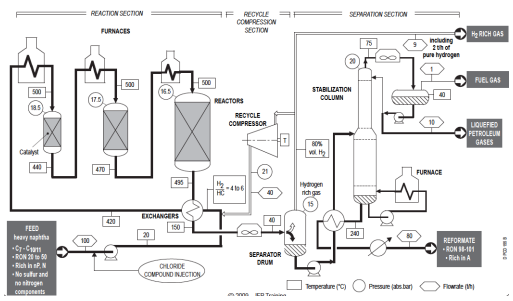
Ejemplo: Proceso semi-regenerativo



23/34

7. Reformado Catalítico

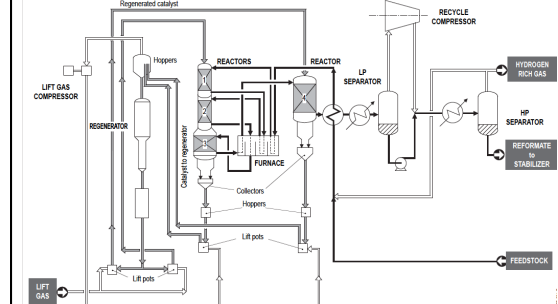
Ejemplo: Proceso semi-regenerativo



24/34

7. Reformado Catalítico

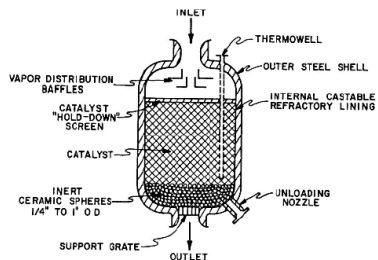
Ejemplo: Regeneración continua (UOP)



25/34

7. Reformado Catalítico

Catalizador de lecho fijo

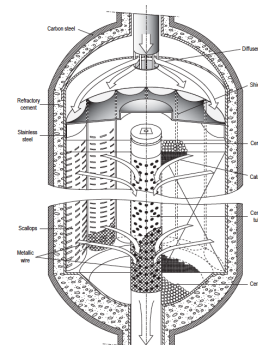


Platino soportado sobre sílica o sílica-alumina

26/34

7. Reformado Catalítico

Reactor radial



27/34

7. Reformado Catalítico

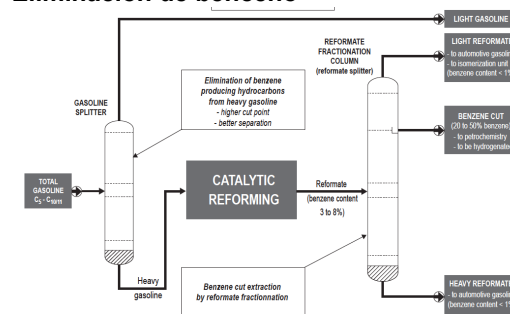
8. Condiciones de Operación:

- ✓ Temperatura (variable principal)
 - Si aumenta, aumenta RON y MON
 - Si aumenta, baja el rendimiento a reformado y aumentan los gases livianos.
 - En general: 500 °C
- ✓ Catalizador: 200 m²/g
- ✓ Presiones: 10 – 25 bar
- ✓ Relación HC/H₂ = 1/4-6

28/34

7. Reformado Catalítico

Eliminación de benceno



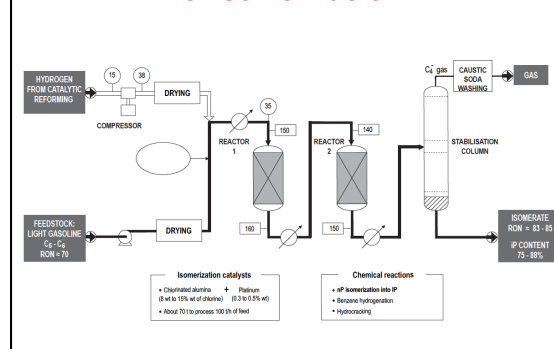
29/34

8. Isomerización

- ✓ Puede mejorarse el octanaje de la gasolina natural
- ✓ Reacciones débilmente exotérmicas
- ✓ Normal parafinas → iso-parafinas
- ✓ Catalizador similar a reformado catalítico
- ✓ Se pueden usar zeolitas
- ✓ Condiciones menos rigurosas
- ✓ Solo un reactor
- ✓ Se puede producir el i-C₄ a partir de n-C₄ para alimentar la unidad de alquilación

30/34

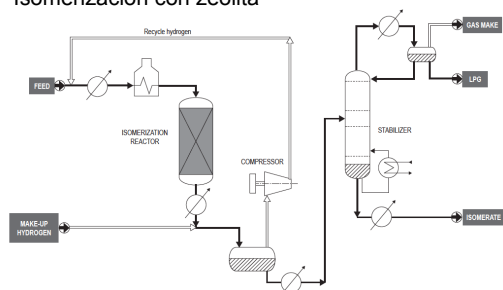
8. Isomerización



31/34

8. Isomerización

Isomerización con zeolita



32/34

8. Isomerización

✓ Condiciones de Operación:

Temperatura reactor: 120 – 177 °C

Presión: 17 – 27 bar

Razón molar HC/H₂ = 2

33/34

9. Equilibrio Químico aplicado a procesos de refinación

Reactivos ⇌ Productos T,P

$$K_{eq} = \frac{\prod a_{\text{productos}}^{\alpha}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{\beta}}$$

Calculo de K_{eq} a partir de ΔG_R^0 :

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln K$$

34/34

9. Equilibrio Químico aplicado a procesos de refinación

Reactivos ⇌ Productos T,P

Calculo de K_{eq} a una temperatura distinta

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

Suponiendo ΔH_R constante con temperatura:

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$