

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



“Evaluación de las corrientes de generación de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos de la Unidad de (FCC) de La Refinería de Puerto La Cruz (PDVSA), Estado Anzoátegui.”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por la Br. Yudith Andreina Hernández Nieves como requisito para optar al título de Licenciada en Química.

Caracas, Abril 2009

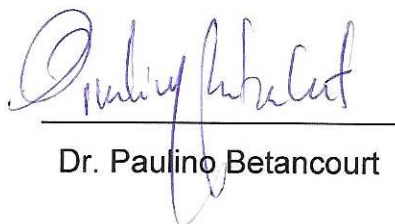
Yo Paulino Betancourt, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Evaluación de las corrientes de generación de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos de la Unidad de (FCC) de La Refinería Puerto La Cruz (PDVSA), Estado Anzoátegui.”.

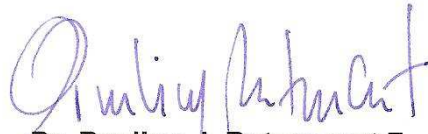
Que presenta la Br. Yudith Andreina Hernández Nieves, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en La Refinería Puerto la Cruz, de PDVSA, Estado Anzoátegui., bajo mi dirección, durante los años 2007 - 2008, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Abril de 2009




Dr. Paulino Betancourt

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado Examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Evaluación de las corrientes de generación de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos de la Unidad de (FCC) de La Refinería Puerto La Cruz (PDVSA), Estado Anzoátegui.”**. Presentado por la **Br. Yudith Andreina Hernández Nieves**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. Paulino J. Betancourt F.
Tutor Académico



Dra. Soraya Taboada
(Jurado)



Prof. Miguel La Rosa
(Jurado)

RESUMEN

El trabajo realizado está inscrito dentro de las áreas de ambiente y química sostenible de aplicación en una empresa nacional, dentro del que son aplicados conocimientos generados durante la carrera, como lo es la Evaluación de procesos químicos, prevención de la contaminación, reaprovechamiento de materiales y optimización de procesos. El objetivo con que fue realizado este trabajo especial de grado era el de realizar una evaluación de las corrientes de contaminantes generadas por la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado de la Refinería Puerto La Cruz de PDVSA, Dividiendo el proceso de la unidad en operaciones unitarias y evaluando el impacto generado por cada una de estas en varios aspectos para así poder identificar la operación unitaria crítica de la Unidad, y poder enfocar el trabajo en esta para buscar soluciones a los problemas que presentó la misma, en base a las mejores técnicas y prácticas ambientales disponibles, formulando a la vez un análisis técnico económico para estas alternativas, que debe ser llevado a cabo por el personal especializado en cada aspecto, con la finalidad de solventar la problemática existente referente a la disposición y manejo de las corrientes generadas por esta Operación, para conseguir así la adecuación del proceso y el manejo del residuo según las mejores prácticas disponibles en cumplimiento con la Legislación Nacional vigente para cada aspecto. Se obtuvo como resultado que la Operación Unitaria Crítica fue el Regenerador de la Unidad donde se analizaron dos de sus corrientes de contaminantes, el catalizador de equilibrio desalojado periódicamente y los gases de combustión donde se determinó que para la primera corriente existe un uso factible en el proceso de producción de cemento portland Puzólanico por sus características puzólanicas y se propuso promover el uso de este residuo en las empresas cementeras nacionales, para la segunda corriente se determinó a través de los análisis fisicoquímicos realizados, que los niveles de Monóxido de Carbono sobrepasan los límites máximos permitidos por el Decreto 638 en su Artículo 10, por lo cual se propuso tres alternativas : Uso de

Calderas de Monóxido de Carbono, para el aprovechamiento del poder calorífico de esta corriente, Inclusión de Aditivos Químicos promotores de combustión que favorezcan la combustión completa del coque a Dióxido de Carbono antes de la salida de estos gases a la atmósfera, La última alternativa para esta corriente fue El Uso de Filtros al final del proceso. Para estas alternativas se Formuló una Matriz de Análisis Técnico económico que permitiese seleccionar la más viable a implementar al evaluarlas por varios criterios.

DEDICATORIA

A mi primer Padre, Creador y Señor nuestro por bendecirme plenamente

A mis únicas tres madres sin las cuales no hubiese sido posible conseguir esta meta, por la vida, por su educación, por su amor, por su esfuerzo y sacrificio, mil gracias.

A la memoria de mis padres Pedro y Erasmo que siempre han cuidado de mí en todo momento guiándome el camino y combatiendo los obstáculos.

A la memoria de mi Abuelo Nilo Riera quien siempre creyó en mí y quiso verme cumplir esta meta.

A mis abuelas Alicia (La Duquesa) y Josefina por su apoyo incondicional.

A mi papá Ricardo Gota por ser ejemplo de superación, y motivo de lucha para demostrar el logro esta meta.

A mi gran amor, esposo y compañero de lucha Alejandro.

A mis hermanos y hermanas: Haydetzí ("mi Duquesa"), Adrian, Ricardo ("Manito"), Jesús ("Momonio"), Manuel y Andreína ("Cuñis"). Por su apoyo particular y continuo en mi lucha.

Yudith Andreína Hernández Nieves

AGRADECIMIENTOS

A mi Mamá América mi "Mamuchota", por educarme, amarme y brindarme lo invaluable siempre su amor de madre y formar lo que hoy soy.

A mi Mamá Haydeé mi "MamaAyde", por su amor, su comprensión en todo momento, apoyo, lucha y sacrificio por verme lograr esta meta.

A mi Mamá Yudith por darme la vida, amor y comprensión.

A mi Papá Ricardo Gota por ser ese padre que siempre vi como ejemplo de superación, aunque por los momentos difíciles vividos me sirvió de inspiración para demostrar esta meta a pesar y por encima de todo.

A mis Hermano(a)s por su apoyo, por creer en mí y por darme la responsabilidad de ser su ejemplo a seguir los amo.

A Alejandro Rodríguez mi Amor, mi Esposo, por estar siempre ahí cuando te necesité, creer en mí, apoyarme y acompañarme a lograr nuestras primeras metas, para lograr nuestro tan anhelado futuro juntos.

A mi Abuela Alicia por brindarme todo su amor y abrir su hogar para acogerme y apoyarme en esta etapa de mi vida.

A mis tío(a)s (Fernando, Leslie, Jhonny y Eleine) por apoyarme en todo momento.

A mi abuela Josefina y a mi abuelo Nilo Riera por sus sabios consejos.

A mis tíos el Dr. Manuel Pérez López y José Miguel García por su apoyo siempre.

A mis Suegros por su apoyo en todo momento sin el cual hubiese sido aún más difícil conseguir esta meta.

Al Doctor José Luis Berroteran por creer en mí, brindarme la oportunidad de desarrollar este proyecto y prestarme su apoyo en toda circunstancia.

A mis tutores el Dr. Emilio Chacón y el Dr. Paulino Betancourt por guiarme en este camino y apoyarme siempre.

Al Ing. José Carmelo Bejarano por ser mi otro tutor y guía en este proyecto, por apoyarme siempre y brindarme su completa colaboración para poder llevarlo a cabo.

A toda la Gerencia AHO Refinería Puerto la Cruz por el apoyo prestado : Carlos Rodríguez, José Arévalo, Robert Rodríguez, José Briceño, Jorge Guzmán, Deyanira Duran, Andrés Márquez, Milagros Barreto, Carlos Parra, Rosa Alexander, Yohana Vásquez, Raúl Rojas y especialmente a Cesar Ojeda y Cesar Córdova por ser más que mis compañeros mis amigos.

A mis compañeros de Tesis y Pasantía Marielis Martínez, Bliched Haddad y especialmente a mi hermanito Cesar Zerpa por toda su ayuda, su apoyo y por el tiempo compartido donde aprendimos tanto.

A la Gerencia de Servicios Técnicos de Refinería Puerto La Cruz por el apoyo prestado.

A los Operadores de la Planta de Craqueo Catalítico Fluidizado de la Refinería Puerto La Cruz y especialmente al Supervisor de Planta Julio Gamboa por toda la colaboración prestada para el desarrollo de este proyecto.

A todo el Personal del Bunker de la Refinería Puerto La Cruz por el apoyo prestado.

Al Laboratorio de la Refinería Puerto La Cruz por el apoyo prestado.

Al Ing. Eulogio Penoth de la empresa Basf catalizadores, por el apoyo y colaboración prestada.

Al equipo de captación, muestreo y análisis de Envirotec por el apoyo.

A todos aquellos que omito en nombre pero que agradezco inmensamente la colaboración que en algún momento me prestaron, para poder llevar a cabo este proyecto, en la Refinería Puerto La Cruz.

A mis Jurados Soraya Taboada y Miguel La Rosa por estar siempre dispuestos a ayudar y complementar este proyecto con sus valiosos aportes.

A Todos los profesores que ayudaron en mi formación como Licenciado en Química en mi Alma Mater UCV.

A mis compañeros y amigos que compartieron durante todo este camino para alcanzar nuestra tan preciada meta:

Janeth Mendoza ("mi pollis") por todos los desvelos estudiando(los que no también) y por ser esa gran amiga que siempre estuvo conmigo para todo, te quiero y gracias a Dios lograremos juntas esta meta.

Nataly Leiva por ser como mi hermana mayor siempre apoyándome, Verónica Bello la física nos separó pero la amistad perdura, Lucía Gonzales buena amiga, Danelys Martínez tu chispa siempre iluminó las primeras tardes de la carrera gracias amiga, Yirsie Terán por ser una gran amiga en todo momento, Jesús Romero por todo tu apoyo mi amigo "Jesús A.", Ángel Romero mi leal amigo, Miguel Molleja compañeros y amigos siempre contra todo, María Alejandra Camero por ser esa quien siempre anda feliz y nos irradia (>:/s) , Fabiola Gil la "Fa." Amiga sensata y cruel pero excelente, Alberto Herrera por ser un gran amigo y por tu apoyo, a Rubén Martins por tu inocencia y humildad una joya en amistad y terminando a Greydi Lorena Sepúlveda y Jacqueline Calderón por su apoyo cuando me fui y sirvieron de "satélite informativo" en mis materias a distancia especialmente.

A mis fieles amigas en todo momento Beisari, Nelisa, Betzabeth y Patricia mis gatas.

A mi verdadera Duquesa siempre la recordaré y a todo aquel que en algún momento de la carrera aportó su grano de arena para lograr esta meta gracias de todo corazón.

INDICE

I.INTRODUCCIÓN	1
II.MARCO TEÓRICO	2
II.1. Generalidades	2
Contaminante.....	2
Contaminación	2
Tipos de Contaminación	3
Agua	3
Suelo.....	5
Aire	6
Teoría de los gases de efecto invernadero	7
Efecto Invernadero	12
Calentamiento global	16
Evolución de la problemática ambiental a causa de la contaminación industrial y los diferentes enfoques a través del tiempo	18
II.2 Prevención de la contaminación	21
Prevenir la contaminación es un buen negocio.....	21
Eficiencia.....	23
Reciclaje, Reuso y Recuperación	23
Mejores técnicas disponibles (Best Aviable Techniques-BAT).....	24
Producción más Limpia (PML)	26
Desarrollo Sustentable.....	30
II.3 Materiales empleados para la producción de catalizadores de craqueo catalítico fluidizado	31

Arcillas.....	31
Aplicaciones de arcillas	32
Arcillas Industriales	33
Uso de arcillas en Catálisis	34
Arcillas Catalíticas	35
Zeolitas	35
Uso de Zeolitas en Catálisis:.....	36
Caolín	36

II.4 Usos del Catalizador gastado del proceso de Craqueo Catalítico

Fluidizado.	38
Uso en la fabricación de Cemento Puzolánico.....	38
Definición de términos relacionados	41
Hormigón.....	41
Cemento.....	42
Puzolanas	42
Cemento Puzolánico	43

II.5.-. Reseña de la Refinería de puerto la Cruz

Unidades de procesos.....	48
Descripción de Unidades	49
Unidad DA-1	49
Unidad DA-2	50
Unidad de Redestilación 0-51	50
Unidad DA-3	50
FCC (Craqueo Catalítico Fluidizado)	51
Unidad de Tratamiento Merox	51
Unidad de Alquilación.....	51

Unidades de Tratamiento y recuperación de Azufre.....	52
Servicios Industriales Refinería Puerto La Cruz	53
Plantas de Hidroproceso	53
II.6.- .Proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).....	56
II.6.1. Bases Fundamentales del Proceso.....	56
II.6.2. Fundamento teórico de las reacciones de craqueo.....	68
II.7.-División del proceso. de la Planta de FCC de Refinería Puerto La Cruz.....	108
III.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	112
III.1. Formulación del problema	112
IV.-OBJETIVOS	113
IV.1. Objetivo General	113
IV.2. Objetivos Específicos.....	113
V.- MARCO METODOLÓGICO Y EXPERIMENTAL	114
V.1.Evaluar los procesos de la unidad (FCC) para determinar las corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos	114
V.2 Formular un análisis técnico-económico de alternativas propuestas para la optimización y adecuación.....	119

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	120
VI.1. Evaluación de los procesos de la unidad (FCC) para determinarlas corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos	120
VI.2. Diseño o Formulación Análisis técnico-económico en forma de matrices para aplicar a las alternativas propuestas.	160
VII.-CONCLUSIONES	165
VI.- BIBLIOGRAFÍA	166

I.- INTRODUCCIÓN

La política ambiental de PDVSA está dirigida al desarrollo sustentable, dándole entre sus prioridades, al control de los impactos generados por las actividades de la industria petrolera y gasífera; la prevención constituye el principio fundamental de esta política ambiental, porque prevenir el deterioro del ambiente resulta menos costoso y más eficiente que su restauración y recuperación.

Producir sosteniblemente no significa reducir ganancias, y que el hacer buenos negocios no debe estar en contradicción con el cuidado del ambiente. Producir eficientemente implica ahorros y retornos económicos a las inversiones como resultado de un mejor manejo de los recursos (humanos, naturales y financieros).

Siendo la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) una de las piezas clave de una refinería, en la producción de los diferentes derivados del petróleo (gasolina, diesel, aceites entre otros), necesarios para el desarrollo de la vida moderna; en este caso para la Refinería Puerto la Cruz de PDVSA, donde se hace necesario la evaluación de las corrientes de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos de esta unidad, para optimizar y adecuar su proceso a las mejores técnicas disponibles.

En lo referente a este trabajo de grado, se ha enfocado las corrientes de generación de contaminantes sólidos, líquidos y gaseosos de la unidad de FCC, específicamente las que genera el Regenerador de la Unidad que se determinó como la Operación Unitaria crítica del proceso.

II.- MARCO TEÓRICO

II.1.- Generalidades

Antes de Realizar cualquier análisis o estudio de las condiciones y de los equipos que se emplean en la unidad de FCC, para evaluar la corriente de contaminante de la unidad y aplicar un diagnóstico de producción más limpia, es necesario puntualizar algunos conceptos básicos que son comunes al hablar de contaminación en sus distintas formas y aspectos importantes relacionados con las actuales políticas ambientales.

Contaminante

Es todo elemento, materia o energía presente en un medio al que no pertenecen donde no es capaz de ingresar a los ciclos naturales de un ecosistema, sea en el corto o largo plazo, también es llamado contaminante todo elemento, materia o energía que esté presente en un ambiente por encima de su concentración basal, ya que este ingreso (o absorción) está regulado por la cantidad, concentración o estructura del elemento en cuestión.

Contaminación

La contaminación es un cambio desfavorable en las características físicas, químicas o biológicas del aire, del agua o de la tierra, que es o podría ser perjudicial para la vida humana, la de aquellas especies deseables, nuestros procesos industriales, nuestras condiciones de vivienda, nuestros recursos culturales o que desperdicie y/o deteriore recursos que son utilizados como materia prima (Science Advisory Board, de la EPA.)

Tipos de Contaminación

Los Tipos de contaminación más relevantes, son los que afectan a los recursos naturales básicos: el aire, los suelos y el agua. Algunas de las alteraciones medioambientales más graves relacionadas con los fenómenos de contaminación son los escapes radioactivos, el smog, el efecto invernadero, la lluvia ácida, la destrucción de la capa de ozono, la eutrofización de las aguas o las mareas negras.

Existen diferentes tipos de contaminación que dependen de determinados factores y que afectan distintamente a cada ambiente.

Agua

El agua pura es un recurso renovable, sin embargo puede llegar a estar tan contaminada por las actividades humanas, que ya no sean útil, sino más bien nociva.

El agua es considerada como contaminada cuando sus características naturales están alteradas de tal modo que la hace total o parcialmente inadecuada para el uso al que es destinada.

De acuerdo con la definición de contaminante, se considera que se produce contaminación en el agua cuando se adiciona cualquier sustancia en cantidad suficiente para que cause efectos dañinos mensurables en la flora, la fauna (incluido el humano) o en los materiales de utilidad u ornamentales



Figura 1: Imagen de vertedero de Aguas negras hacia el mar sin tratamiento alguno en el *Paseo Colon de Puerto La Cruz*, Evidencia de Contaminación de las aguas.

Fuente: Propia

Con frecuencia el sabor, el olor y el aspecto del agua indican que está contaminada, pero la presencia de contaminantes peligrosos sólo se puede detectar mediante pruebas químicas y biológicas específicas y precisas, observar en la figura 1 una imagen de un vertedero de aguas servidas domésticas sin tratamiento.

