

# Refino Petroquímico

## Bloque III. Procesos de transformación en refinería (PARTE 1)



**Aurora Garea Vázquez**

Departamento de Ingenierías  
Química y Biomolecular

Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

## Contenidos:

---

### **3.1 Reformado catalítico**

### **3.2 Isomerización**

### **3.3 Alquilación**

### **3.4 Craqueo catalítico**

### **3.5 Hidrotratamiento**

### ***Bibliografía***

- ✓ J-P. Wauquier, Petroleum Refining, 3. Conversion processes. Technip, 2000.
- ✓ J. H. Gary, G.E. Handwerk, Refino de petróleo: tecnología y economía. Reverté, 1980. Reimpresión 2003.
- ✓ J. G. Speight, The chemistry and technology of petroleum. Taylor & Francis Group, 2007.
- ✓ M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani, Fundamentals of petroleum refining. Recurso electrónico. Elsevier, 2010.

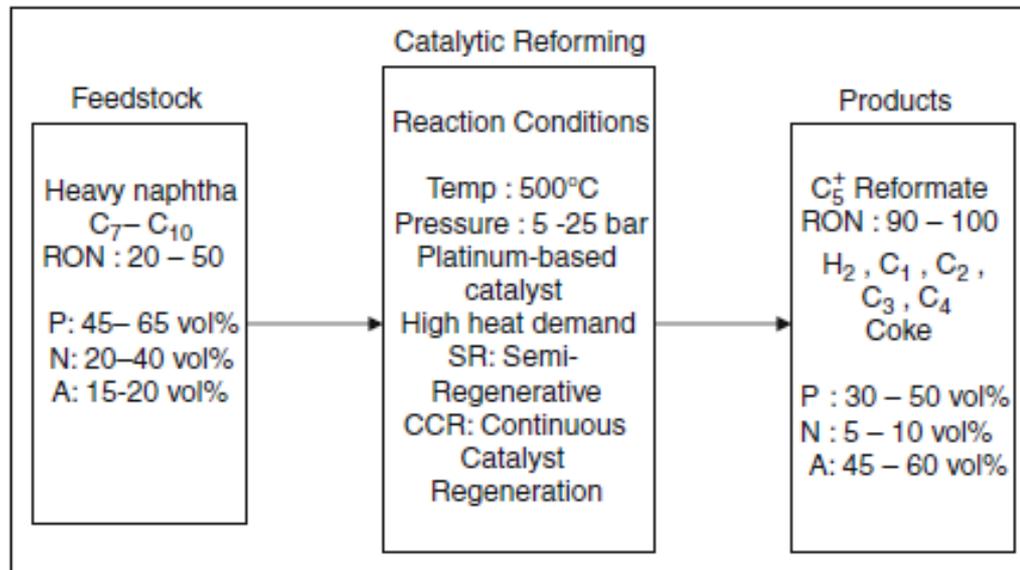
## 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

El reformado catalítico es el proceso de transformación de hidrocarburos  $C_7$ - $C_{10}$  con bajo índice de octanos en aromáticos e iso-parafinas que tienen alto índice de octanos.

-La unidad de reformado catalítico es una de las mayores unidades en la línea de producción de gasolinas, puede llegar a producir hasta un 37% del total de producción de gasolinas en refinería.

- La nafta procedente de la unidad de destilación tiene que pasar por un hidrotratamiento para eliminar S, N y O antes de que se introduzca a la unidad de reformado ya que pueden desactivar el catalizador.

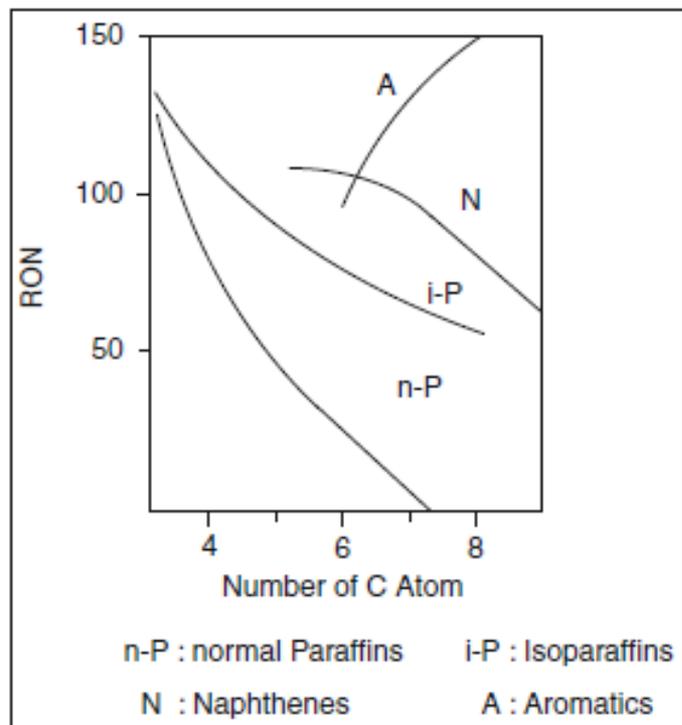
- El proceso de reformado es endotérmico, por lo que requiere grandes cantidades de energía.