Contaminantes del agua

- Agentes patógenos.- Bacterias, virus, protozoarios, parásitos que entran al agua proveniente de desechos orgánicos.
 - Sustancias químicas inorgánicas, ácidos, compuestos de metales tóxicos (Mercurio, Plomo), envenenan el agua.
 - Desechos que requieren oxígeno.- Los desechos orgánicos pueden ser descompuestos por bacterias que usan oxígeno para biodegradarlos. Si hay poblaciones grandes de estas bacterias, pueden agotar el oxígeno del agua, matando así las formas de vida acuáticas.
 - Los nutrientes vegetales pueden ocasionar el crecimiento excesivo de plantas acuáticas que después mueren y se descomponen, agotando el oxígeno del agua y de este modo causan la muerte de las especies acuáticas zona muerta (Eutrofización de las Aguas).
 - Sedimentos o materia suspendida.- Partículas insolubles de suelo que enturbian el agua, y que son la mayor fuente de contaminación.
 - Sustancias químicas orgánicas.- Petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes.
 - Calor.- Ingresos de agua caliente que disminuyen el contenido de oxígeno y hace a los organismos acuáticos muy vulnerables.
- Sustancias radiactivas que pueden causar defectos congénitos y cáncer.

Suelo

Un suelo se puede degradar al acumularse en él sustancias a unos niveles tales que repercuten negativamente en el comportamiento de los suelos. Las sustancias, a esos niveles de concentración, se vuelven tóxicas para los organismos del suelo. Se trata pues de una degradación química que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo.

En los estudios de contaminación, no basta con detectar la presencia de contaminantes sino que se han de definir los máximos niveles admisibles y además se han de analizar posibles factores que puedan influir en la respuesta del suelo a los agentes contaminantes.

La contaminación de los suelos se produce por la deposición de sustancias químicas y basuras. Las primeras pueden ser de tipo industrial o domésticas, ya sea a través de residuos líquidos, como las aguas servidas de las viviendas, o por contaminación atmosférica, debido al material particulado que luego cae sobre el suelo.

En la agricultura, la gran amenaza son las plagas, y en el intento por controlarlas se han utilizado distintos productos químicos. Como lo son los llamados plaguicidas y que representan también el principal contaminante en este ámbito, ya que no sólo afecta a los suelos sino también, además de afectar a la plaga, incide sobre otras especies. Esto se traduce en un desequilibrio, y en contaminación de los alimentos y de los animales.

La destrucción y el deterioro del suelo son muy frecuentes en las ciudades y sus alrededores, pero se presentan en cualquier parte donde se arroje basura o sustancias contaminantes al suelo mismo, al agua o al aire. La actividad minera también contamina los suelos, a través de las aguas de relave. De este modo, llegan hasta ellos ciertos elementos químicos como mercurio (Hg), cadmio (Cd), cobre (Cu), arsénico (As), plomo (Pb) entre otros.

Aire

La atmósfera es vital por lo que sus alteraciones tienen gran incidencia en el hombre y otros seres vivos en general, en todo el planeta. Es un medio muy complejo y la situación se hace todavía más complicada y difícil de estudiar cuando se le añaden emisiones de origen humano en gran cantidad, como está sucediendo en estas últimas décadas.

Una atmósfera contaminada puede dañar la salud de las personas y afectar la vida de las plantas y los animales. Pero, además, los cambios que se producen en la composición química de la atmósfera pueden cambiar el clima, producir lluvia ácida o destruir el ozono, fenómenos todos ellos de una gran importancia global. Se entiende la urgencia de conocer bien estos procesos, y de tomar las medidas necesarias para que no se produzcan situaciones graves para la vida de la humanidad y de toda la biosfera., la contaminación del aire y su origen.

Nuestra actividad, incluso la más normal y cotidiana, origina contaminación. Cuando usamos electricidad, medios de transporte, metales, plásticos, pinturas, cuando se consumen alimentos, medicinas, productos de limpieza, cuando se

enciende la calefacción , se calienta la comida , el agua entre muchas otras actividades; se produce, directa y/o indirectamente sustancias contaminantes.

En un país industrializado la contaminación del aire procede, más o menos a partes iguales de: los sistemas de transporte, los grandes focos de emisiones industriales y los pequeños focos de emisiones de las ciudades o el campo; pero no debemos olvidar que siempre al final, estas fuentes de contaminación dependen de la demanda de productos, energía y servicios que hacemos el conjunto de la sociedad.

En conjunto la evaluación de riesgos y la fijación de recomendaciones en lo que respecta a los contaminantes del aire, se ven dificultadas por algunas incertidumbres a causa de las lagunas existentes en los conocimientos sobre la materia, y por las diferencias en la reacción de las personas ante los contaminantes del aire. Se recomienda por lo tanto, que se investigue más sobre el asunto y que se tomen medidas al respecto de éstos y de otros contaminantes del aire.

Teoría de los gases de efecto invernadero

La hipótesis de que los incrementos o descensos en concentraciones de gases de efecto invernadero pueden dar lugar a una temperatura global mayor o menor fue postulada extensamente por primera vez a finales del siglo XIX por Svante Arrhenius, como un intento de explicar las eras glaciales. Sus coetáneos rechazaron radicalmente su teoría.

La teoría de que las emisiones de gases de efecto invernadero están contribuyendo al calentamiento de la atmósfera terrestre ha ganado muchos

adeptos y algunos oponentes en la comunidad científica durante el último cuarto de siglo. El IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change), que se fundó para evaluar los riesgos de los cambios climáticos inducidos por los seres humanos, atribuye la mayor parte del calentamiento reciente a las actividades humanas. La Academia Nacional de Ciencias de Estados Unidos (National Academy of Sciences, NAC) también respaldó esa teoría. El físico atmosférico Richard Lindzen y otros escépticos se oponen a aspectos parciales de la teoría.

Hay muchos aspectos sutiles en esta cuestión. Los científicos atmosféricos saben que el hecho de añadir dióxido de carbono CO_2 a la atmósfera, sin efectuar otros cambios, tenderá a hacer más cálida la superficie del planeta. Pero hay una cantidad importante de vapor de agua (humedad, nubes) en la atmósfera terrestre, y el vapor de agua es un gas de efecto invernadero. Si la adición de CO_2 a la atmósfera aumenta levemente la temperatura, se espera que más vapor de agua se evapore desde la superficie de los océanos. El vapor de agua así liberado a la atmósfera aumenta a su vez el efecto invernadero (El vapor de agua es un gas de invernadero más eficiente que el CO_2 . A este proceso se le conoce como la retroalimentación del vapor de agua (water vapor feedback en inglés). Es esta retroalimentación la causante de la mayor parte del calentamiento que los modelos de la atmósfera predicen que ocurrirá durante las próximas décadas. La cantidad de vapor de agua así como su distribución vertical son claves en el cálculo de esta retroalimentación. Los procesos que controlan la cantidad de vapor en la atmósfera son complejos de modelar y aquí radica gran parte de la incertidumbre sobre el calentamiento global.

El papel de las nubes es también crítico. Las nubes tienen efectos contradictorios en el clima. Cualquiera persona ha notado que la temperatura cae cuando pasa una nube en un día soleado de verano, que de otro modo sería más caluroso. Es decir:

las nubes enfrían la superficie reflejando la luz del Sol de nuevo al espacio. Pero también se sabe que las noches claras de invierno tienden a ser más frías que las noches con el cielo cubierto. Esto se debe a que las nubes también devuelven algo de calor a la superficie de la Tierra. Si el CO₂ cambia la cantidad y distribución de las nubes podría tener efectos complejos y variados en el clima y una mayor evaporación de los océanos contribuiría también a la formación de una mayor cantidad de nubes.

A la vista de esto, no es correcto imaginar que existe un debate entre los que "defienden" y los que "se oponen" a la teoría de que la adición de CO₂ a la atmósfera terrestre dará como resultado que las temperaturas terrestres promedio serán más altas. Más bien, el debate se centra sobre lo que serán los efectos netos de la adición de CO₂, y en si los cambios en vapor de agua, nubes y demás podrán compensar y anular este efecto de calentamiento. El calentamiento observado en la Tierra durante los últimos 50 años parece estar en oposición con la teoría de los escépticos de que los mecanismos de autorregulación del clima compensarán el calentamiento debido al CO₂.

Los científicos han estudiado también este tema con modelos computarizados del clima. Estos modelos se aceptan por la comunidad científica como válidos solamente cuando han demostrado poder simular variaciones climáticas conocidas, como la diferencia entre el verano y el invierno, la Oscilación del Atlántico Norte o El Niño. Se ha encontrado universalmente que aquellos modelos climáticos que pasan estas evaluaciones también predicen siempre que el efecto neto de la adición de CO₂ será un clima más cálido en el futuro, incluso teniendo en cuenta todos los cambios en el contenido de vapor de agua y en las nubes. Sin embargo, la magnitud de este calentamiento predicho varía según el modelo, lo cual probablemente refleja las diferencias en el modo en que los diferentes

modelos representan las nubes y los procesos en que el vapor de agua es redistribuido en la atmósfera.

Sin embargo, las predicciones obtenidas con estos modelos no necesariamente tienen que cumplirse en el futuro. Los escépticos en esta materia responden que las predicciones contienen exageradas oscilaciones de más de un 400% entre ellas, que hace que las conclusiones sean inválidas, contradictorias o absurdas. Los ecólogos responden que los escépticos no han sido capaces de producir un modelo de clima que no prediga que las temperaturas se elevarán en el futuro. Los escépticos discuten la validez de los modelos teóricos basados en sistemas de ecuaciones diferenciales, que son sin embargo un recurso común en todas las áreas de la investigación de problemas complejos difíciles de reducir a pocas variables, cuya incertidumbre es alta siempre por la simplificación de la realidad que el modelo implica y por la componente caótica de los fenómenos implicados. Los modelos evolucionan poniendo a prueba su relación con la realidad prediciendo (retrodiendo) evoluciones ya acaecidas y, gracias a la creciente potencia de los ordenadores, aumentando la resolución espacial y temporal, puesto que trabajan calculando los cambios que afectan a pequeñas parcelas de la atmósfera en intervalos de tiempo discretos.

Las industrias que utilizan el carbón como fuente de energía, los tubos de escape de los automóviles, las chimeneas de las fábricas y otros subproductos gaseosos procedentes de la actividad humana contribuyen con cerca de 22.000 millones de toneladas de dióxido de carbono (correspondientes a 6.000 millones de toneladas de carbón puro) y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera terrestre cada año. La concentración atmosférica de CO₂ se ha incrementado hasta un 31% por encima de los niveles pre-industriales, desde 1750. Esta concentración es considerablemente más alta que en cualquier momento de los últimos 420.000

años, el período del cual han podido obtenerse datos fiables a partir de núcleos de hielo. Se cree, a raíz de una evidencia geológica menos directa, que los valores de CO₂ estuvieron a esta altura por última vez hace 40 millones de años. Alrededor de tres cuartos de las emisiones antropogénicas de CO₂ a la atmósfera durante los últimos 20 años se deben al uso de combustibles fósiles. El resto es predominantemente debido a usos agropecuarios, en especial deforestación.

Los gases de efecto invernadero toman su nombre del hecho de que no dejan salir al espacio la energía que emite la Tierra, en forma de radiación infrarroja, cuando se calienta con la radiación procedente del Sol, que es el mismo efecto que producen los vidrios de un invernadero de jardinería. Aunque éstos se calientan principalmente al evitar el escape de calor por convección.

El efecto invernadero natural que suaviza el clima de la Tierra no es cuestión que se incluya en el debate sobre el calentamiento global. Sin este efecto invernadero natural las temperaturas caerían aproximadamente 30 °C. Los océanos podrían congelarse, y la vida, tal como la conocemos, sería imposible. Para que este efecto se produzca, son necesarios estos gases de efecto invernadero, pero en proporciones adecuadas. Lo que preocupa a los climatólogos es que una elevación de esa proporción producirá un aumento de la temperatura debido al calor atrapado en la baja atmósfera.

Los incrementos de CO₂ medidos desde 1958 en Mauna Loa muestran una concentración que se incrementa a una tasa de cerca de 1.5 ppm por año. De hecho, resulta evidente que el incremento es más rápido de lo que sería un incremento lineal. El 21 de marzo del 2004 se informó de que la concentración

alcanzó 376 ppm (partes por millón). Los registros del Polo Sur muestran un crecimiento similar al ser el CO₂ un gas que se mezcla de manera homogénea en la atmósfera.

Efecto invernadero

Se denomina efecto invernadero al fenómeno por el cual determinados gases, que son componentes de una atmósfera planetaria, retienen parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar. Afecta a todos los cuerpos planetarios dotados de atmósfera. De acuerdo con el actual consenso científico, el efecto invernadero se está viendo acentuado en la Tierra por la emisión de ciertos gases, como el dióxido de carbono y el metano, debida a la actividad económica humana.

Este fenómeno evita que la energía solar recibida constantemente por la Tierra vuelva inmediatamente al espacio, produciendo a escala planetaria un efecto similar al observado en un invernadero.

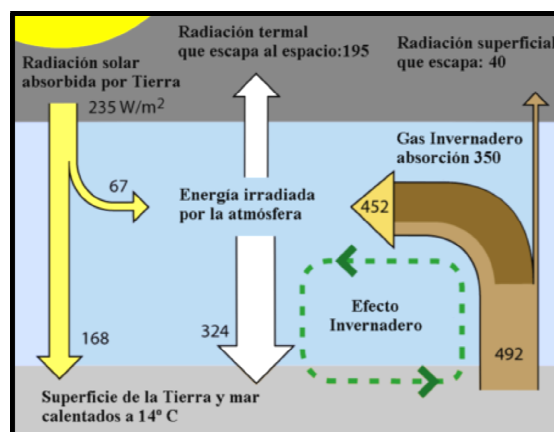


Figura 2: Representación esquemática simplificada de los flujos de energía entre el espacio, la atmósfera de la Tierra y la superficie de la Tierra.

La imagen muestra cómo estos flujos se combinan para mantener caliente la superficie del planeta creando el efecto invernadero. Si el calor total recibido en la superficie fuera 235 W/m^2 , entonces la temperatura de equilibrio de la superficie de la Tierra sería de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lashof 1989). En cambio, la atmósfera de la Tierra recicla el calor que viene de la superficie y entrega unos 324 W/m^2 adicionales que elevan la temperatura media de la superficie a aproximadamente $+14 \text{ }^\circ\text{C}$.

El efecto invernadero es un factor esencial del clima de la Tierra. Bajo condiciones de equilibrio, la cantidad total de energía que entra en el sistema por la radiación solar se compensará exactamente con la cantidad de energía radiada al espacio, permitiendo a la Tierra mantener una temperatura media constante en el tiempo.

Todos los cuerpos, por el hecho de estar a una cierta temperatura superior al cero absoluto, emiten una radiación electromagnética. La radiación electromagnética se traslada sin obstáculos a través del vacío, pero puede hacerlo también a través de medios materiales con ciertas restricciones. Las radiaciones de longitud de onda más corta (o frecuencia más alta) son más penetrantes, como ilustra el comportamiento de los rayos X cuando se los compara con la luz visible. También depende de las propiedades del medio material, especialmente del parámetro denominado transmitancia, que se refiere a la opacidad de un material dado para radiación de una determinada longitud de onda.

La Tierra, como todo cuerpo caliente, emite radiación, pero al ser su temperatura mucho menor que la solar, emite radiación infrarroja de una longitud de onda mucho más larga que la que recibe. Sin embargo, no toda esta radiación vuelve al espacio, ya que los gases de efecto invernadero absorben la mayor parte.

La atmósfera transfiere la energía así recibida tanto hacia el espacio (37,5%) como hacia la superficie de la Tierra (62,5%). Ello representa 324 W/m^2 , casi la misma cantidad de energía que la proveniente del Sol, aún sin albedo. De este modo, el equilibrio térmico se establece a una temperatura superior a la que se obtendría sin este efecto. La importancia de los efectos de absorción y emisión de radiación en la atmósfera son fundamentales para el desarrollo de la vida tal y como se conoce. De hecho, si no existiera este efecto la temperatura media de la superficie de la Tierra sería de unos $-22 \text{ }^\circ\text{C}$, y gracias al efecto invernadero es de unos 14°C .

En zonas de la Tierra cuya atmósfera tiene poca proporción de gases de efecto invernadero (especialmente de vapor de agua), como en los grandes desiertos, las fluctuaciones de temperatura entre el día (absorción de radiación solar) y la noche (emisión hacia el cielo nocturno) son muy grandes.

Desde hace unos años el hombre está produciendo un aumento de los gases de efecto invernadero, con lo que la atmósfera retiene más calor y devuelve a la Tierra aún más energía causando un desequilibrio del balance radiactivo y un calentamiento global.

Los denominados gases de efecto invernadero o gases invernadero, responsables del efecto descrito, son:

- Vapor de agua (H_2O).
- Dióxido de carbono (CO_2).

- Metano (CH₄).
- Óxidos de nitrógeno (NO_x).
- Ozono (O₃).
- Clorofluorocarburos (*artificiales*).

Si bien todos ellos (salvo los CFCs) son naturales, en tanto que ya existían en la atmósfera antes de la aparición del hombre, desde la Revolución Industrial y debido principalmente al uso intensivo de los combustibles fósiles en las actividades industriales y el transporte, se han producido sensibles incrementos en las cantidades de óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono emitidas a la atmósfera, con el agravante de que otras actividades humanas, como la deforestación, han limitado la capacidad regenerativa de la atmósfera para eliminar el dióxido de carbono, principal responsable del efecto invernadero.

Estos cambios causan un paulatino incremento de la temperatura terrestre, el llamado cambio climático o calentamiento global.

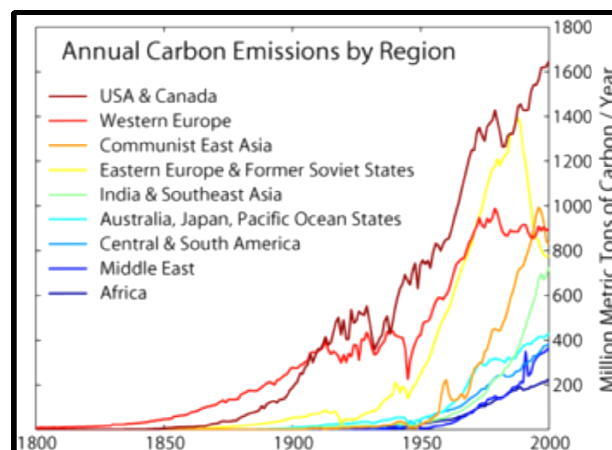


Figura 3: Evolución de las emisiones de dióxido de carbono, en millones de toneladas por año, discriminada por región.(Fuente: www.ipcc.ch)

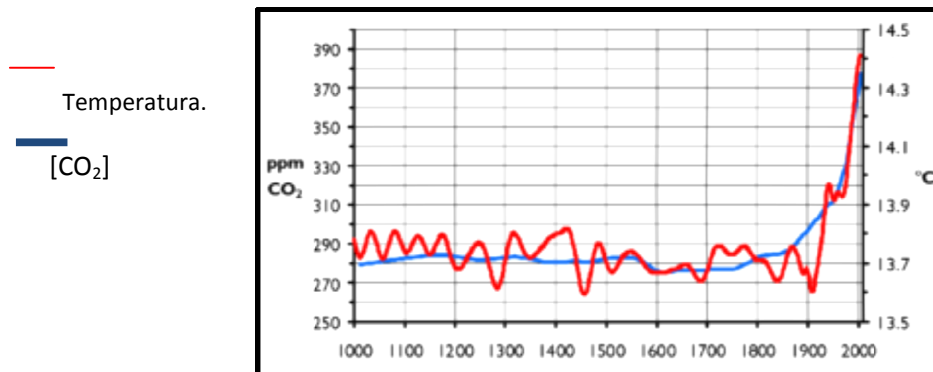


Figura 4: Variación de la temperatura global y de la concentración de dióxido de carbono presente en el aire en los últimos 1000 años. .(Fuente: www.ipcc.ch)

Calentamiento global.

Es el fenómeno observado en las medidas de la temperatura que muestra en promedio un aumento en la temperatura de la atmósfera terrestre y de los océanos en las últimas décadas.

Algunas veces se utilizan las denominaciones cambio climático, que designa a cualquier cambio en el clima, o cambio climático antropogénico, donde se considera implícitamente la influencia de la actividad humana. Calentamiento global y efecto invernadero no son sinónimos. El efecto invernadero acrecentado por la contaminación puede ser, según algunas teorías, la causa del calentamiento global observado.

La temperatura del planeta ha venido elevándose desde mediados del siglo XIX, cuando se puso fin a la etapa conocida como la pequeña edad de hielo.

Cualquier tipo de cambio climático además implica cambios en otras variables. La complejidad del problema y sus múltiples interacciones hacen que la única manera de evaluar estos cambios sea mediante el uso de modelos computacionales que intentan simular la física de la atmósfera y del océano y que tienen una precisión limitada debido al desconocimiento del funcionamiento de la atmósfera.

La teoría antropogénica predice que el calentamiento global continuará si lo hacen las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El cuerpo de la ONU encargado del análisis de los datos científicos es el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés de Inter-Governmental Panel on Climate Change).

El IPCC indica que "la mayoría de los aumentos observados en las temperaturas medias del globo desde la mitad del siglo XX son muy probablemente debidos al aumento observado en las concentraciones de GEI antropogénicas. Sin embargo, existen algunas discrepancias al respecto de que el dióxido de carbono sea el gas de efecto invernadero que más influye en el Calentamiento Global de origen antropogénico[cita requerida].

El Protocolo de Kyoto, acuerdo promovido por el IPCC, promueve una reducción de emisiones contaminantes (principalmente CO₂). El protocolo ha sido tachado en ciertas ocasiones de injusto, ya que el incremento de las emisiones

tradicionalmente está asociado al desarrollo económico, con lo que las naciones a las que más afectaría el cumplimiento de este protocolo podrían ser aquellas zonas menos desarrolladas.

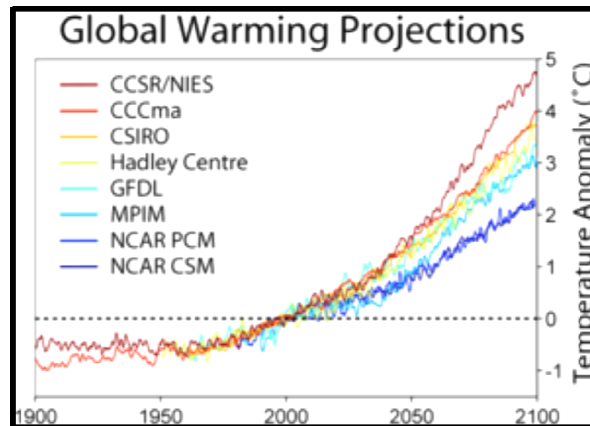


Figura 5: Predicciones basadas en diferentes modelos del incremento de la temperatura media global respecto de su valor en el año 2000.

Evolución de la Problemática Ambiental a causa de la contaminación industrial y los diferentes enfoques a través del tiempo

Para entrar en el tema de la producción más limpia es necesario explicar como ha evolucionado la temática ambiental hasta nuestros días.

Toda actividad genera residuos (sólidos, líquidos, gaseosos ó una combinación de estos) que deben ser tratados y dispuestos de manera que su impacto negativo a la salud humana y al medio ambiente sea el menor posible.

Es a partir de la revolución industrial, que el problema de la contaminación ambiental se torna mayor y más complejo y viene siendo abordado desde diferentes puntos de vista, todas estas actividades industriales a lo largo de la historia han venido afectando el ambiente de diversas formas, por lo cual la

sociedad viene siguiendo estos problemas muy de cerca y por las autoridades en su desempeño frente al medio ambiente.

Las actividades industriales a lo largo de su evolución han generado diversos problemas de índole ambiental. La revolución industrial comenzó a partir del siglo XVI, pero la revolución tecnológica se dio a mediados del siglo XVIII hasta mediados del siglo XIX. Cuatro fueron las circunstancias económico-sociales asociadas a esta revolución científico tecnológica: La descomposición de la sociedad Feudal, el desarrollo del capital comercial, el desarrollo de las relaciones comerciales marítimas y el impulso de la industria pesada minera y metalúrgica. Se caracterizó además por un cambio en los instrumentos de trabajo de tipo artesanal por la máquina de vapor, generado por la energía del carbón. La revolución industrial, produjo una serie de cambios tecnológicos y hábitos, los que sin lugar a dudas implicaron problemas de contaminación.

Durante esta etapa la industria producía mucho y a bajo costo, pero con elevados desperdicios de materiales, lo que también contribuyó a la aparición de enfermedades. La segunda etapa de esta revolución se inició en la segunda mitad del siglo XIX y duró hasta casi mediados del siglo XX, estuvo marcada por la aparición de la energía eléctrica, el uso de los hidrocarburos como combustibles, el desarrollo de inventos como el motor a explosión y otros. Todo esto viene caracterizado por una importante generación de residuos.

Finalmente la tercera etapa de la revolución industrial se inicia a la mitad del siglo XX hasta nuestros días, el avance de la ciencia y de la tecnología en el ámbito mundial ha sido notable en campos como la robótica, la aeronáutica, la informática, energía nuclear, lo que ha hecho necesario el desarrollo y la aplicación de tecnologías de punta en las diferentes industrias, introduciendo

equipos de gran precisión y otras novedosas invenciones, alguna de las cuales han necesitado de cuantiosas inversiones, y aunque este avance ha sido muy beneficioso para la humanidad también ha traído consigo grandes problemas ambientales.

Durante las dos primeras etapas de la revolución científico industrial no se tomó en cuenta la temática ambiental, los residuos se disponían en basureros sin ningún sistema de control ni de seguridad, es en la tercera etapa de esta revolución que en algunos países se empiezan a implementar normativas ambientales específicas, como la del “el que contamina paga” que aunque se creyó que solucionaría el problema, creó la falsa creencia de que “yo pago, puedo contaminar “, pero fue para la década de los 70 cuando se hicieron importantes revelaciones de los daños que había ya sufrido el ambiente, como el descubrimiento de la destrucción de la capa de ozono, los cambios climáticos por el efecto invernadero, la acidificación, la eutrofización y otros problemas que impactaron al mundo.

Los países empezaron a pronunciarse a través de foros internacionales del medio ambiente, planteando nuevas obligaciones y acondicionamientos a las prácticas de producción y los hábitos de consumo del ser humano. Se dió un gran impulso a la normativa, pero el gran problema era que se creía que la solución al problema de la contaminación era el tratamiento al final del proceso; solo en la década de los 90 se formuló normas que intentaban adelantarse a los problemas actuando de manera preventiva, lo que significó un cambio en el enfoque de los problemas ambientales.

II.2 Prevención de la contaminación

Prevención de la contaminación es el uso de los procesos, prácticas y/o productos que permiten reducir o eliminar la generación de contaminantes en sus fuentes de origen; es decir que reducen o eliminan las sustancias contaminantes que podrían penetrar en cualquier corriente de residuos o emitirse al ambiente (incluyendo fugas), antes de ser tratadas o eliminadas, protegiendo los recursos naturales.

Prevenir la contaminación es un buen negocio

La prevención de la contaminación implica el uso de materiales, procesos o prácticas que reducen o eliminan la generación de contaminantes y/o residuos en la fuente, es decir en la misma industria. Al evitar los residuos, las empresas eliminan los problemas de su tratamiento y disposición, lo que les ahorra dinero y les permite concentrarse en sus objetivos principales de brindar bienes o servicios. La prevención de la contaminación incluye prácticas que reducen el uso de materiales peligrosos y no peligrosos, energía, agua y otros recursos, así como estrategias para proteger los recursos naturales a través de su conservación o uso más eficiente.

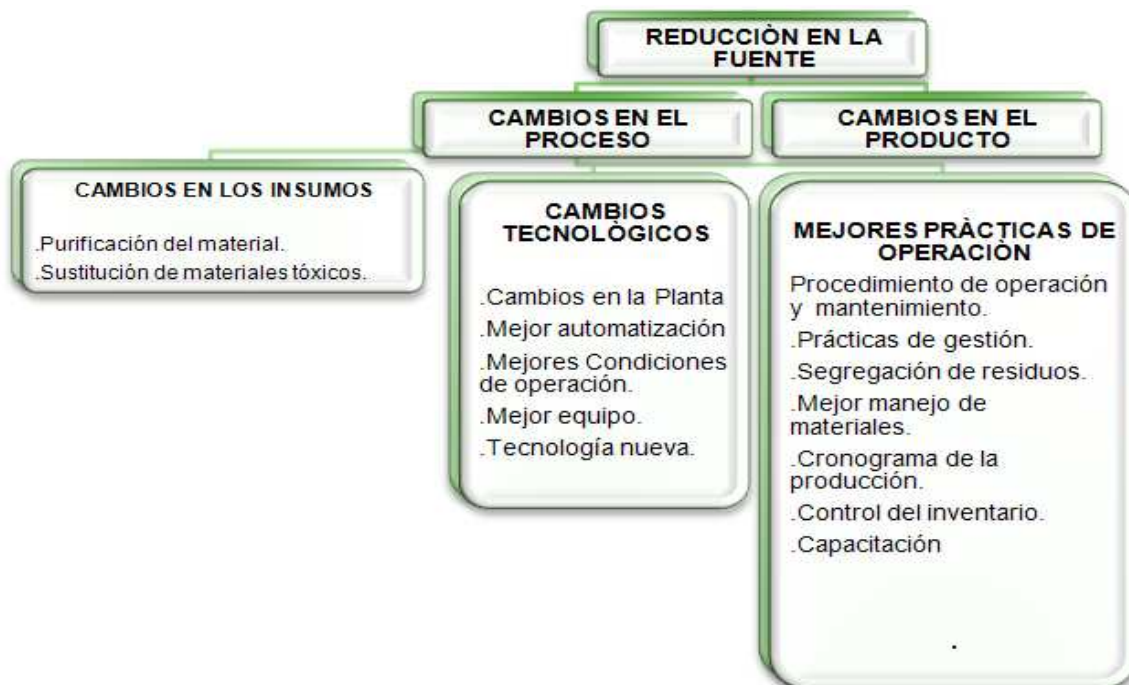
Un programa de prevención de la contaminación, es un estudio detallado de las operaciones de una industria con la finalidad de minimizar todo tipo de residuos.

Incluye:

- -Reducir el riesgo de responsabilidad civil y criminal.
- -Disminuir los costos de operación.

- -Mejorar la motivación y participación del trabajador.
- -Realzar la imagen de la empresa en la comunidad.
- - Proteger la salud pública y el medio ambiente

El programa de prevención de la contaminación en la industria se puede lograr a través de dos métodos de minimización de residuos en la fuente: cambios en el producto y cambios en los procesos de producción. Los cambios en el producto incluyen modificaciones en la composición del producto para reducir el volumen y la toxicidad de los residuos durante el ciclo de vida del producto. Los cambios en el proceso incluyen diversas modificaciones del producto para minimizar la cantidad de residuos que se generan en la producción. Esta información es reflejada en el cuadro 1.



Cuadro 1: Reducción en Fuente

La creación de un programa para la prevención de la contaminación incluye el desarrollo e implementación de una estrategia permanente para minimizar sistemáticamente los residuos generados por una empresa.

El establecimiento de un programa de prevención de la contaminación requiere un compromiso por parte de la administración de la empresa. Cada organización debería adoptar su propio programa general de prevención de la contaminación. También se debe desarrollar un plan de implementación para cada una de las unidades y periódicamente se debe revisar y actualizar el programa para que refleje las condiciones que hayan cambiado. [1]

La política ambiental de PDVSA está dirigida al desarrollo sustentable, donde se le da prioridad a conservación de los ecosistemas, del agua y gasífera. La biodiversidad, el empoderamiento a las comunidades humanas y el control de los impactos generados por las actividades de la industria petrolera. [2]

Eficiencia

“Es la habilidad de lograr objetivos optimizando la utilización de los recursos (tiempo, horas/hombre, insumos y otros).” Cámara Nacional de Industrias Bolivia, Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles (CPTS),

Reciclaje, Reuso y Recuperación

Reciclaje: convertir un residuo en insumo o en un nuevo producto.

Reuso: utilizar un residuo, en un proceso, en el estado en el que se encuentre.

Recuperación: aprovechar o extraer componentes útiles de un residuo.

El reciclaje de un residuo puede ser interno o externo. El reciclaje es interno cuando se lo practica en el ámbito de las operaciones que generan los residuos objeto de reciclaje. Cuando este se practica como un reuso cíclico de residuos en la misma operación que los genera, se denomina “reciclaje en circuito cerrado”. El reciclaje externo se refiere a la utilización del residuo en otro proceso u operación diferente del que lo generó. Por otra parte, tanto el reciclaje como el reuso pueden efectuarse, entre otros, por recuperación.

Lo importante de estos conceptos es que se comprenda el concepto global de las tres R's para aplicar los principios de la Producción Más Limpia (PML).

Mejores técnicas disponibles (Best Available Techniques-BAT)

“La fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en un principio, la base de los valores límites de emisión destinados a evitar o cuando ello no sea practicable, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente. También se entenderá por:

“Técnicas”: La tecnología utilizada junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida y paralizada.

“Disponibles”: Las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económicas y técnicamente viables, tomando en consideración los costes y los beneficios.

“Mejores”: Las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto”

(Diario Oficial de las Comunidades Europeas”: Directiva 96/61CE

Del Consejo de la Unión Europea, Nº L257/26, de 24 de

Septiembre de 1996)

Producción más Limpia (PML)

La Producción Más Limpia es la aplicación de una estrategia ambiental, preventiva e integrada, a los procesos productivos, a los productos y a los servicios para incrementar la eficiencia y reducir riesgos para los seres humanos y el ambiente. La producción más limpia puede ser aplicada a los procesos empleados en cualquier industria, a los productos mismos y a los diferentes servicios prestados a la sociedad.

En los procesos productivos, la producción más limpia conduce al ahorro de materias primas, agua y/o energía; a la eliminación de materias tóxicas y peligrosas, a la reducción en la fuente, de la cantidad y toxicidad de todas las emisiones y los desechos, durante el proceso de producción.

En los Productos, la Producción Más Limpia busca reducir los impactos negativos de los productos sobre el ambiente, la salud y la seguridad, durante todo su ciclo de vida, desde la extracción de las materias primas, pasando por la transformación y uso, hasta la disposición final del producto.

En los servicios, La Producción Más Limpia busca reducir los impactos negativos de los productos sobre el ambiente, la salud y la seguridad, durante todo su ciclo de vida, desde la extracción de las materias primas, pasando por la transformación y uso, hasta la disposición final del producto.

En los servicios, la Producción Más Limpia implica incorporar el quehacer ambiental en el diseño y prestación de servicios”

(Traducción realizada por el CPTS de la definición oficial, en inglés de

Producción Mas Limpia, adoptada por el Programa de las Naciones Unidas para el

Medio Ambiente-PNUMA (United Nations Environment Program-UNEP).)

PML es la aplicación continua a los procesos, productos, y servicios de una estrategia integrada y preventiva.

El concepto de PML ha alcanzado en el ámbito mundial un alto reconocimiento, como estrategia preventiva para la protección del medio ambiente en las empresas.

La PML incorpora las prácticas de prevención de la contaminación, de eficiencia energética y las tres R´s (Reuso, Reciclaje y Recuperación).

El desarrollo de la temática ambiental hasta nuestros días, ha llevado consigo un avance en lo que se refiere al manejo de efluentes de procesos basado en las prácticas de PML, donde se le da prioridad a la aplicación de las políticas preventivas sobre las “3 R´s”, aunque existen casos, y procesos donde se dificulta un tratamiento preventivo en la generación de corrientes de desechos, y se hace necesario la aplicación de alguna de la “3 R´s”, más sin embargo es posible optimizar estas a manera de minimizar costos e impacto de la generación final (ambiente y sistemas de tratamientos) Este método representa grandes beneficios económicos reduce costos y aumenta utilidades de la empresa a la par que disminuye el impacto ambiental, al

disminuir la generación en la fuente de origen, disminuye la peligrosidad y cantidad de residuos, incrementando la eficiencia del manejo de los recursos.