## 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

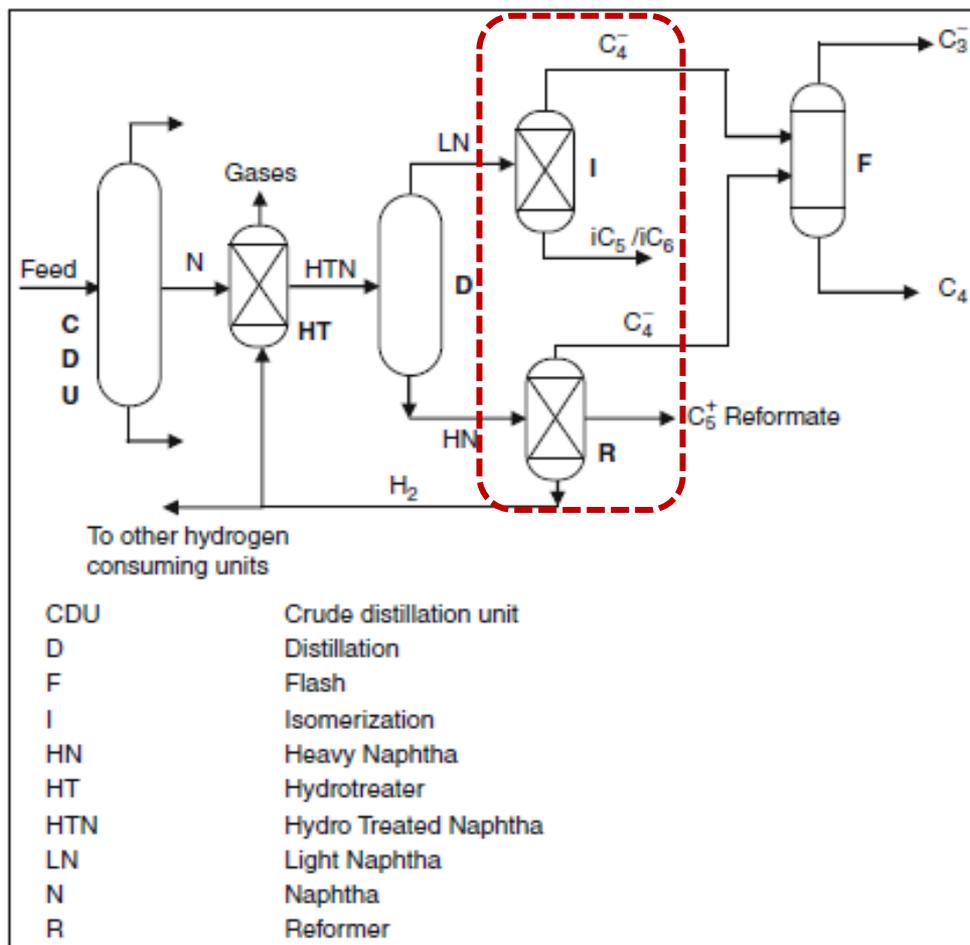
### Número de octanos (RON):

- Está definido como el porcentaje en volumen de iso-octano en una mezcla de iso-octano y n-heptano que detona con la misma intensidad que el fuel testado.
- El número de octanos de las parafinas, iso-parafinas y naftenos decrece a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula. En el caso de los aromáticos sucede al revés:



# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

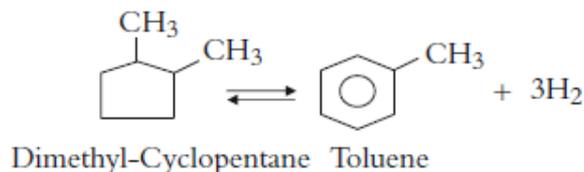
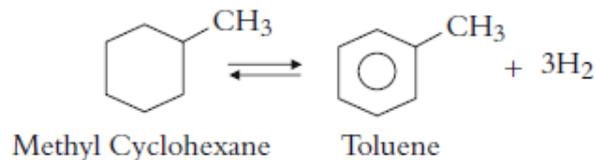
*Situación de la unidad de reformado catalítico en la refinería*



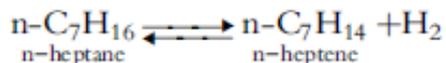
# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

*Reacciones químicas que tienen lugar*

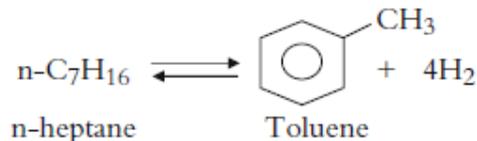
## (1) Deshidrogenación de naftenos



## (2) Deshidrogenación de parafinas

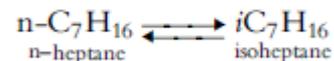


## (3) Deshidrogenación y formación de ciclos



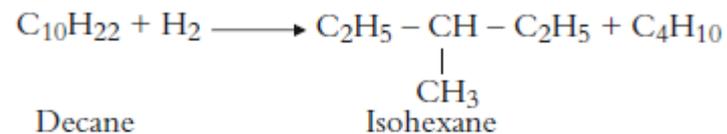
**REACCIONES ENDOTERMICAS**

## (4) Isomerización

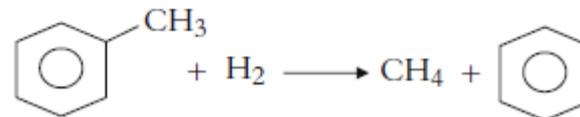


## (5) Reacciones de hidrocraqueo (produce C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, suponen pérdida de rendimiento del reformado)

Paraffin hydrocracking:



Hydrocracking of aromatics



**REACCIONES EXOTERMICAS**

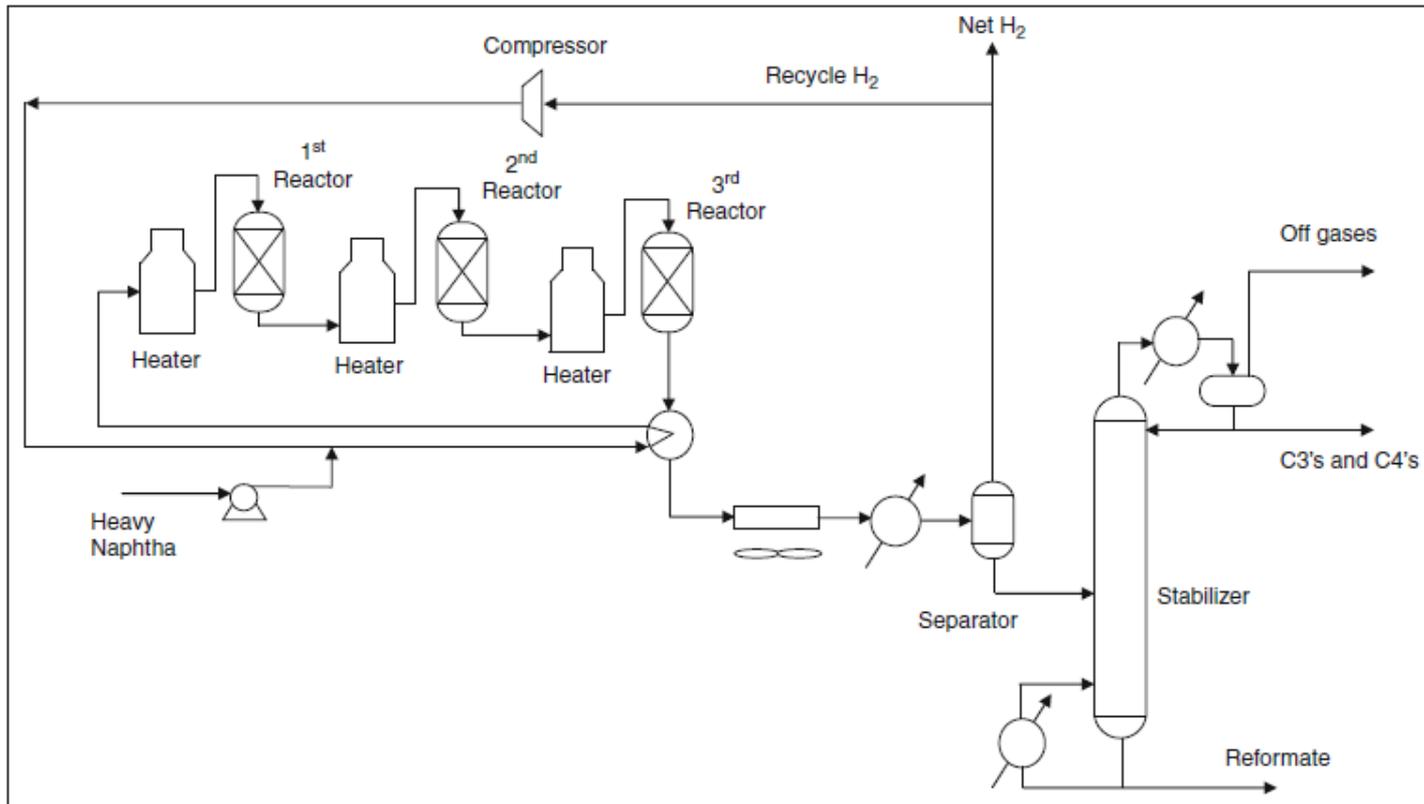
LAS REACCIONES DE DESHIDROGENACION SON REVERSIBLES Y EL EQUILIBRIO SE ESTABLECE EN FUNCION DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA

# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

## *Procesos comerciales de reformado catalítico en la refinería*

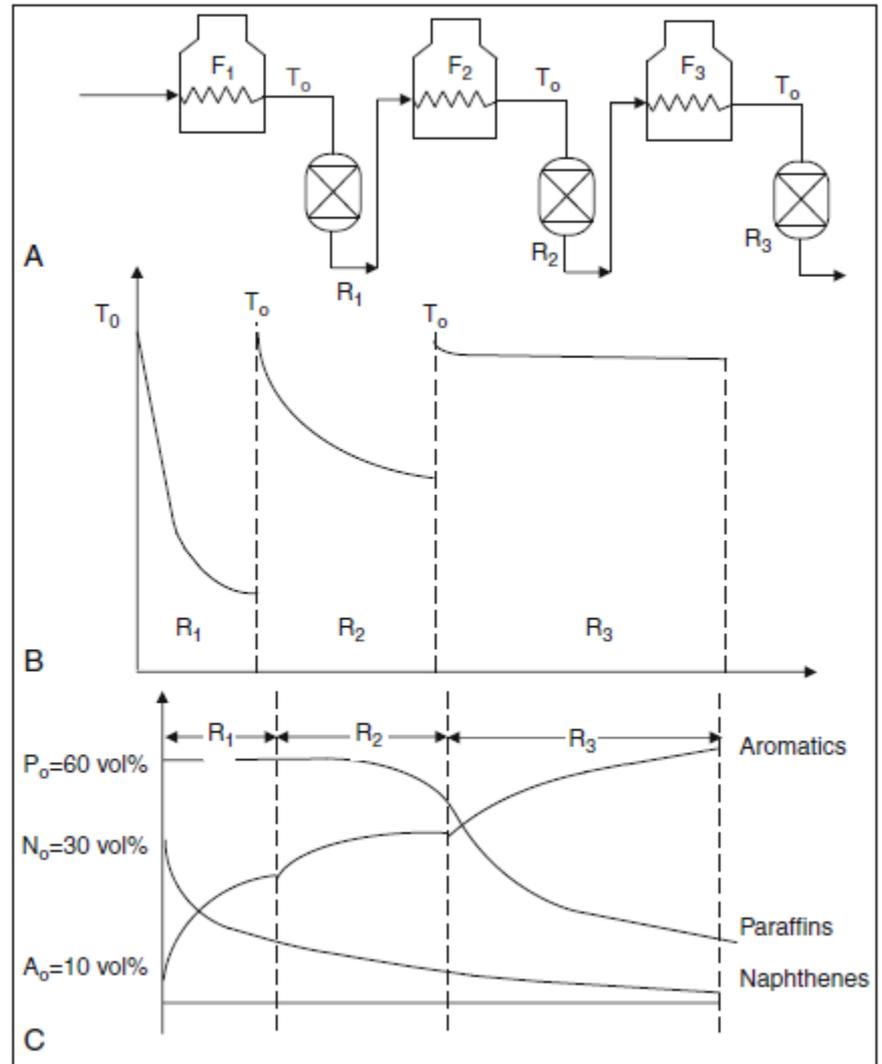
- Existen diversos procesos comerciales de reformado catalítico: Platforming (UOP LLC), Powerforming (Exxon), Magna forming (ARCO), Catalytic Reforming (Engelhard), Reforming (IFP), Rheniforming (Chevron), y Ultra forming (Amoco).
- Los procesos más antiguos son de lecho fijo, mientras los más recientes son de lecho móvil.
- El catalizador usado mayoritariamente es un catalizador bifuncional compuesto por platino sobre alumina clorada: el Pt actúa como centro para la deshidrogenación, y la alumina clorada actúa como centro ácido para promover cambios de estructuras como son la formación de ciclos y la isomerización de naftenos.