Los tratamientos al final de los procesos solo benefician en parte el ambiente si se aplican correctamente pero representan un alto gasto a la empresa, mientras que los métodos preventivos son considerados inversiones a corto plazo porque retornan en ganancias y beneficio ambiental al optimizar el manejo de insumos y recursos.

En la figura 6, se observa que se debe aplicar la prevención por encima de las llamadas "3R's", pero existen procesos en los cuales resulta muy complicado aplicar políticas de reducción de corrientes de contaminantes, más sin embargo si se pueden optimizar las políticas de reuso, reciclaje y recuperación aplicando prácticas preventivas, a fin de minimizar el impacto ambiental.

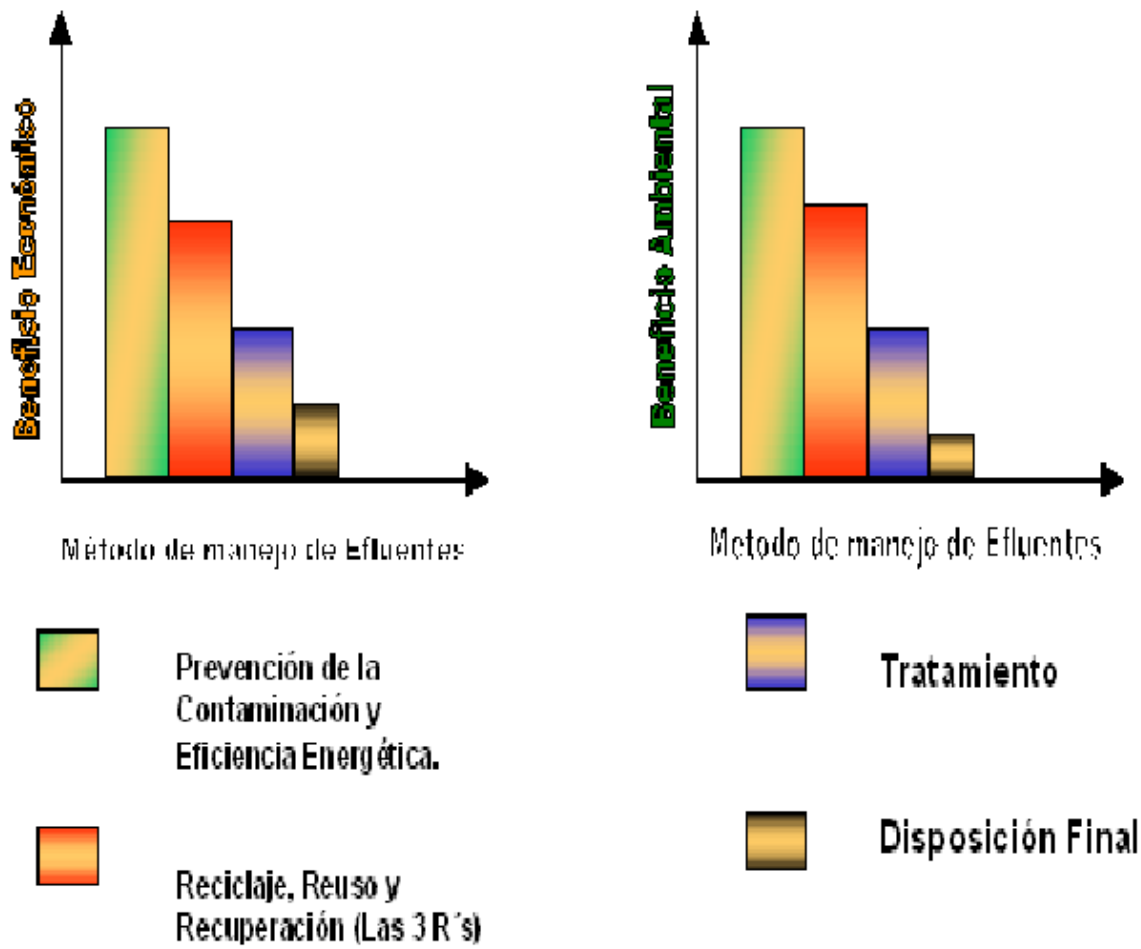


Figura 6: *Figura representativa de los beneficios de la aplicación de PML(Fuente: Propia)*

Las empresas que practican PML obtienen varios beneficios:

- Optimización del proceso y ahorro de costos mediante reducción y el uso eficiente de materias primas e insumos en general.
- Mejoramiento de la eficiencia operativa de la planta.
- Mejoramiento de la calidad de los productos y consistencia porque la operación de la planta es controlada y por ende más predecible.
- La recuperación de algunos materiales de los subproductos.
- Reducción de residuos y, por ende, reducción de costos asociados a su correcta disposición.
- Mejoramiento de la imagen de la empresa ante clientes, proveedores, comunidad, entidades financieras entre otros.

Desarrollo Sustentable

Es el proceso mediante el cual se satisfacen las necesidades de la actual generación, pero sin poner en riesgo la satisfacción de las necesidades de las generaciones futuras, la concepción de este concepto implica que es una tarea global de carácter permanente.

II.3 Materiales empleados para la producción de catalizadores de Craqueo Catalítico Fluidizado.

Arcillas

La arcilla está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedente de la descomposición de minerales de aluminio. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de la descomposición de [rocas](#) que contienen [feldespato](#), originada en un proceso natural que dura decenas de miles de años. [3]

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados:

- Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 milímetros).
- Desde el punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2 milímetros.
- Para un ceramista una arcilla es un material natural que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones.

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 milímetros. Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, entre otros.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 milímetros.

Aplicaciones de arcillas

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 milímetros)
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.



Figura 7: Caolín



Figura 8: Zeolita

Fuente: enciclopedia virtual Wikipedia

Arcillas Industriales

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90 % de la producción se dedica, preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos, farmacéuticos, agricultura, entre otros)

En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (Ejemplo: carbonatos, cuarzo.). Se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales, son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional.

Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines (Figura 7) y arcillas caoliníferas, y bentonitas, sepiolita y paligorskita:

Uso de arcillas en Catálisis

El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es tan antiguo como el propio concepto de catálisis. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, craqueo de petróleo, etc. Las propiedades catalíticas de algunas arcillas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos.

Arcillas Catalíticas

Son arcillas que de acuerdo a sus propiedades como superficie de contacto y tamaño de poros pueden ser tratadas químicamente, para posteriormente ser utilizadas como catalizadores en un determinado proceso.

Zeolita

Zeolitas son minerales volcánicos naturales (Figura 8), con un gran número de características que lo hacen único. Las zeolitas se forman cuando la ceniza volcánica se depositó en lagos antiguos alcalinos. La interacción de la ceniza volcánica con las sales del agua de los lagos produjo la alteración de la ceniza produciendo distintos tipos de materiales de zeolita.

Las zeolitas tienen una estructura cristalina inusual y una habilidad extraordinaria de intercambiar iones. En su estructura existe una gran cantidad de canales. Estos canales son normalmente de diámetros entre 0.5 a 0.7 nanómetros, esto es solo un poco más grandes que el diámetro de las moléculas de agua. Esta propiedad se denomina microporosidad. Además de esto existe un número de poros más grandes, denominado mesoporosidad que contienen iones grandes y moléculas de agua con libertad de movimiento, para así poder permitir el intercambio iónico.

Uso de Zeolitas en Catálisis:

Las Zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo acido-base y reacciones de metal inducido. Las zeolitas también pueden ser catalizadores de ácidos y pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos.

Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores sobre la base del diámetro de la molécula. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, que permite un mayor grado de control del producto.

Las principales aplicaciones industriales son: refinamiento del petróleo, producción de combustible e industria petroquímica. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas.

Caolín

Se trata de un mineral muy importante desde el punto de vista industrial. Ha sido utilizado desde antiguo para numerosos usos. En el siglo XVI adquirió gran fama entre

la nobleza la porcelana fabricada a partir de pastas cerámicas ricas en caolín. Los principales usos a los que se destina en la actualidad son:

- Fabricación de papel

El principal consumidor de caolín es la industria papelera, utilizando más del 50 % de la producción. En esta industria se usa tanto como carga, como para proporcionarle al papel el acabado superficial o estucado. Para que pueda ser destinado a este uso las especificaciones de calidad requeridas son muy estrictas, tanto en pureza como en color o tamaño de grano.

- Cerámica y refractarios

También es importante el uso del caolín en la fabricación de materiales cerámicos (porcelana, gres, loza sanitaria o de mesa, electrocerámica) y de refractarios (aislantes térmicos y cementos). Al igual que en el caso del papel las especificaciones requeridas para el uso de caolines en cerámica y refractarios son estrictas en cuanto a pureza y tamaño de grano.

- Otros usos

- ✓ Además se utilizan caolines, en menores proporciones, en otras industrias: como carga más económica sustituyendo a las resinas en pinturas, aislantes, caucho. También como carga de abonos, pesticidas y alimentos de animales.
- ✓ La industria química consume cantidades importantes de caolín en la fabricación de sulfato, fosfato y cloruro de Aluminio, así como para la fabricación de zeolitas sintéticas.
- ✓ A partir del caolín calcinado se obtienen catalizadores y fibras de vidrio.

- ✓ La industria farmacéutica utiliza caolín como elemento inerte en cosméticos y como elemento activo en absorbentes estomacales.

II.4 Usos del Catalizador Gastado del proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado.

Uso en la fabricación de Cemento Puzolánico.

El reaprovechamiento de los desechos silíceos-aluminosos generados en la unidad de craqueo catalítico fluidizado en el proceso de fabricación del cemento puzolánico, ocurre en la etapa de molienda de clínquer, no implicando en cualquier tipo de efluente ya sea: aire, agua o fuego.

Además la reutilización del catalizador en equilibrio en la industria del cemento puzolánico, trae consigo doble beneficio se alivia el problema de disposición del residuo sólido de FCC, y el gasto de combustible como aceite y carbón para la mezcla de otros posibles componentes del cemento cal y arcilla. (recursos naturales no renovables), en el caso del catalizador usado en FCC se requiere es el método de mezcla mecánico para la producción del clínquer.

En el trabajo de Tesis Doctoral *Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado(FCC), en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas*, realizado por Sergio Velásquez [4], se ha comprobado que es posible preparar materiales conteniendo cemento/FCC con mejoras en resistencia

mecánica y retracción, respecto a los materiales homólogos sin catalizador de FCC molido.

La presencia de Catalizador de FCC molido en mezclas cementantes es compatible con el uso de aditivos reductores de agua, y el aumento de la demanda de agua que produce la adición activa se puede corregir con el uso de aditivos o cenizas volantes.

Se ha podido establecer la gran actividad puzolánica del Catalizador de FCC, mediante la medida de la conductividad eléctrica en suspensiones acuosas de Ca/ Catalizador de FCC y cemento / Catalizador de FCC, siendo comparada con la del Metacaolín en las mismas condiciones. Estos productos son fundamentalmente silicatos cálcicos hidratados y gelenita hidratada, y su formación permite la obtención de microestructuras de mayor resistencia mecánica.

Se ha demostrado que es posible preparar materiales conteniendo cemento / Catalizador de FCC con mejoras en la resistencia mecánica y retracción, respecto a los materiales homólogos, sin Catalizador de FCC molido.

Ya se han estudiado las proporciones de la mezcla, para obtener un comportamiento similar al del Metacaolín y superior al de otras puzolanas.

Finalmente se ha demostrado que el catalizador de FCC, aunque contiene elementos minoritarios que pudieran tener un impacto medioambiental perjudicial (metales

pesados y lantánidos), estos quedan fijados por la matriz conglomerante, resultando ser un material adecuado para la construcción también desde el punto de vista ambiental.

Científicos, ingenieros y tecnólogos están continuamente en la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados como sustitutos de materiales convencionales.

Se han estudiado los productos formados en las reacciones de interacción del Catalizador de FCC y el agua (reacciones de Hidratación), entre Catalizador de FCC e hidróxido de calcio (reacciones puzolánicas) y entre Catalizador de FCC y cemento (reacciones puzolánica y catálisis en la hidratación de los componentes del cemento), y ha sido comparado con otros residuos similares conocidos como Metacaolín, Humo de sílice y cenizas volantes de centrales termoeléctrica.

La sustitución de algunos componentes en el cemento por residuos industriales adecuados, ayuda a conservar los recursos naturales y puede evitar daños medioambientales, causados por la explotación de canteras, constituyendo en cierta medida, a resolver el problema de gestión final de residuos.

Puesto que el cemento es componente del hormigón que más energía consume en su fabricación, una típica sustitución por materiales residuales que oscila entre 20-60 % en masa, puede resultar un sustancial ahorro energético, partiendo de que dichos materiales requieren poca o nula inversión de energía.

La producción anual de Cemento Portland es superior a los 1000 millones de toneladas mientras que la generación de residuos susceptibles a ser utilizados aprovechados como adiciones de cemento es más del doble de esta cantidad.

El uso de residuos, no sólo es una solución parcial al impacto medioambiental, sino que además puede mejorar significativamente la calidad del hormigón, lo cual sería difícil lograr con el puro uso del cemento portland, por lo que el objetivo, no es sólo fabricar hormigón más barato, si no proveer un conglomerante con propiedades específicas para un determinado propósito, lo cual requiere un mejor entendimiento de la química y ciencia de dichos materiales.

Definición de términos relacionados

Hormigón

También conocido como concreto en algunos países, es un material muy utilizado en la construcción resulta de la mezcla de uno o más conglomerantes (generalmente usa cemento) con áridos (grava, gravilla y arena) agua y eventualmente aditivo y adiciones.

Cemento

Es un aglutinante o conglomerante hidráulico que, mezclado con agregados pétreos (árido grueso o grava más árido fino o arena) y agua, crea una mezcla uniforme, manejable y plástica capaz de fraguar y endurecer al reaccionar con el agua y adquiriendo por ello consistencia pétreo, el hormigón o concreto.

Varios siglos antes de Cristo los romanos descubrieron la “puzzolana”, material volcánico que extraían de Puzzuoli, cerca de Nápoles, Italia. Mezclada con cal y arena endurecía cuando se amasaba con agua. La puzzolana experimenta un fraguado hidráulico porque su transformación es causada por la acción del agua. Muchas veces se intentó imitar sin éxito hasta que, en 1824 el albañil inglés John Aspdin elaboró un polvo que, empastado con agua, adquiría dureza y coloración grisácea. Como se parecía a las piedras de Portland (Inglaterra), fué llamado Cemento Portland

Puzolanas

Se utiliza para definir materiales inorgánicos (Silíceos-aluminosos), ya sea naturales, o artificiales los cuales endurecen en agua al ser mezclados con hidróxido de calcio o con materiales que puedan liberarlo. los cuales por sí solos poseen poco o ningún valor cementante, pero cuando se han dividido finamente y están en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes

Las propiedades de las zeolitas características de estructura abierta otorga a la zeolita, una gran superficie específica, lo cual le confiere alto grado de actividad puzolànica

Cemento Puzolànico

El ecomaterial es un aglomerante hidráulico, producido por la mezcla íntima de un material conocido como puzolana y cal hidratada, finamente molidos. Su fraguado es algo más lento que el del cemento portland, pero tiene la ventaja de que va fijando lentamente la cal liberada en la hidratación del clínquer en un proceso que se prolonga durante mucho tiempo, por lo que el cemento va ganando, con la edad, en resistencia tanto mecánica como química, superando en ambas al portland.

Los aglomerantes cal-puzolana tienen su origen reconocido en las construcciones hechas por los romanos. Hoy en día se conservan aún las ruinas de los grandes edificios construidos con este material.

Este tipo de cemento, resiste suelos salinos, ideal para construcción de columnas, pisos, castillos, muros, losas, pavimentos, banquetas, muebles municipales (bancas, mesas, fuentes, escaleras), entre otros.

Especialmente diseñado para la construcción sobre suelos salinos, es el mejor para obras expuestas a ambientes químicamente agresivos.

Alta durabilidad en prefabricados para alcantarillados, como brocales para pozos de visita, coladeras pluviales, registros y tuberías para drenajes.

II.5.- Reseña de la Refinería Puerto la Cruz

El 1º de enero de 1976, nació Petróleos de Venezuela S.A, como la empresa encargada de sumir las funciones de planificación, coordinación y supervisión de la industria petrolera nacional bajo la tutela del ministerio de energía y minas, conforme a la reserva del Estado de la industria y el comercio de los Hidrocarburos (Ley Orgánica del 29.8.75), el 30 de agosto de 1975, una vez concluido el proceso de reversión de concesiones de hidrocarburos a las compañías extranjeras que operaban en el territorio venezolano.

Durante el primer año PDVSA comenzó sus acciones con 14 filiales (finalmente serían 3: Lagoven, Maraven y Corpoven) que absorbieron las actividades de las concesionarias que estaban en Venezuela; La empresa cuenta hoy en día con nuevas filiales a partir del año 1977, con el fin de mejorar el funcionamiento de la Corporación: PDVSA Exploración, producción y Mejoramiento, PDVSA Gas, PDVSA Refinación, Suministros y Comercio y PDVSA Servicios.

La Refinería Puerto La Cruz, pertenece actualmente a PDVSA, y está ubicada en la Costa Nororiental del país en la Ciudad de Puerto La Cruz en el Estado Anzoátegui (Véase Figuras 5 y 6). Está conformada por las Instalaciones de Puerto La Cruz, El Chaure y San Roque(a 40 Km de Anaco, en el Estado Anzoátegui), y posee una capacidad Nominal para procesar 1325 m³/h.

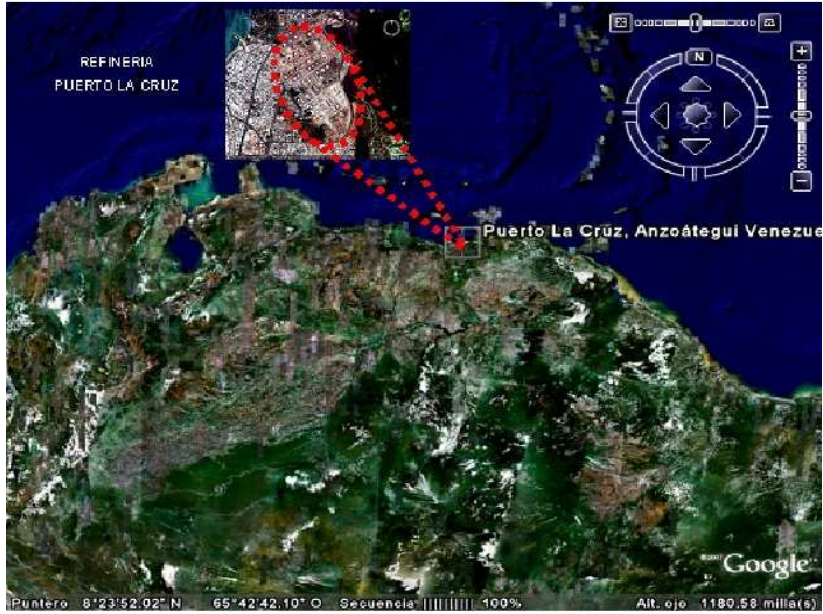


Figura 9: Ubicación de la Refinería Puerto la Cruz (Foto satelital origen Google Earth)



Figura 10: Foto satelital de la Refinería Puerto la Cruz (origen Google Earth)

RPLC comprende lo que en un principio fue la Venezuelan Gulf Company, cuyos accionistas fueron Mene Grande Oil Company; La Refinería de El Chaure, que en un pasado fuera propiedad de Sinclair Venezuelan Oil CO.

Las principales instalaciones para el manejo de crudo comenzaron su construcción en 1938, despachándose el primer tanquero a finales de 1939 con una capacidad de 80MB. En 1948, se amplió el muelle original para albergar un máximo de cuatro(4) buques medianos de la época y se elevó su capacidad de almacenaje a 30 tanques.

Para 1950 se comenzó la planificación de las Instalaciones de la RPLC como hoy la conocemos, cuando aún entonces Refinería Vengreff iniciaba sus operaciones con una Unidad de Destilación Atmosférica de 44 MBPD de capacidad y la entonces Sinclair Oil Company empezaba a operar en la refinería de El Chaure con una capacidad Nominal de 33 MBPD.

Con el Transcurrir del tiempo y la Nacionalización de la Industria petrolera la empresa pasa a ser operada por los venezolanos en su totalidad, parte de los cuales fueron subordinados de los extranjeros sirviéndole esto de escuela para manejar la Industria, y continuar con un período de aprendizaje que aun continua en las miras de perfeccionar mano de obra.

Para 1956 inicia operaciones para instalar la Planta de Craqueo Catalítico Fluidizado, la cual para 1961 fue instalada y puesta en funcionamiento con el fin de incrementar la productividad de la Refinería. Desde el año 1992 hasta nuestros días PDVSA ha venido

llevando a cabo un proceso de flexibilidad y actualización colocando nuevos equipos y reemplazando otros, con miras a lograr un mejor funcionamiento del complejo refinador.

En los últimos años la Visión Ambiental de la empresa que era de modo de tratamiento a final del proceso, está dando un vuelco hacia la generación de tecnologías más limpias basándose en la nueva política ambiental de PDVSA la que a su vez se basa en el modo preventivo.

Por su estratégica ubicación la RPLC, cumple tres roles principales:

- Suplir la Demanda del mercado interno de la Región Sur-oriental del país.
- Colocar los productos excedentes en el Mercado de Exportación.
- Manejar y distribuir la producción de crudos del Oriente del país hacia los mercados de exportación y otras filiales.

Las Instalaciones de RPLC están conformadas por las siguientes unidades:

Unidades de procesos:

- Unidades de Destilación Atmosférica:
 - DA-1
 - DA-2
 - DA-3
- Unida de Redestilación 051
- UFCC (Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado)

- Unidad de Tratamiento de Merox.
- Unidad de Alquilación.
- Unidades de Valorización de Corrientes (VALCOR)
- STEP (Sistema de Tratamiento de Efluentes de Proceso)
- Sistema de Almacenaje de Crudo y Productos.
- Servicios Industriales.
- Tratamiento y recuperación de Azufre.
- Instalaciones del terminal Marino.

Actualmente se encuentra en proyecto la construcción de unidades nuevas con capacidad para procesar crudo pesado (CONVERSIÓN PROFUNDA).

Descripción de Unidades

Unidad DA-1

Fue diseñada para procesar 44 MBD de crudo con una gravedad promedio de 30° API, sin embargo, debido a las mejoras realizadas a la unidad, se procesa actualmente 77 MBDO. Los crudos que conforman la dieta típica a la planta son: Mesa T-54 de 30° API y Merey de 19° API; este último hasta un 10% de volumen de la alimentación a la unidad. Los productos obtenidos son gas, gasolina, naftas, destilados (Kero/Jet y Diesel), gasóleo y Residual.

Unidad DA-2

Fué diseñada para procesar 90 MBD de crudo Merey con un rango de gravedades de 21,5-19,5 °API. En la Planta también se procesan los crudos: Mesa Monagas y Guafita, cada uno de 30°API (Carga: 30 MBD) y una mezcla Mesa-Merey denominada Leona de 22-24 °API (Carga: 45 MBD). Los productos de esta unidad se distribuyen como sigue: gasolina, gas, diesel y residual.

Unidad de Redestilación 0-51

La función de esta unidad es fraccionar las gasolinas provenientes del tope de las Unidades de Destilación Atmosférica DA-1 DA-2. Los productos de esta unidad son gasolina liviana (DPN) y la gasolina de fondo (RTB), con rendimientos aproximados de 45 % de volumen y 55 % de volumen, respectivamente..

Unidad DA-3

Está ubicada en la Refinería El Chaure a 5 Km de la ciudad de Puerto La Cruz. Su diseño original fue para procesar 40 MBD de crudo mediano y pesado entre 22 y 30 ° API. En el año 1968 se hicieron modificaciones para procesar crudo liviano y extraliviano (38-42) ° API, Actualmente procesa crudo Anaco Wax y/o Santa Bárbara de 36 y 42 °API, respectivamente, y se le incorpora residuo desparafinado de la Refinería San Roque. Además se procesan mezclas entre los crudos Wax-Santa Bàrbara con Mesa Troncal 54, dependiendo de las economías favorables.

Unidad de FCC (Craqueo Catalítico Fluidizado)

Esta unidad procesa actualmente una mezcla formada por gasóleo atmosférico proveniente de la unidad de destilación DA-1 y residual del crudo Anaco Wax y/o Santa Bárbara proveniente de la unidad de destilación atmosférica DA-3. Los productos principales de la unidad de craqueo catalítico son: gas seco, olefinas, gasolina, aceite catalítico liviano, aceite catalítico pesado y aceite decantado.

Unidad de Tratamiento Merox

Esta unidad procesa una carga promedio de 7.5 a 8.0 MBD de gasolina desbutanizada proveniente de la unidad FCC con una gravedad de 56-58 °API y un RVP 6.5 a 7.5 psi. La gasolina al salir de los procesos de esta unidad pasa al sistema de mezclas de gasolinas para la producción de gasolinas de motor y gasolina sin plomo.

Unidad de Alquilación

El proceso de Alquilación consiste en la combinación de las olefinas (compuestos de hidrocarburos con doble enlace) provenientes de la unidad de FCC con isobutano en presencia de un catalizador de HF para producir compuestos parafínicos altamente ramificados en un rango de 7 a 8 átomos de carbono.

Unidades de Tratamiento y recuperación de Azufre.

El sistema de tratamiento de gases ácidos, aguas agrias y recuperación de azufre de la refinería Puerto La Cruz está conformado por tres unidades que se indican a continuación:

- **Unidad de Amina (Sistema de Tratamiento de Gases) (STG):** está diseñada para remover el sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y porciones de sulfuro de carbonilo de los gases producidos en la planta de Desintegración Catalítica. La amina regenerada se envía de nuevo al sistema de absorción y gases ácidos a la Unidad Recuperadora de Azufre.

- **Unidad Despojadora de Aguas Agrias (DAA):** está diseñada para remover el amoníaco (NH_3) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), contenido en las aguas agrias resultantes del proceso de Desintegración Catalítica y de la Unidad Recolectora de Azufre. El agua que sale de la unidad se enfría y bombea al sistema de efluentes de la refinería para su tratamiento final antes de disponerlo al mar.

- **Unidad Recuperadora de Azufre:** esta planta transforma el H_2S en azufre elemental y agua, usando el Oxígeno del aire. El azufre producido en esta planta es líquido y se mantiene en ese estado para su manejo y despacho. Está diseñada para producir 21 Ton/día de Azufre con una recuperación total del 96%, aproximadamente.

Servicios Industriales Refinería Puerto La Cruz

Los servicios Industriales en el área de Puerto La Cruz y El Chaure están conformados por las siguientes unidades:

- Sistema de Agua Potable
- Sistema de Agua de Enfriamiento
- Sistema de Osmosis Inversa
- Sistema de Generación de Vapor
- Sistema de Aire Comprimido
- Sistema de generación Eléctrica
- Sistema de Tratamiento de Aguas Servidas
- Sistema de Tratamiento de Efluentes de procesos

Plantas de Hidroproceso

➤ **Unidad Hidrotratadora de Nafta (NHT)**

El Objetivo general de este proceso es “limpiar” una fracción de nafta de forma que sea adecuada como carga para la Unidad de Reformación CCR.

➤ **Sistema de Mechurrio**

Este sistema está diseñado para deshacerse de los hidrocarburos y del gas ácido durante el arranque, operación normal, emergencias y procesos fuera de especificación. El Mechurrio asegura una operación segura de las unidades de proceso.

➤ **Unidad de despojamiento de Aguas Agrias**

Esta unidad recibe todos los flujos de aguas agrias generados por:

- Unidad Hidrotratadora de Nafta
- Unidad de Hidrotratamiento de Diesel / VGO
- Unidad de Amina
- Unidad de Recuperación de Azufre

El sulfuro de hidrógeno y el amoníaco con despojados de las aguas agrias a niveles residuales bajos y enviadas a la Unidad de Recuperación de Azufre.

Otras Unidades

- Unidad de Recuperación de Azufre.
- Unidad de Recuperación de Condensado
- Sistema de Gas Combustible
- Unidad de reformación CCR
- Unidad de Hidrotratamiento de Diesel
- Unidad de Amina

- Unidad de Separación de Nafta
- Sistema de Agua de Enfriamiento
- Sistema de Gas Inerte.

Adscrita a RPLC , se encuentra La Refinería San Roque la cual está ubicada en las cercanías de Anaco y entre las poblaciones de Santa Ana y Aragua de Barcelona, está fue diseñada para procesar crudos parafínicos livianos para la manufactura de parafina para uso industrial, además de obtener a través de este procesos productos aptos para el uso como combustible. [6]

II.6.- Proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

El craqueo es un proceso químico por el cual un compuesto orgánico se descompone o fracciona en compuestos más simples, bien sea mediante la aplicación de calor o presión. Las reacciones implicadas en el craqueo, son muy complejas; grandes moléculas se descomponen en fragmentos, que pueden sufrir cambios posteriores de forma espontánea o combinarse con otros fragmentos.

En condiciones normales, los productos principales obtenidos al fraccionar aceites de hidrocarburos son otros hidrocarburos de menor masa molecular, en su mayoría insaturados. Normalmente, los hidrocarburos son gaseosos a la temperatura de craqueo, pero si se calientan hidrocarburos más pesados a alta presión, el craqueo tiene lugar en fase líquida o condensada.

II.6.1. Bases Fundamentales del Proceso. (Referenciado de [5] y [7])

El Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), es diseñado para convertir hidrocarburos de alto peso molecular (gasóleos) en gases olefínicos, gasolina de alto octanaje y combustible diesel. Esto se logra por craqueo (rotura de enlaces entre átomos) de la carga, en fase de vapor en presencia de un catalizador sólido de tipo ácido, finamente pulverizado y en un medio fluidizado a temperaturas y presiones previamente establecidas.

El proceso se lleva a cabo en un convertidor, que consta de cuatro unidades básicas:

- Reactor
- Desgasificador
- Despojador
- Regenerador

Una de las características principales del craqueo catalítico, es su selectividad, propiedad que permite optimizar el rendimiento de los distintos productos (gases olefínicos, gasolina y aceites catalíticos), según el tipo de catalizador empleado y las condiciones de operación prefijadas.

Se llaman catalizadores a ciertas sustancias capaces de producir cambios en la velocidad de una reacción química, permaneciendo ellos sin alteración.

Teóricamente, el catalizador no se debe consumir en la reacción, pero por varias razones se producen pérdidas mecánicas y de desactivación del mismo.

Los catalizadores de craqueo catalítico desempeñan dos papeles importantes en el proceso de FCC:

1. Su aptitud para transferir protones, fuente principal de la acidez necesaria para iniciar las reacciones de : Ruptura de enlace C-C, transferencia de hidrógeno, deshidrogenación, Isomerización y polimerización, entre las más representativas.

2. Transportar el calor necesario para la reacción endotérmica de craqueo, desde la zona de regeneración a la zona de reacción.

Las reacciones de craqueo promovidas por el catalizador comienzan inmediatamente al contacto de la carga con las partículas calientes del catalizador en el ducto del reactor llamado "tubo Elevador", produciendo vapores de hidrocarburos y coque residual.

La fluidización en el reactor, se consigue con las velocidades que imprime la carga de alimentación, y con vapor inyectado en distintos puntos. La base de este fenómeno es la capacidad de las partículas sólidas de catalizador de comportarse como un flujo líquido cuando son aireados. Cuando un gas pasa por un lecho de catalizador a baja velocidad sin mover las partículas, produce un lecho fijo. Si se incrementa la velocidad, llega un momento en el cual las partículas de catalizador empiezan a levantarse por igualarse la caída de presión con el peso del lecho de catalizador y el lecho se expande en volumen. Al seguir incrementando la velocidad de las partículas de catalizador no se tocan más unas con otras, flotando en el gas y empiezan a formarse burbujas de gas. Este es el estado de lecho denso fluidizado y empieza a velocidades de 0.1 Pie/seg. Si se sigue incrementando la velocidad del gas, se forman burbujas grandes que arrastran el catalizador produciéndose una fase diluida con transporte neumático de los sólidos. La siguiente figura ilustra lo explicado.

En el proceso se utilizan los lechos fluidizados de distintas densidades para circular el catalizador. En la figura 13 se presenta la base de este Sistema, equivalente a los

vasos comunicantes. Al establecer dos sistemas de sólidos fluidizados de diferentes densidades, se forma un flujo de sólido del sistema de mayor densidad al sistema de menor densidad, permitiendo el control del flujo con la caída de presión sobre una válvula.



Figura 12 FLUIDIZACIÓN DE LECHOS FIJOS. (FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA)

En las plantas de FCC se utilizan los flujos de diferentes densidades en los tubos bajantes y riser.

En la parte superior de los lechos (despojador/regenerador) se consigue siempre una fase diluida de fluidización, que contiene arrastre de partículas finas de catalizador. No obstante, se requiere partículas finas de catalizador para producir burbujas pequeñas en las cuales hay mejor transferencia de masa.

En el proceso se utiliza catalizador con partículas finas y el arrastre se recupera por medio de sistemas de ciclones, permitiéndose cierta pérdida de catalizador.

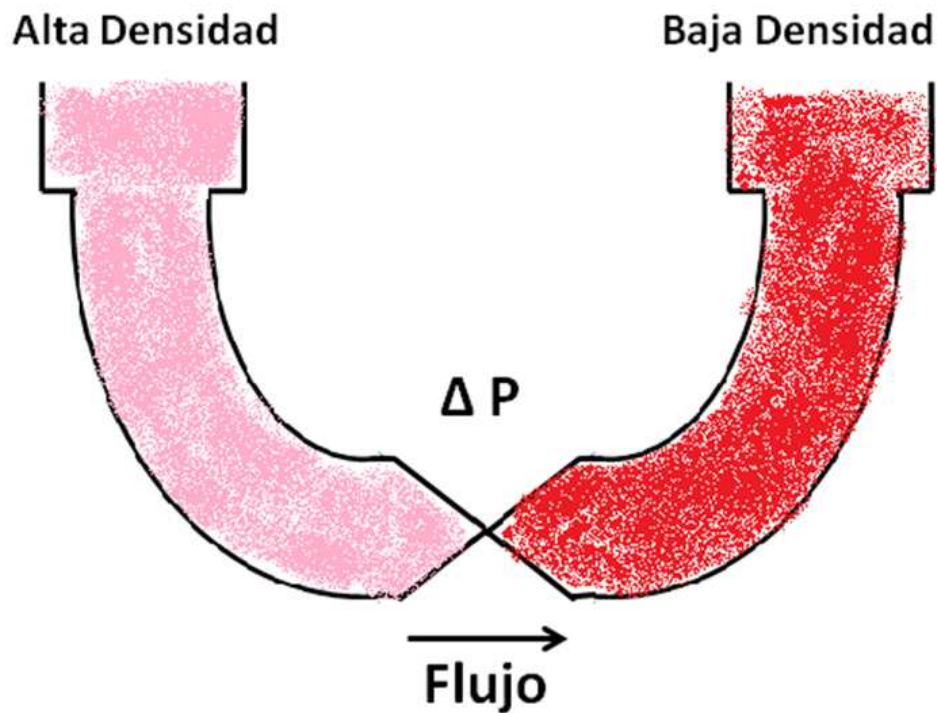


Figura13: FLUJO DE SÓLIDOS EN SISTEMAS FLUIDIZADOS. (FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA)

Las reacciones de craqueo conducen a la formación de coque, principalmente por polimerización y condensación de aromáticos, el que junto con algo de hidrocarburos

arrastrados se deposita sobre la superficie del catalizador, siendo este un factor de desactivación temporal.