## *Ejemplo de proceso de lecho fijo, 3 reactores en serie*



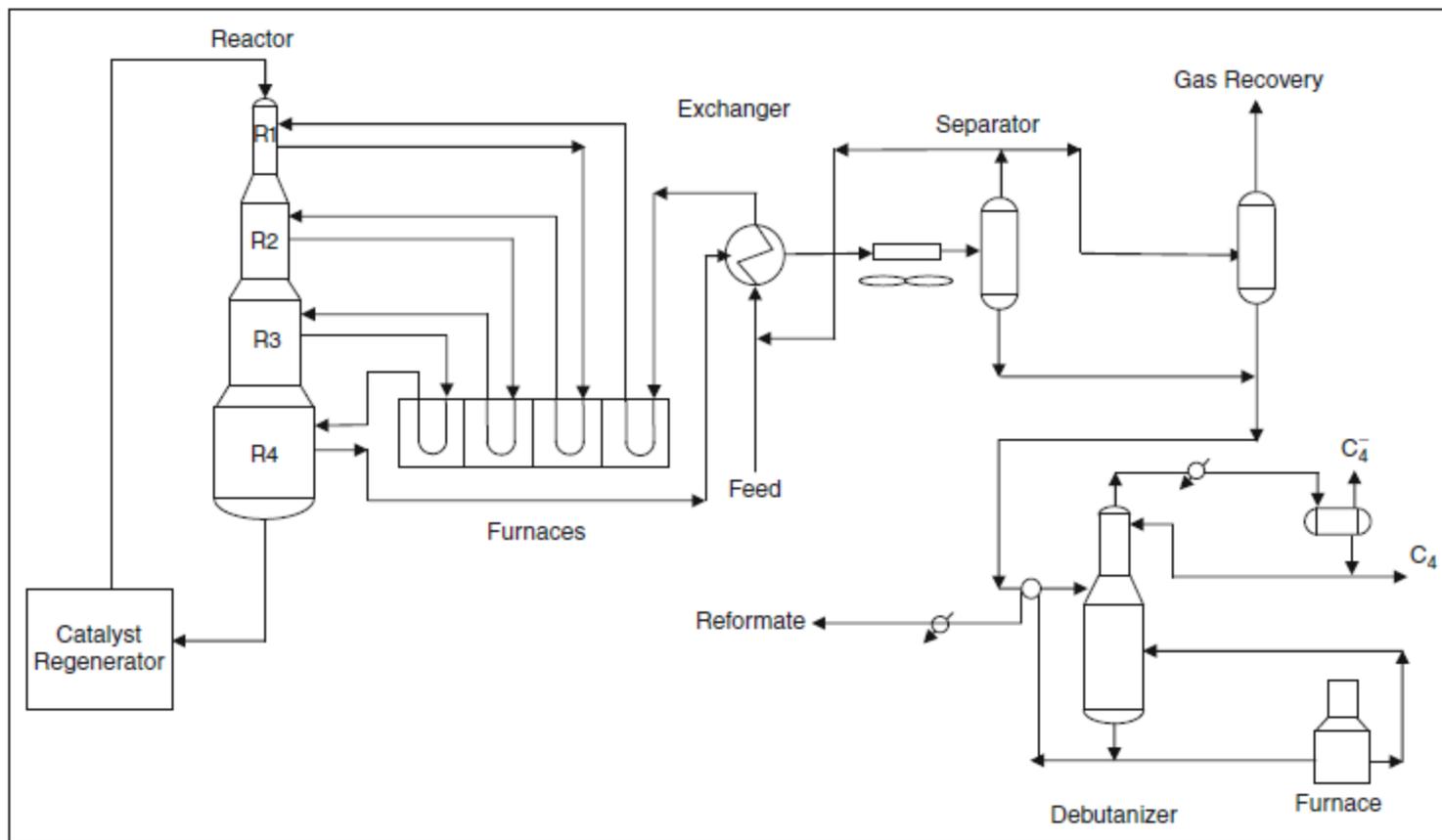
# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