La cantidad de coque producido es función de la característica de la carga, contenidos de metales acumulados en el catalizador, severidad del craqueo, actividad del catalizador y tiempo de contacto entre la carga y catalizador.

Se han dispuesto ciclones a la salida del tubo elevador de reacción con el objeto de separar rápidamente el catalizador de los vapores de hidrocarburos para evitar reacciones indeseables, especialmente el recraqueo de la gasolina, que de otra manera pudiera ocurrir en la zona de fase diluida del Desgasificador como se muestra en la Figura 14.

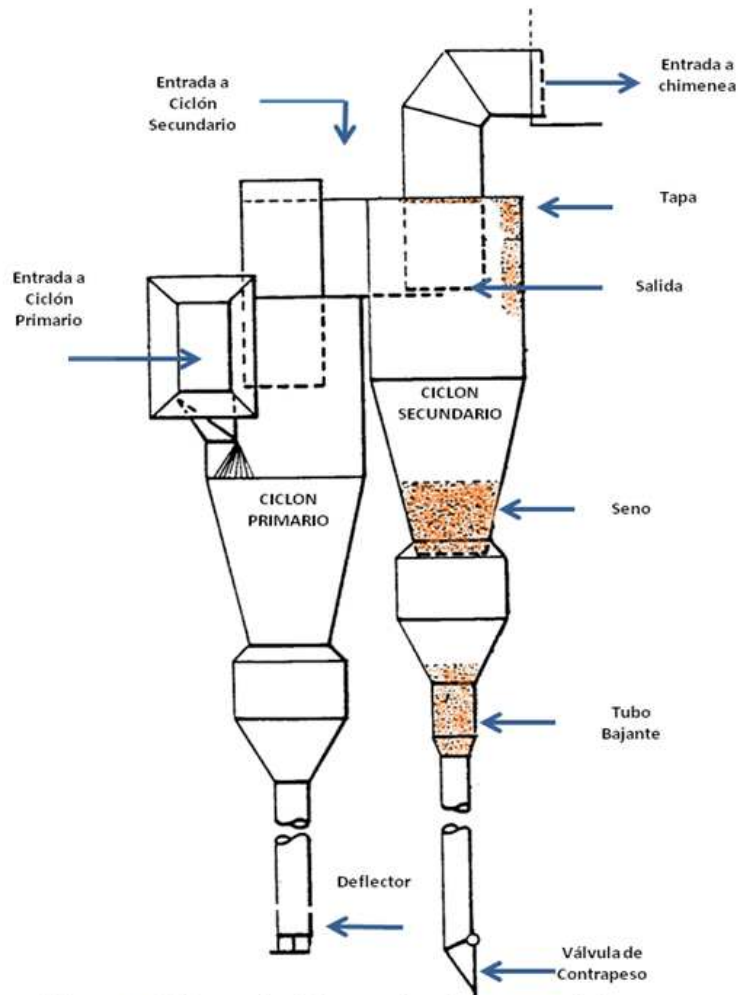


Figura 14 : Sistema de ciclones primarios y secundarios.

(FUENTE: ELABORACIÓN PROPIA)

Durante la reacción de craqueo se adhieren al catalizador hidrocarburos valiosos. Para evitar el arrastre de estos al regenerador son removidos por la acción del vapor de despojamiento en el despojador del desgasificador.

Los hidrocarburos productos de la reacción, inertes y vapor de dispersión procedente de los ciclones de salida del tubo elevador, junto con vapores del despojador salen del

desgasificador a través de los ciclones de salida donde precipitarán los sólidos de catalizador en suspensión y luego la mezcla de vapores fluyen a través de la línea de transferencia hacia el Fraccionador como lo señala la figura 14.

La reacción de craqueo es acompañada por deposición de coque sobre el catalizador, el cual si no es removido, desactiva al catalizador por bloqueo de los puntos ácidos. Por ello el catalizador es regenerado frecuentemente quemándose el coque con aire en el regenerador.

Las reacciones de craqueo son endotérmicas, y parte del calor necesario se obtiene de la reacción exotérmica de regeneración del catalizador, por combustión controlada del coque en el regenerador, hasta donde es arrastrado por aire portador desde el despojador.

En el sistema reactor-regenerador, se establecerá entonces un “Balance térmico”. Este balance implica un equilibrio entre el calor total aportado y el consumido. El calor aportado se compone del calor sensible transportado por el catalizador que viene del regenerador y el calor con que llega la carga. El calor consumido, es el calor necesario para terminar de vaporizar la carga y permitir la reacción.

Cualquier aumento de calor, requerido por el reactor para mantener su temperatura, producirá un aumento del flujo de catalizador del regenerador al reactor, regulado por un controlador de temperatura, que actúa sobre la válvula deslizante de traspaso de catalizador del regenerador al reactor.

La temperatura del regenerador afectará también el flujo de catalizador caliente al reactor. Aumentos en la temperatura del regenerador disminuirá el flujo de catalizador y viceversa.

Si el quemado de coque produce más calor que el requerido por el reactor, la temperatura del regenerador subirá, en caso contrario disminuirá.

Cuando el coque quemado en el regenerador balancea el coque producido en el reactor, el porcentaje en peso del carbón en el catalizador regenerado llega a ser constante, estableciendo un “balance de carbón”.

Existe entonces una evidente relación entre el balance térmico y de carbón. Cuando la conversión satisface conjuntamente los balances térmicos y de carbón, las temperaturas del regenerador y reactor se estabilizan.

El grado de conversión de la carga en el reactor, la extensión de la reacción, la distribución de los productos craqueados y la producción de gas y coque están influenciados por varios factores conocidos como variables del proceso o variables de operación.

Fraccionamiento

El proceso de fraccionamiento consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos resultantes de la reacción de craqueo, de amplio rango de ebullición, en varios productos que contienen hidrocarburos de rango de ebullición más estrecho, y agrupados gradualmente de menor a mayor, desde el tope al fondo de la torre fraccionadora.

Su fundamento básico es el siguiente: Al ebullición una solución de dos o más componentes, los vapores desprendidos se enriquecen en el componente más liviano, y por lo tanto el líquido se enriquece en el componente más pesado.

En este principio descansa la operación del fraccionador de craqueo, que salvo las características propias que lo adecuan a los productos que debe separar, no difiere fundamentalmente de otros fraccionadores.

Los vapores de hidrocarburos craqueados que vienen del reactor, suben por una sección de baffles en contra corriente con un reflujo de slurry y reflujo interno de la torre, con el objeto de detener y arrastrar hacia el fondo, las partículas de catalizador y mantener el gradiente de temperatura en los diferentes estratos de la misma.

En la sección inferior de la torre, bajo fondo y conectado con ésta se encuentra el decantador, que teóricamente podría estar separado de la torre misma, pero se construyó en ese lugar para aprovechar la estructura de la torre. El objeto del decantador es separar por decantación el catalizador arrastrado desde el desgasificador y que se acumula en el producto de fondo. El catalizador separado y mezclado con aceite pesado (dilución), se devuelve al reactor como reciclo de slurry.

Desde la sección de baffles de la torre y hacía arriba en los platos de burbujeo, los vapores se van enfriando gradualmente al contacto con el líquido que desciende, efectuándose una condensación continua a través de toda la torre, de modo que sólo los hidrocarburos más livianos, o de más bajo punto de ebullición permanecerán en estado de vapor, saliendo por el tope de la torre.

Para controlar las condiciones de temperatura, dentro de la torre, y por lo tanto la condensación de los hidrocarburos, se le inyectan a la misma, reflujo de tope y laterales.

Estos reflujos aseguran un flujo ascendente estable e hidrocarburos líquidos a través de la torre, permitiendo así una separación controlada de las distintas fracciones de hidrocarburos.

Sistema Recuperación de Gas

La recuperación de gases livianos consiste en un Sistema de Compresión, Absorción, Despojamiento y Fraccionamiento, cuyo objeto es retener las fracciones de gas, producto de la conversión, más pesados que el etano (C₂+).

ABSORCION: Es una operación en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto en contracorriente, con un líquido con el propósito de retener uno o más componentes valiosos de la mezcla de gas solubilizándolos en el líquido. Tal operación envuelve una transferencia de una sustancia desde la corriente de gas a la de líquido.

Cuando la transferencia de materia ocurre en dirección opuesta es decir de líquido al gas, la operación es llamada desorción o despojamiento. En la absorción, la corriente de gas a medida que asciende, se empobrece en el componente soluble, y consecuentemente, la fase líquida se enriquece en la misma cantidad a medida que desciende.

La transferencia unidireccional de materia, desde el gas a la corriente líquida, produce efectos térmicos que deben ser considerados. Ella incluye un cambio de fase, y al calor de vaporización o condensación deben agregarse pequeñas cantidades de calor de solución.

En la absorción, gran parte del calor liberado cuando el componente gaseoso condensa en la fase líquida, aparece como calor sensible en el líquido, ya que solo una pequeña

parte de él es vaporizado, utilizando el calor liberado por el gas como calor de vaporización.

Por esta razón la temperatura de la fase líquida crece a través de la columna. El grado de absorción está influenciado por tres variables principales. Ellas son la temperatura, la presión y la cantidad de aceite pobre de absorción que se alimenta a la torre. Se obtiene una mejor absorción con baja temperatura, alta presión y alto flujo de aceite pobre.

En el sistema de recuperación el gas del acumulador de tope del fraccionador se comprime para retener las fracciones deseadas por absorción (C3) y más pesados, purificándoles de las no deseadas (Etano y más livianos y H₂S), mediante el despojamiento.

Para asegurar una absorción máxima (mínimo un 90% en volumen del propano y más pesados presentes en el gas de proceso que entra al sistema), ésta se realiza en dos etapas.

La primera etapa, el absorbedor primario utiliza gasolina no estabilizada, del tambor de reflujo del fraccionador principal, como aceite pobre, y la segunda etapa, el absorbedor secundario usa diesel catalítico liviano.

Los gases que salen del absorbedor primario, entran al absorbedor secundario con el objeto de completar la absorción de C3 y más pesado dejando libre el C2 y más livianos que salen finalmente por el tope.

El aceite rico que sale por el fondo del absorbedor primario, es sometido a despojamiento para eliminar los etanos y más livianos, y luego se fracciona en una torre

desbutanizadora, que separa la gasolina estabilizada como producto de fondo, y gases olefínicos como producto de tope.

La torre desbutanizadora obedece a todos los principios de fraccionamiento detallados anteriormente. El aceite rico del fondo del absorbedor secundario vuelve al fraccionador principal como reflujo y los gases de tope de este absorbedor van al sistema de gas de refinería.

II.6.2. Fundamentos teóricos de las reacciones de craqueo

Los componentes químicos de los gasóleos y residuales (cargas a unidades catalíticas) son en su mayoría hidrocarburos, sustancias formadas por átomos de carbono e hidrogeno enlazados entre ellos, requiriéndose energía para poder separarlos. Todas las reacciones de craqueo implican romper enlaces entre átomos, con ayuda de energía térmica en el caso del craqueo térmico y con ayuda de energía térmica más catalizador en el caso del craqueo catalítico.

Cuando el gasóleo se pone en contacto a 1,200°F (65 0°C a 760°C) con el catalizador de la FCC a 1,400°F ocurre una serie de complejas reacciones químicas. La distribución de productos depende de muchos factores, incluyendo la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos del catalizador. Aunque el craqueo de FCC es catalítico, las reacciones de craqueo térmico también ocurren. El craqueo térmico es causado por factores como por ejemplo la mezcla no ideal en la canalización vertical y separación pobre de productos craqueados.

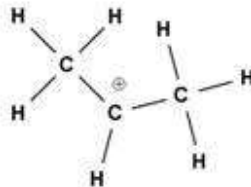
El mecanismo de reacción de craqueo catalítico no se conoce detalladamente, y el problema fundamental para determinar su naturaleza radica en la dificultad de describir

y probar las precisas características acidificadoras de los enlaces de sílice y aluminio que tienen los catalizadores.

Sin embargo el uso de zeolitas (silicatos cristalinos de alúmina o tamices moleculares), en los actuales catalizadores de craqueo ha mejorado los métodos de investigación, y ahora es posible usar la cristalografía y otros sistemas, para determinar la naturaleza de los enlaces químicos.

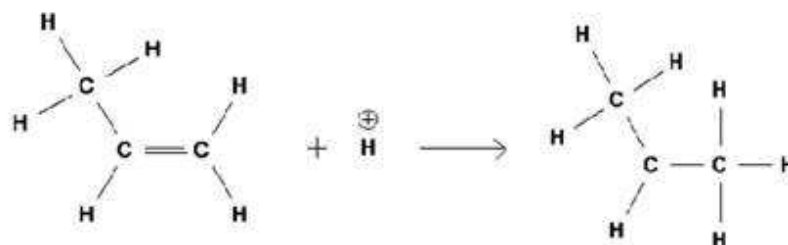
La teoría sobre las reacciones de craqueo catalítico, está basada en la acción de los iones carbonios o carbocationes (teoría iónica). Los iones carbonio, son compuestos intermedios transitorios, que contienen un átomo de carbono cargado positivamente por deficiencia de electrones.

Ejemplo:

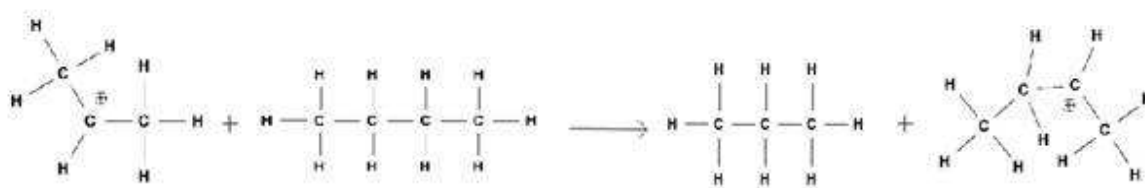


Su formación ocurre en un medio ácido, tal como, ácido sulfúrico o ácidos sólidos como los catalizadores de craqueo, y es posible explicarla a través de distintos mecanismos de los cuales los básicos son:

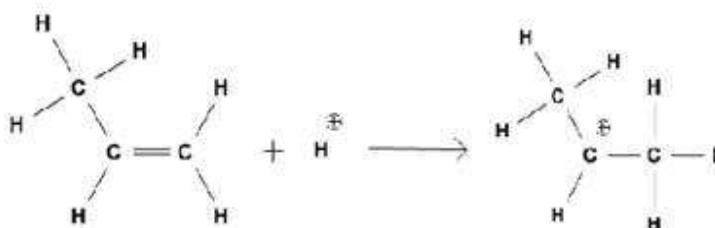
Por adición de un protón (H^+), desde los sitios ácidos del catalizador, a una olefina o a un aromático.



Por remoción de un ION HIDRIDO (H⁻) de un hidrocarburo saturado, debido a la acción de un protón u otro ION CARBONIO. Estas reacciones, que conducen a compuestos intermedios, la velocidad de reacción crece cuando aumenta la estabilidad del ion carbonio, y la estabilidad de éste crece a medida que el ION se ramifica más en su centro positivo. Siendo más estable el ION CARBONIO terciario, y el secundario a su vez más estable que el primario.



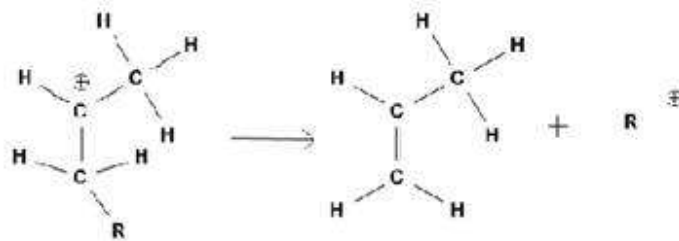
Al adicionarse el protón (H) a una olefina lo hace dando origen en primer lugar, al ION CARBONIO más estable posible, uniéndose en el doble enlace con aquel átomo de carbono con mayor número de átomos de hidrógeno.



Propiedades de los Iones Carbonio

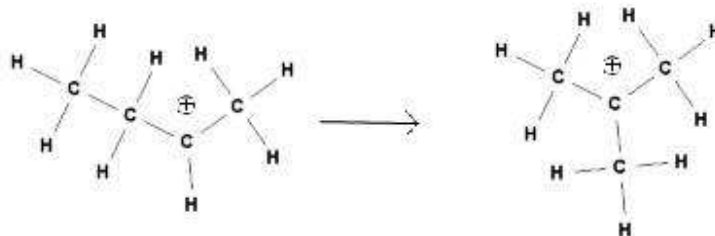
- a) Son reactivos y de corta vida.
- b) Pueden retirar iones hidridos (H^-) desde un hidrocarburo saturado.
- c) Pueden entregar un ion protón (H^+) a una olefina o a un aromático.
- d) Su estabilidad disminuye de ion terciario al primario.
- e) Los carbonios de alto peso molecular se craquean hasta parafinas y olefinas livianas, y la ruptura se produce siempre en el carbono β con respecto al C^+ .

Ruptura de enlace

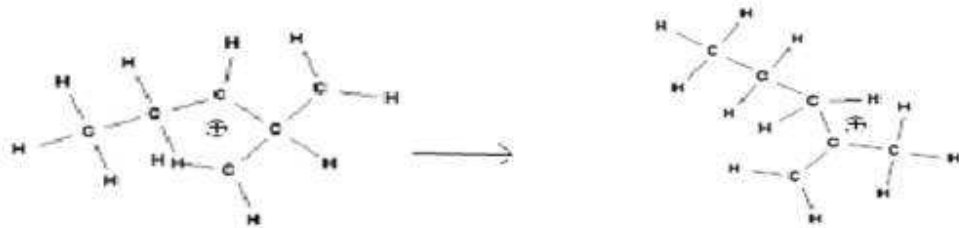
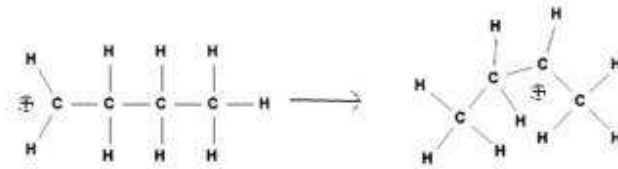


Donde R, es un radical alquilo de tipo $CH_2-CH_2-CH_3$

- f) Los iones carbonio de bajo peso molecular, tienen marcada tendencia a isomerizarse.