*Ejemplo de perfiles de temperatura y composición en los 3 reactores de reformado*



# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

*Ejemplo de proceso de lecho móvil, 4 reactores superpuestos (UOP, CCR Platforming process)*



# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

## Balances de materia en reformado usando correlaciones empíricas

Si se conoce la alimentación al proceso de reformado, los rendimientos se pueden calcular a través de las siguientes correlaciones empíricas (*Fahim et al., Fundamentals of petroleum refining, 2010*)

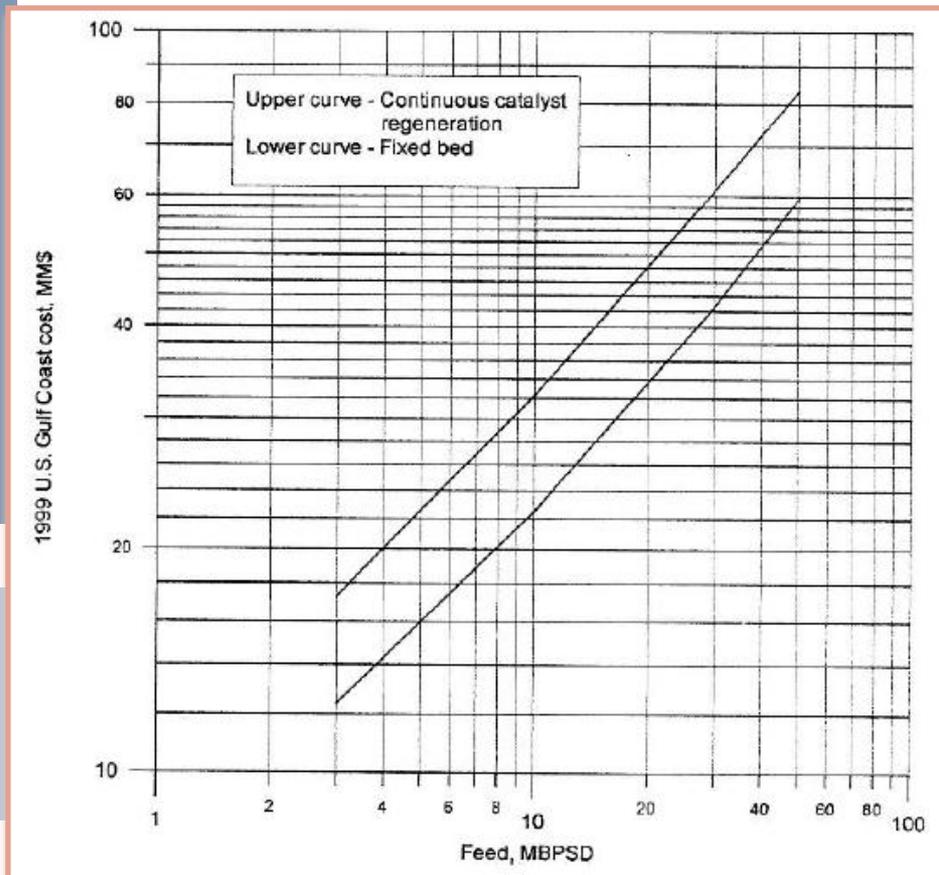
Correlation	Equations
$H_2 \text{ wt\%} = -12.1641 + 0.06134 \times C_5^+ \text{ vol \%} + 0.099482 \times RON_R$	(5.8)
$C_1 \text{ wt\%} = 11.509 - 0.125 \times C_5^+ \text{ vol \%}$	(5.9)
$C_2 \text{ wt\%} = 16.496 - 0.1758 \times C_5^+ \text{ vol \%}$	(5.10)
$C_3 \text{ wt\%} = 24.209 - 0.2565 \times C_5^+ \text{ vol \%}$	(5.11)
$\text{Total } C_4 = 27.024 - 0.2837 \times C_5^+ \text{ vol \%}$ wt%	(5.12)
$nC_4 \text{ wt\%} = 0.585 \times \text{total } C_4 \text{ wt\%}$	(5.13)
$iC_4 \text{ wt\%} = 0.415 \times \text{total } C_4 \text{ wt\%}$	(5.14)
$C_5^+ \text{ vol\%} = -0.03806 \times RON_R^2 + 6.292793 \times RON_R - 14.4337 \times K$	(5.15)
$C_5^+ \text{ vol\%} = 132.2483 + 0.66472 \times RON_R + 0.297921 \times RON_F$	(5.16)
$C_5^+ \text{ vol\%} = 142.7914 - 0.77033 \times RON_R + 0.219122 \times (N + 2A)_F$	(5.17)
$SCFB H_2 = 0.0002 + 0.48848 H_2 \text{ wt\%}$	(5.18)

$RON_F$  = research octane number of feed;  $RON_R$  = research octane number of reformate;  $C_5^+$  vol% = volume percent of reformate yield; SCFB  $H_2$  = standard cubic foot of  $H_2$  produced/barrel of feed;  $K$  = characterization factor  $(T_B)^{1/3}/SG$ ;  $T_B$  = absolute mid-boiling of feed, °R; SG = specific gravity of feed;  $N$  = naphthenes vol % and  $A$  = aromatics vol %.

**EJEMPLO:** 100 m<sup>3</sup>/h de nafta pesada que tiene un peso específico de 0.778 se introduce a una unidad de reformado. Si se conoce la composición de esta nafta pesada: A: 11.5%, N:21.7 % y P: 66.8 % vol., y que el producto del reformado tiene RON =94, calcular los rendimientos de los diferentes productos.