- g) Los carbonios primarios se isomerizan rápidamente a secundarios (son más estables) y estos a terciarios siempre que sea posible.



h) De acuerdo al principio de ruptura en el carbono un carbonio secundario, forma una olefina de por lo menos 4 átomos de carbono.

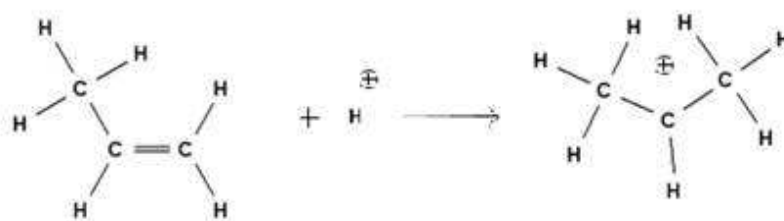
i) Los carbonos parafínicos, de bajo peso molecular dan al craquearse una olefina y un protón.

Estas propiedades explican algunas características del craqueo catalítico. El mecanismo de isomerización del ion carbonio primario a secundario o terciario, y el principio de ruptura en el carbono explican que el craqueo no pueda continuar hasta hidrocarburos de menos de 3 o 4 átomos de carbono. Esta es la razón de los pequeños rendimientos de metanos y etanos, y de los altos rendimientos de olefinas C₃, C₄, y gasolinas.

La temperatura de los iones carbonio, de bajo peso molecular a isomerizarse en estructuras terciarias más estables, explica que resulten parafinas ramificadas en los productos aún cuando la alimentación no las contenga. La relación entre producción de isobutanos y butano normal es aproximadamente igual a 2.

Mecanismo simplificado de las reacciones:

Basado en los principios anteriormente anunciados, se puede decir que el craqueo catalítico posiblemente, empieza a partir de las olefinas que vienen en la carga o de olefinas producidas por craqueo térmico.



A partir de los iones carbonio formados, se suceden las reacciones en cadena. La reacción con parafinas de alto peso molecular, y con naftenos dan lugar a la formación de iones carbonio de mayor peso molecular.



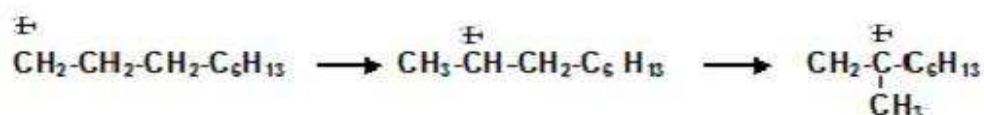
m-Hexadecano Ion Carbonio Ion Carbonio secundario propano

El carbonio secundario formado se rompe (craquea), produciendo una olefina y un ion carbonio primario.



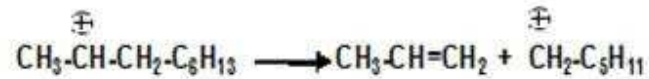
Hepteno Ion carbonio primario

El carbonio primario se isomeriza a secundario y/o terciario por ser más estables.

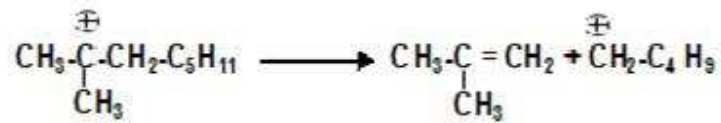


Ion Carbonio 1rio Ion Carbonio 2rio Ion Carbonio 3rio

Estos iones carbonio se craquean repitiendo el ciclo



Propileno Ion Carbonio Primario



Isobutileno Ion Carbonio Primario

Los distintos hidrocarburos, parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos, sufren reacciones diferentes, pero con mecanismos similares al descrito.

Una comprensión clara de los diversos mecanismos implicados es beneficiosa para por ejemplo seleccionar el catalizador "correcto" para una operación dada y para localizar averías existentes en la unidad.

Se muestra en el siguiente cuadro un resumen de las reacciones más importantes que ocurren en FCC:

Tabla 1. Reacciones Importantes que ocurren en FCC[5]

1. Craqueo.		
Parafinas craqueadas a olefinas y parafinas más pequeñas.	$C_{10} H_{22} \longrightarrow$	$C_4 H_{10} + C_6 H_{12}$
Olefinas a parafinas más pequeñas.	$C_9 H_{18} \longrightarrow$	$C_4 H_8 + C_5 H_{10}$
Ruptura de la cadena lateral aromática.	$ArC_{10} H_{21} \longrightarrow$	$ArC_5 H_9 + C_5 H_{12}$
Los naftenos se craquean a olefinas y a anillos más pequeños.	$Ciclo - C_{10} H_{20} \longrightarrow$	$C_6 H_{12} + C_4 H_8$
2. Isomerización		
Cambio de enlace en olefinas.	$l - C_4 H_8 \longrightarrow$	$trans - 2 - C_4 H_8$
Olefinas normales a la ISO-olefinas.	$n - C_5 H_{10} \longrightarrow$	$iso - 2 - C_5 H_{10}$
Parafinas normales a la ISO-Parafinas.	$n - C_4 H_{10} \longrightarrow$	$iso - 2 - C_4 H_{10}$
Ciclo hexano a ciclo pentano.		$C_6 H_{12} + C_5 H_9 CH_3$
3. Transferencia de Hidrogeno.	Naftenos + Olefinas	Aromática + Parafinas
Ciclo aromatización.	$C_6 H_{12} + 3 C_5 H_{10} \longrightarrow$	$C_6 H_6 + 3 C_5 H_{12}$
4. La trans-alkilación y transferencia de grupos alquilos.	$C_6 H_4 (CH_3)_2 + C_6 H_6 \longrightarrow$	$2 C_6 H_5 CH_3$
5. ciclización de olefinas a naftenos.	$C_7 H_{14} \longrightarrow$	$CH_3 - ciclo - C_6 H_{11}$
6. Deshidrogenización.	$n - C_8 H_{18} \longrightarrow$	$C_8 H_{16} + H_2$
7. Desalkilación.	$iso - C_3 H_7 - C_6 H_5 \longrightarrow$	$C_6 H_6 + C_3 H_6$
8. Condensación.	$Ar - CH = CH_2 + R_1 CH = CH - R_2 \longrightarrow$	$Ar - Ar + 2H$

Variables de Operación del Craqueo Catalítico

El Craqueo Catalítico tipo fluido, es un proceso complejo debido a la interdependencia de las variables. Por ejemplo, el coque se forma en el reactor por reacciones químicas, no obstante la cantidad de coque formado es función de la temperatura y presión del Reactor, que dependen del coque quemado en el regenerador y la circulación de catalizador.

Como resultado de esta interdependencia, un cambio en una de las variables genera modificaciones en otras para mantener el equilibrio.

La interdependencia entre las variables es el resultado de la base operacional del proceso que es el de mantener tres balances: Balance de calor, de presión y balance de coque.

Las variables operacionales del craqueo catalítico fluido (FCC), se pueden clasificar en dos grupos función de la posibilidad de ser controlados a saber: variables independientes y variables dependientes.

Variables independientes:

Son variables que pueden ser cambiadas de acuerdo a las condiciones de operación deseadas, y se controlan directamente (normalmente a través de un controlador)

- a. *Régimen de carga fresca*: es la cantidad de carga a la planta sin reciclos expresada en MBD.

- b. *Régimen de recirculación o reciclo*: es la cantidad de productos craqueado catalíticamente que son reprocesados en el reactor. Normalmente se recicla diesel catalítico, pesado y slurry, no obstante la recirculación no es recomendada para mantener capacidad de procesamiento de carga fresca.
- c. *Temperatura de precalentamiento*: es la temperatura de la carga incluyendo el reciclo antes de entrar al reactor.
- d. *Temperatura de Reacción*: es la temperatura de la mezcla hidrocarburos/catalizador deseada en el reactor.
- e. *Presión del Reactor*: es la presión de operación del Reactor.
- f. *Actividad del catalizador*: es la habilidad del catalizador para convertir una carga dada en determinados productos, bajo condiciones de operación prefijadas. La prueba más usual es el ensayo de microactividad.

Variables Dependientes:

Son las que no cambian directamente, sino que varían como consecuencia de un cambio de una variable independiente.

- a. *Rata de recirculación de catalizador*: es la cantidad de catalizador en Ton/ min, que circula entre el reactor y regenerador.

- b. *Relación Catalizador/Aceite*: es la relación en peso entre la rata de circulación de catalizador y la carga total (incluyendo reciclo).

- c. *Temperatura del Regenerador*: es la temperatura que alcanza el catalizador en el regenerador durante la quema de coque.

- d. *Aire de Combustión*: Es la cantidad de aire utilizado para la quema del coque.

- e. *Conversión*: Es el porcentaje en peso o volumétrico de carga fresca convertida en gases, fracción C₃/C₄ gasolina con punto final 430 °F y coque obtenido durante el proceso. La conversión se calcula sustrayendo de 100 el porcentaje sobre carga fresca de los productos más pesados que la gasolina.

Efectos de las Variables Operacionales

El Objetivo del proceso en el craqueo catalítico es convertir la carga en productos. Al mismo tiempo los productos no son iguales en cuanto al valor económico, por lo que hay que “maximizar” el rendimiento de los más valiosos. Por ello en la operación de las plantas FCC, se trata de alcanzar la máxima conversión a la cual se obtiene el más alto rendimiento de los productos deseados. Este objetivo se logra con una carga dada optimizando las variables de proceso (operando a su valor de estas variables que cumplen con los tres balances).

El efecto de las variables independientes de operación sobre las dependientes, se han evaluado en experiencias obtenidas en laboratorio y a escala comercial, estudiando los resultados de las variaciones de una de las variables independientes y manteniendo constante las otras.

Temperatura de Reactor:

En general la temperatura de reacción es una de las más importantes variables de operación en el proceso FCC, ya que tiene gran influencia, tanto en la severidad del craqueo como en el rendimiento relativo de los productos craqueados.

Las reacciones ocurren más rápidas al aumentar la temperatura, pero algunas lo hacen más que otros.

La saturación de olefinas se ve retardada, por la temperatura, pero algunas lo hacen más que otros.

La saturación de olefinas se ve retardada, por la temperatura y a conversión constante se observa que se obtienen productos más ricos en olefinas a altas temperaturas.

El menor rendimiento relativo de gasolina en estas condiciones, es probablemente asociado con la reducción con en la saturación de olefina.

Ya que, pocas gasolinas olefínicos se saturan para formar componentes más estables, muchas de las olefinas reactivas se craquean a gases livianos a altas temperaturas. Al aumentar la temperatura del reactor, manteniendo constante el

régimen de carga fresca (incluyendo reciclos). Y en el precalentamiento se ha observado que:

- Aumenta la relación Catalizador/ Aceite
- Aumenta la conversión
- Aumenta rendimiento gasolina y mayor octanaje.
- Aumenta rendimiento olefinas.
- Aumenta producción de coque.
- Aumenta temperatura de Regenerador.

Temperatura de Precalentamiento

Al aumentar el precalentamiento de la carga reduce el calor resultante de la combustión de coque requerido por la reacción de craqueo, observándose los siguientes cambios:

- -La rata de circulación de catalizador y la relación Catalizador/Aceite disminuyen a temperatura constante del Reactor.
- La severidad del craqueo ocasionada por la baja relación catalizador/Aceite, como también la conversión y producción de coque.
- -Aumenta el tiempo de residencia del catalizador en el despojador, mejorando el despojamiento con mayor recuperación de líquido en el proceso.

Actividad del Catalizador

La actividad del catalizador, es una variable independiente que se rige por el tipo de catalizador usado, y la cantidad de catalizador nuevo que se carga diariamente al convertidor.

Los efectos de la alta actividad del catalizador son:

- Alta conversión
- Alto rendimiento de gasolina
- Baja producción de gas
- Baja producción de coque

Balance de Calor/Presión y Coque

La complejidad del proceso FCC reside en la interacción de las variables operacionales a través de tres balances; el calor producido en el Regenerador debe ser transportado y absorbido en el reactor (balance de calor). La presión en el Desgasificador, Regenerador debe permitir la circulación de catalizador (Balance de presión), y el coque producto de la reacción debe ser quemado en el Regenerador (balance de Coque).

Balance de Calor

Todos los procesos en el equilibrio son operados en balance de calor. No obstante en el proceso FCC la operación balance de calor, significa, mantener la igualdad entre la cantidad de calor producida en el Regenerador, transportada por el catalizador y absorbida en el tubo elevador de reacción y desgasificador. También, hay pérdida de calor por las paredes de los envases.

En la figura siguiente se presenta el esquema del balance de calor de la UFCC. La ecuación del flujo de calor de este balance es:

$$Q_{\text{Regnerador}} = Q_{\text{Catalizador}} = Q_{\text{Reacción}}$$

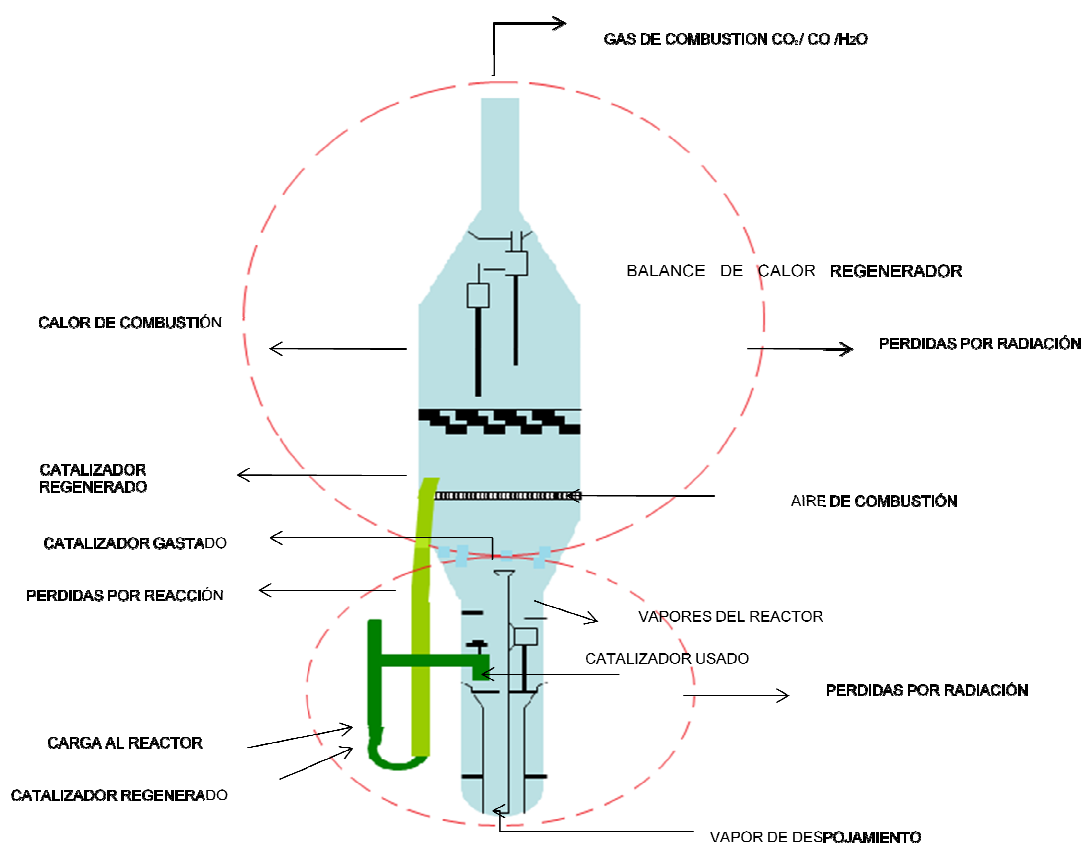


Figura 15 : Balance de calor Reactor/Regenerador.

En función de la data disponible en la consola de la planta se pueden realizar varios cálculos con esta ecuación.

Definiendo cada término de esta ecuación brevemente se tiene:

Calor producido en el Regenerador (QRegenerador)

Es formado por el calor de combustión menos el calor sensible absorbido por el y el coque depositado en el catalizador menos las pérdidas.

$$Q_{\text{Regenerador}} = Q_{\text{comb.}} = (Q_{\text{Aire}} + Q_{\text{Coque}} + Q_{\text{pérdida}})$$

El calor de combustión del coque depende de la combustión del coque (contenido de y de la relación CO_2/CO en los gases de combustión (combustión total o parcial).

El calor absorbido por el aire depende de la temperatura de los gases de combustión y temperatura del ambiente. Las pérdidas de calor son función del diseño de la unidad.

Calor transportado por el catalizador (QCatalizador)

Representa el calor sensible que pierde el catalizador en el circuito completo del regenerador a tubo elevador de reacción- desgasificador-Regenerador.

Calor usado en el tubo elevador de reacción/ Desgasificador (Qu)

Es el calor sensible absorbido por los flujos externos (carga fresca + vapor + reciclo) más el calor de vaporización y craqueo de la carga a la temperatura del reactor menos las pérdidas.

Balance de Presión

El proceso de craqueo catalítico consiste de recipientes, que se comunican entre ellos (Desgasificador/Despojador-Regenerador). Las presiones de operación de estos recipientes deben ser balanceados para mantener el equilibrio que debe existir entre los mismos, para garantizar la circulación de catalizador.

El flujo de catalizador se debe al diferencial de presión que debe existir entre los dos recipientes. Este diferencial debe mantener la circulación de catalizador, no solamente para lograr la secuencia requerida por el proceso, sino que al mismo tiempo se logra la separación del sistema con hidrocarburos (Desgasificador/Despojador) del Sistema de Aire (Regenerador) evitando posibles mezclas explosivas.