# 3.1 Unidad de reformado catalítico en refinería

## *Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios*



*J.H.Gary-G.E. Handwerk - Petroleum refining, technology and economics 4ed 2001, Marcel Dekker*

### Datos de costes de la unidad de reformado catalítico

#### **Costes incluidos**

1. Todos los servicios de la planta requerida para la producción de reformado de 100 RON exento de plomo a partir de un alimento de nafta directa libre de azufre
2. Estabilizador del producto
3. Toda la instrumentación y control
4. Medios para precalentamiento y enfriamiento, para tomar la alimentación y devolver los productos a la temp. ambiente

#### **Costes no incluidos**

1. Servicios: agua de enfriamiento, vapor y electricidad
2. Carga inicial del catalizador
3. Royalties
4. Fraccionamiento o desulfuración del alimento

#### **Carga del catalizador**

La carga inicial cuesta aprox. 200\$ /BPD de alimentación

#### **Royalties**

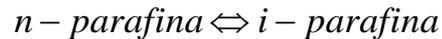
Royalty de operación es aprox. 0,05-0,10 \$ /bbl

#### **Datos de servicios (por bbl de alimentación)**

1. Potencia , KWh	3
2. Vapor , lb	30
3. Agua de refrigeración, gal	400
4. Combustible, MMBtu	0,3
5. Sustitución del catalizador, lb	0,004

## 3.2 Unidad de isomerización en refinería

La isomerización es un proceso catalítico en el cual parafinas lineales ( $C_6$ ,  $C_5$  y  $C_4$ ) de bajo número de octanos, en cadenas ramificadas con el mismo número de carbonos pero con mayor número de octanos.

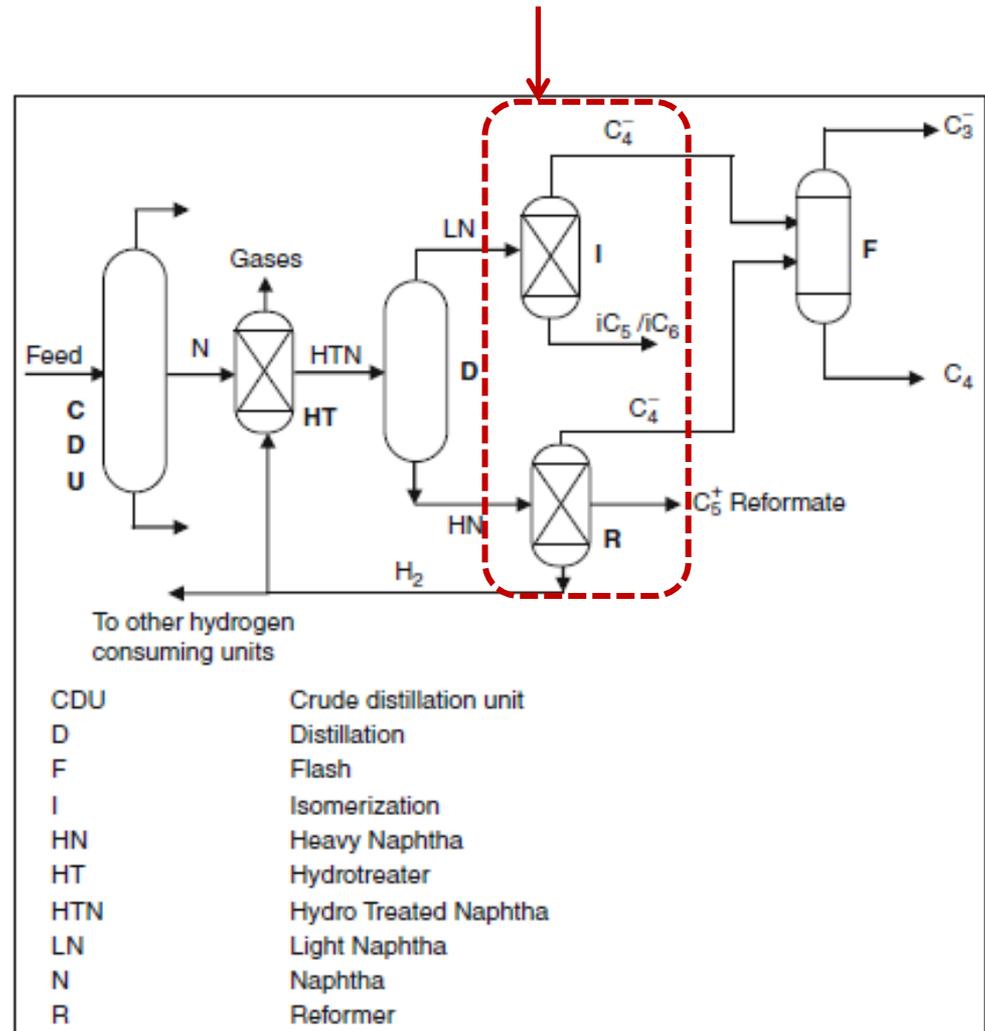


Ejemplo:

la transformación de n-pentano a isopentano supone un aumento de RON=61.7 a 92.3.

Los rendimientos de la isomerización de la nafta ligera son generalmente altos:  
> 97%.

*Situación de la unidad de isomerización en la refinería*



## 3.2 Unidad de isomerización en refinería

### Reacciones de isomerización

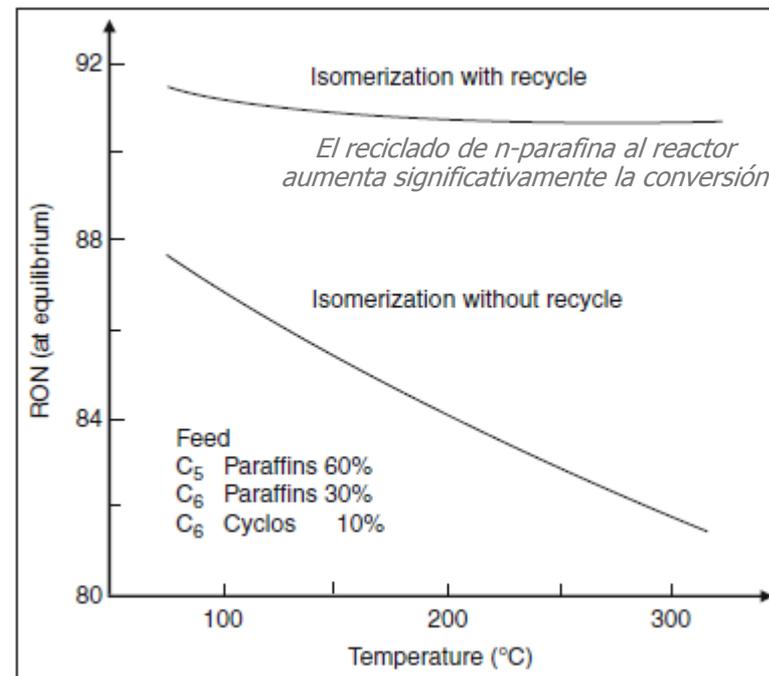
▪ Influencia de la Presión: Como no hay cambio en el número de moles en las reacciones de isomerización, los cambios de presión no afectan.

▪ Influencia de la Temperatura: Las reacciones de isomerización son reversibles y exotérmicas y el reactor opera en modo equilibrio. Al tratarse de reacciones exotérmicas, favorece operar a temperaturas bajas. Sin embargo, a bajas temperaturas, la velocidad de reacción puede ser baja. Por ello, hay que emplear catalizadores muy activos.

▪ Tipo de Catalizadores empleados: hay dos tipos de catalizadores para isomerización: el estándar de Pt/alúmina clorada (muy activo pero sensible a impurezas como agua o azufre), y el de Pt/zeolita (menos activo pero más resistente a impurezas).

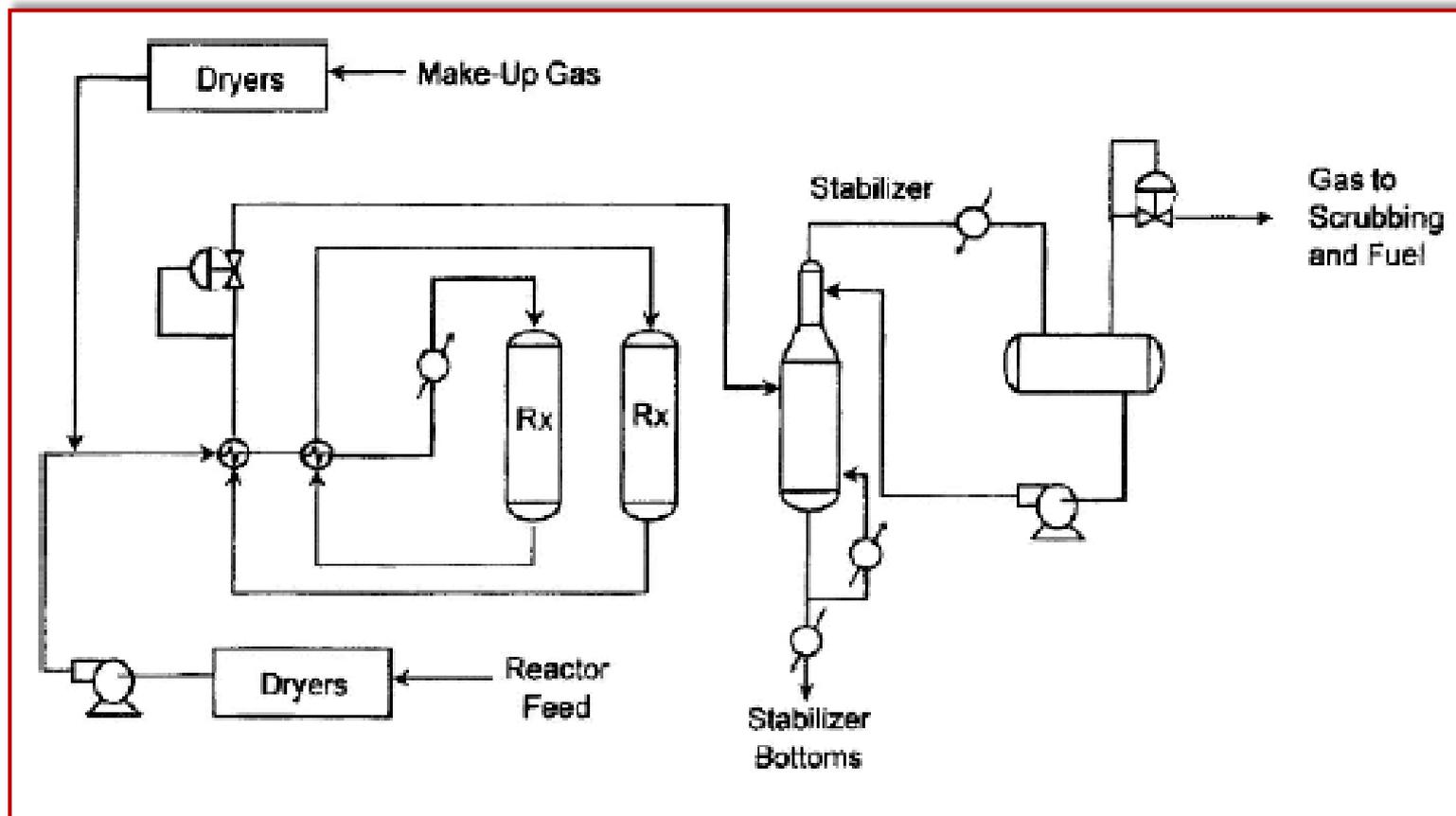
En la siguiente tabla se muestra la comparación de las condiciones de operación con los diferentes tipos de catalizadores:

Operating condition	Pt/Chlorine	
	Alumina catalyst	Pt/Zeolite catalyst
Temperature (°C)	120–180	250–270
Pressure (bar)	20–30	15–30
Space velocity (h <sup>-1</sup> )	1–2	1–2
H <sub>2</sub> /HC (mol/mol)	0.1–2	2–4
Product RON	83–84	78–80



## 3.2 Unidad de isomerización en refinería

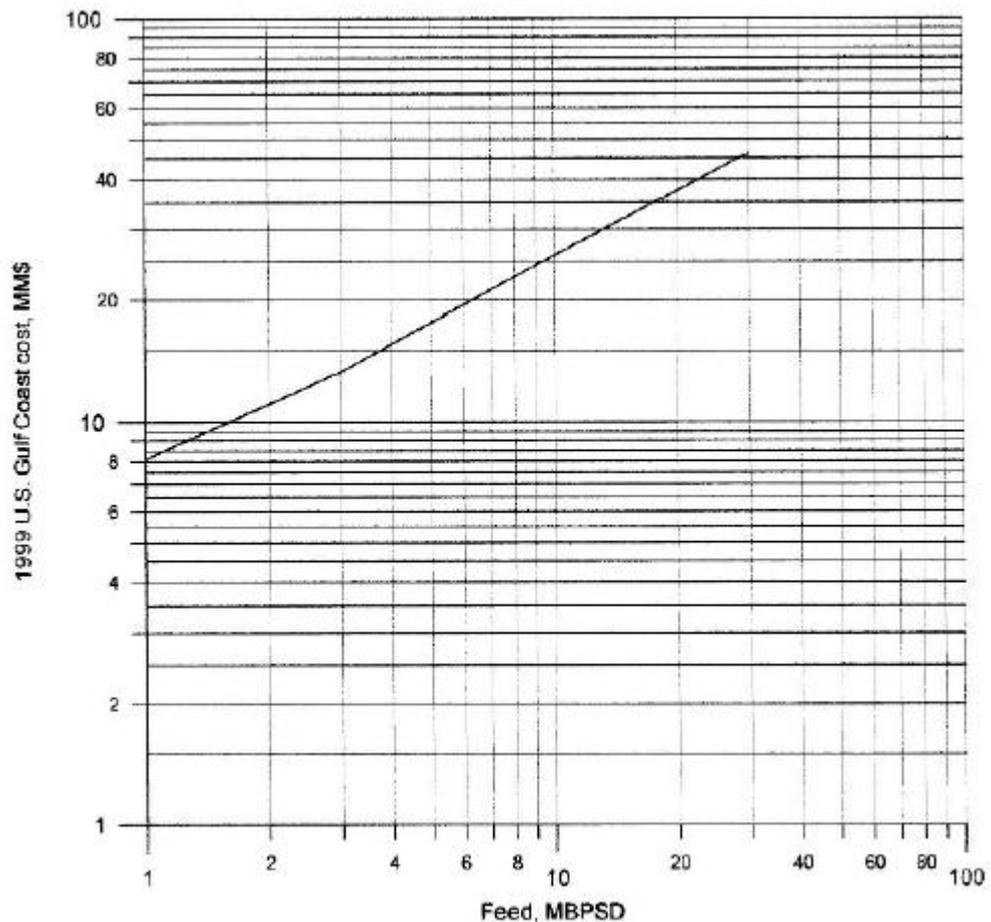
*Ejemplo de unidad de isomerización H-O-T Penex (UOP LLC)*



*J.H.Gary-G.E. Handwerk - Petroleum refining, technology and economics 4ed 2001, Marcel Dekker*

## 3.2 Unidad de isomerización en refinería

*Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios, para el proceso que emplea catalizador de Pt*



*J.H.Gary-G.E. Handwerk - Petroleum refining, technology and economics 4ed 2001, Marcel Dekker*

### Datos de costes de la unidad de isomerización

#### Costes incluidos

1. Secado de la alimentación
2. Pre calentamiento de corrientes y reactor
3. Estabilizador del producto
4. Enfriamiento de los productos hasta temp. ambiente
5. Toda la instrumentación y control
6. Royalties

#### Costes no incluidos

1. Servicios: agua de enfriamiento, vapor y electricidad
2. Carga inicial del catalizador
3. Royalties
4. Fraccionamiento o desulfuración del alimento

#### Carga del catalizador

La carga inicial cuesta aprox. 100\$ /BPD de alimentación

#### Datos de servicios (por bbl de alimentación)

1. Potencia, KWh	1
2. Agua de refrigeración, gal	600-1000
3. Combustible, MMbtu	0,2
4. Sustitución del catalizador, lb	0,0025
5. Hidrógeno, scf	40