El balance de presión es determinado por los siguientes parámetros:

- Presión de succión del compresor de gas que determina a través de la fraccionadora la presión del reactor.
- Presión de descarga del soplador de aire que determina la presión de operación del Regenerador.
- Posición absoluta y relativa de los recipientes.

El balance de presión en la unidad es la caída de presión sobre las válvulas deslizadores (de compuertas) y la válvula de tapón.

La planta FCC en condiciones normales de operación tiene siempre disponibles una caída de presión sobre las válvulas. Manteniendo las siguientes condiciones en la planta:

- Tubo bajante lleno (sellado) con catalizador.
- Tubos elevadores, riser libre.
- Presión correcta en los recipientes.
- La circulación de catalizador sin restricciones físicas.
- Fluidización correcta del catalizador.

Balance de Coque

Durante la reacción en el proceso FCC se forma el coque que es un compuesto orgánico polinuclear con alta relación formado en el reactor, el catalizador llega desactivado al reactor, cambiando totalmente el patrón de productos y aparece el fenómeno de “bola de nieve”, necesiéndose tomar medidas extraordinarias (baja carga, inyectar agua/vapor al Riser entre otras) para quemar el coque y reactivar el catalizador. Mantener el balance de coque significa quemar en el Regenerador el coque formado, producto de la reacción el cual representa la diferencia de coque entre el catalizador regenerado y el gastado mantenido en el inventario de catalizador.

Efectos de la calidad de la carga sobre el craqueo catalítico

Las plantas F.C.C. utilizan una gama muy variada de cargas a F.C.C. son mayormente destilados vírgenes atmosféricos o de vacío. Adicionalmente, se procesan destilados hidrodesulfurados, aceites desasfaltados, extracto de furfural, destilados del proceso de coquificación, parafinas y residuos atmosféricos.

La preparación de destilados vírgenes se hacen en torres de destilación atmosférica o de vacío. Los destilados se sacan en varios cortes con reflujos intermedios para lavar los arrastres pesados. Las torres de vacío son provistas de sistemas que atrapan arrastre en la zona de corte del residuo, como mallas o rellenos que lavan para evitar taponamiento.

En general las cargas a F.C.C provienen de crudos parafínicos y en su preparación y manejo se toman medidas para evitar contaminación (en líneas, tanques,etc.) con

Caracterización de la carga

Las cargas de FCC son caracterizadas por varias propiedades en función de las cuales se definen las condiciones operacionales óptimas y el catalizador adecuado para obtener una cierta gama de productos. A continuación se analizan estas propiedades y su influencia en los productos:

Craqueabilidad de la carga

El grado de craqueabilidad de la carga está relacionado con el tipo de hidrocarburos presentes en la carga en este orden: parafinas naftenos — anillo aromático. Para definir el tipo de hidrocarburos presentes en la carga se determinan varias propiedades, a saber:

Factor “U.O.P.K.”- Definido por la raíz cúbica de la temperatura media molar de destilación de la carga (TM) en grados rankine ($^{\circ}\text{F} + 460$), dividida por gravedad específica 60/60 $^{\circ}\text{F}$ de la carga (d)

$$K = \frac{\sqrt[3]{TM}}{d}$$

El factor “K” define el tipo de hidrocarburos mayormente presente en la carga, con lo cual se identifica su comportamiento en la planta:

- Altamente craqueable (parafínica) $K < 12.0$
- Intermedia (y naftenica) $K = 11.6 - 11.5$
- Refractaria (generalmente aromáticos) $K > 11.3$

Punto de anilina:

Es la temperatura a la cual una mezcla homogénea y definen el grado de aromaticidad de la carga. Mientras más bajo sea el punto de anilina, más aromática es la carga, su valor oscila entre 140-240°F.

Índice de Refracción:

Es el ángulo de refracción de la luz en la carga incrementando con la aromaticidad de la misma.

Análisis PONA:

Determina por cromatografía la concentración de parafina, olefinas, naftenos y aromáticos. La craqueabilidad de la carga es también función del peso molecular de los hidrocarburos. Los enlaces entre átomos de hidrocarburos grandes son más fáciles de romper en medio de cadenas grandes que pequeñas, para determinar si la carga es liviana o pesada se analiza:

Viscosidad Cinemática

Es el tiempo que dura en pasar una muestra a través de un orificio a cierta temperatura. La carga es más pesada si la viscosidad incrementa.

Rango de Ebullición

Se determina por destilación de la muestra e indica cuánto material liviano y pesado hay en la muestra.

Gravedad Específica

Expresada en gr/cm^3 , su incremento indica que la carga es más liviana, la carga parafínica produce mayor rendimiento de gasolinas, menos gas y coque y mayor conversión.

El rendimiento de la gasolina se incrementa con el rango de ebullición pero el rendimiento de coque también. El máximo beneficio económico se obtiene con una carga intermedia cuando la conversión es máxima con bajo incremento en el coque y alto rendimiento de gasolina.

Contaminantes en la carga

Los contaminantes presentes en la carga son compuestos que desactivan el catalizador o producen excesivamente coque en las condiciones del reactor con un catalizador dado.

El origen de los contaminantes en la carga proviene del crudo natural o del procesamiento mismo como por ejemplo: el hierro (de las líneas o tanques como producto de corrosión) o sodio (de fugas en generadores de vapor o enfriadores con agua salada, lastres de tanqueros, entre otros).

Metales Pesados

Aparecen en la carga por arrastres en la destilación o compuestos volátiles. Se define un factor de metales $FM = Fe + V + 10(Ni + Cu)$ en ppm como índice de contaminación de la carga.

Las cargas con FM por debajo de 1.5 ppm son aceptables para el proceso con niveles de Fe ~0.6 ppm V~ 0.5 ppm Ni~ 0.3 ppm.

Metales alcalinos y alcalinoterreos

Na(Sodio), K(Potasio), Li(Litio), Ba(Bario) y Ca(Calcio) desactivan el catalizador. El Na es el que se encuentra en mayor cantidad. En forma de cloruro puede reaccionar con compuestos de nitrógeno en la carga, resultando cloruro de amonio que se puede depositar en el tope de la fraccionadora principal requiriendo lavado con químicos dispersantes en el sistema del reflujo de tope que además acarrearía una corriente extra de contaminantes fuera de lo rutinario.

Carbón Conradson

Es el contenido de carbón que deja la muestra de carga después de calcinación e indica la tendencia a formación de coque no catalítico (que no proviene de reacciones catalíticas de formación de coque) de la carga. Valores por debajo de 0,25 % indican cargas con baja tendencia a producción de coque.

Contenido de asfaltenos

Los asfaltenos son cuerpos orgánicos que contienen O(oxígeno), S(azufre) y muestran la tendencia a formación de coque. La carga debe tener bajo contenido de asfaltenos.

Nitrógeno Básico

Es un contaminante ya que desactiva temporalmente el catalizador, valores por debajo de 1000 ppm se consideran aceptables.

Azufre

El azufre está presente en la carga de FCC entre 0.2 a 5 % p/p. es posible que el azufre reaccione con los metales depositados en el catalizador con formación de sulfuros desactivándolo. El azufre aparece en los productos en particular en la gasolina, lo cual significa que este será otra fuente de SO_x en los vehículos que consumen este combustible al ocurrir la combustión interna, Al mismo tiempo el azufre contenido en el coque quemado en el regenerador con Producción de SO_2 y SO_3 , los cuales son fuertes contaminantes atmosféricos al ser venteados por los gases de combustión.

Optimización de la carga de FCC

Después de analizar la influencia del tipo de coque en el proceso y sus productos, observamos que hay cargas que son más favorables que otras para el máximo beneficio del proceso. No obstante, el mercado dinámico del crudo y sus derivados hacen que en ciertas circunstancias se procesen en FCC, cargas que no son las más económicas para la refinería. Por ello, la carga a FCC, es muy variada y requiere un esfuerzo continuo del operador para ajustar las variables operacionales (temperatura del reactor, rata de circulación de catalizador, rata de inyección del catalizador fresco, entre otras.) al nivel requerido por el tipo de

carga procesada. Esta operación se hace en base a los análisis rutinarios de carga que son hechos por el laboratorio de la refinería.

Catálisis y Catalizadores

Se sabe que la catálisis constituye actualmente el cimiento de la estructura química de numerosas industrias y la petrolera no es una excepción, donde se utiliza para obtener derivados del petróleo como objetivo fundamental, sino que se utiliza en la fabricación de productos sintéticos y artificiales que se utilizan en la industria de la medicina, colorantes entre otras; todos estos procesos ocurren con el empleo de catalizadores que han permitido obtener determinadas sustancias de modo más sencillo y rápido.

El proceso de FCC es evidentemente un proceso catalítico, por lo que fue necesario conocer a detalle el tipo de catalizador utilizado en el proceso, su función y composición debido a que es una pieza clave en el proceso y se genera un residuo en el proceso que está vinculado directamente a éste.

Se entiende por catalizador, un cuerpo o agente químico, capaz de transformar químicamente, acelerando o retardando la reacción, y que al finalizar la misma, no ha sufrido ninguna transformación.

En el caso específico de FCC, el catalizador desempeña dos papeles de gran importancia: promueve la reacción, transporta el calor de la zona de regeneración a la zona de reacción materializando el proceso a escala industrial por sus propiedades de fluidización.

Catálisis es la influencia ejercida por determinados catalizadores, sobre la velocidad de la mayor parte de las reacciones químicas disminuyéndola o aumentándola, los catalizadores actúan en pequeña cantidad y su composición permanece invariable a este tipo de reacción se le denomina catalítica.

Se considera que la mayor parte de las reacciones químicas ocurre por la acción de un catalizador. La catálisis puede ser de dos tipos:

Homogénea

Es aquella que se establece cuando la sustancia que actúa de catalizador esta disuelta en el medio donde actúa la reacción.

Heterogénea

Cuando el agente catalizador es un cuerpo sólido que, sumergido en el medio donde se efectúe la reacción, ejerce su acción en función de su superficie.

En este segundo caso el agente catalizador es tanto más activo cuando mayor es su superficie, por lo que se emplean siempre reducidos en polvo fino, como es el caso del proceso en estudio.

Los catalizadores pueden ser activadores (positivos) y desactivadores (negativos), los primeros aceleran la reacción y los segundos la retardan o anulan.

Los catalizadores envejecen con el uso prolongado, sobretodo cuando se usan a altas temperaturas, Su envejecimiento al parecer se deben a las transformaciones que se verifican sobre la parte externa del catalizador, que de este modo sufre una disminución de su superficie con la consiguiente disminución o anulación de su poder, también pueden envejecer por la acción de pequeñas cantidades de sustancias que se encuentran en el medio donde se desarrolla la reacción química, o bien por sustancias que se forman durante la reacción misma.

En un principio en craqueo catalítico se utilizó como catalizador una arcilla arenosa, activada con ácido, considerando la tremenda ventaja del craqueo térmico con la destilación primaria, se desarrolló un gran trabajo de investigación para comprensión de la actividad del catalizador.

Durante estos trabajos se determinó que la actividad catalítica es el resultado de la incorporación de átomos de Aluminio (Al) en la estructura del Bióxido de Silicio (SiO_2) (Silica), principal componente de la arena.

La introducción de zeolita en catalizadores comerciales de la FCC en el principios de los 60 era uno de los avances más significativos de la historia del craqueo catalítico. Los catalizadores de la zeolita proveyeron de un mayor beneficio con poca inversión de capital.

Los catalizadores de zeolita eran y siguen siendo el negocio más grande de todo el tiempo para el refinador. Las mejoras en tecnología del catalizador han continuado, permitiendo a los refinadores cubrir las demandas de su mercado con la mínima inversión de capital.

Comparando a los catalizadores amorfos del sílica-alúmina, los catalizadores de la zeolita son más activos y más selectivos. La actividad y la selectividad más altas traducen a producciones de producto líquidas más provechosas y a capacidad de craqueo adicional. Para aprovechar completo del catalizador de la zeolita, los refinadores han mejorado más las viejas unidades para craquear más de la alimentación más pesada que son materia prima de bajo valor.

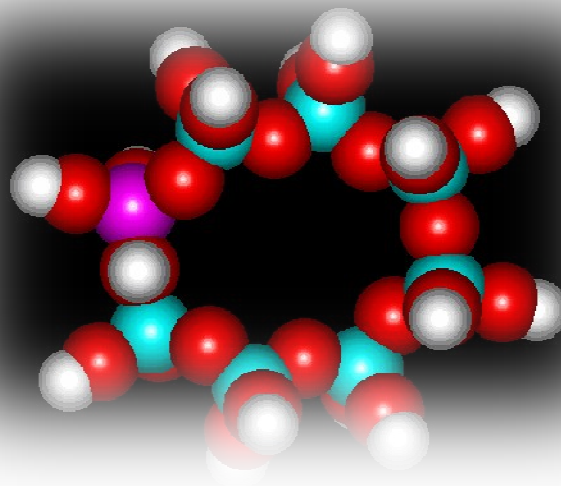


Figura 16: Estructura en modelo computacional de un fragmento de zeolita en forma de corona a partir de una estructura experimental.

En la figura 16 se puede observar como se representa la “entrada” de un canal que facilita el intercambio de iones, se representó con el color morado lo que representa el átomo de Aluminio en el ciclo de átomos de silicio, representados con el color azul turquesa, y el oxígeno asociado a cada uno de estos átomos representados de color

rojo presenta la capacidad de fijar un protón adicional representado de color blanco. Este protón es muy lábil y se intercambia fácilmente con iones metálicos.

La presencia de Aluminio en la molécula confiere al catalizador la capacidad de captar también protones de hidrógeno (H^+) de los hidrocarburos, con lo cual la molécula se desequilibra energéticamente, permitiendo el craqueo de los enlaces entre átomos y la reorganización de los mismos. La actividad se concentra en los centros ácidos, donde se inicia la reacción y es proporcional con su concentración. El protón es transferido posteriormente a los productos de reacción, reactivándose la actividad del catalizador.

Componentes del catalizador

Los catalizadores de la FCC están bajo la forma de polvos finos con un tamaño de partícula medio en el radio de acción de 75 micrones. Un catalizador de Craqueo Catalítico moderno tiene cuatro componentes importantes:

- Zeolita
- Matriz
- Aglutinante
- Relleno

Zeolita

La zeolita, o más correctamente, faujacita, es el ingrediente dominante del catalizador de la FCC. Proporciona selectividad del producto y mucha de la actividad catalítica. El funcionamiento catalítico depende en gran parte de la naturaleza y de la calidad de la zeolita.

Entender la estructura de la zeolita, los tipos, el mecanismo de craqueo, y las características es esencial para elegir el catalizador correcto para producir con los rendimientos deseados.

Estructura de la Zeolita

La zeolita a veces se llama tamiz molecular. Tiene una estructura de enrejado bien definida. Sus bloques huecos básicos son tetraedros de la sílica y del alúmina (pirámides). Cada tetraedro consiste en un átomo del silicio o del aluminio en el centro del tetraedro, con los átomos de oxígeno en las cuatro esquinas.

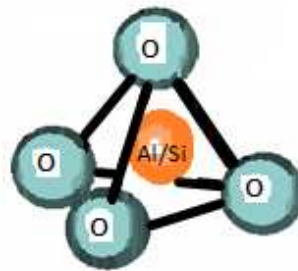


Figura 17: Modelo de tetraedro de sílice/alúmina

Los enrejados de la zeolita tienen una red de poros muy pequeños. El diámetro del poro de casi toda la típica zeolita de FCC es de aproximadamente 8.0 angstromes (Å). Estas pequeñas aberturas, con una superficie interna de 600 metros cuadrados por gramo.

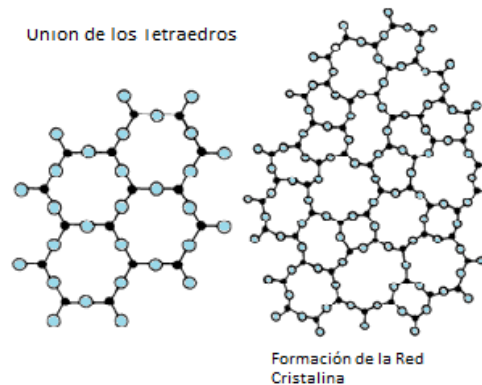


Figura 18: Modelo de la Red cristalina de una Zeolita

El bloque hueco elemental del cristal de la zeolita es una célula de unidad. El tamaño de célula de unidad (UCS) es la distancia entre las células de repetición en la estructura de la zeolita. Una célula de unidad en un enrejado fresco típico de la Y-zeolita contiene 192 posiciones atómicas del marco: 55 átomos de aluminio y 137 átomos de silicio. Esto corresponde a una cociente molar de (molar ratio) entre Silica (SiO_2) y una Alúmina (Al_2O_3) (SAR) de 5. El UCS es un parámetro importante para caracterizar la estructura de la zeolita.

Química de la Zeolita

Como se declaró anteriormente, una zeolita típica consiste en los átomos del silicio y del aluminio que son ensamblados en forma de tetraedro por cuatro átomos de oxígeno. El silicio está en un estado de oxidación 4; por lo tanto, un tetraedro que contiene el silicio es responsable neutral. En cambio, el aluminio está en un estado de oxidación 3. Esto indica que cada tetraedro que contiene el aluminio tiene una carga neta de -1, que se debe balancear por un ion positivo.

Las soluciones que contienen hidróxido de sodio son de uso general en la sintetización de la zeolita. El sodio sirve como el ion positivo para balancear la carga negativa del tetraedro de aluminio. Esta zeolita se llama la soda Y o NaY. La zeolita NaY es hidrotérmicamente estable debido a el alto contenido del sodio. El ion de amonio se utiliza con frecuencia para desplazar el sodio. Sobre el secado de la zeolita, se vaporiza el amoníaco. Los sitios ácidos resultantes son los tipos de Bronsted y de Lewis. Los sitios ácidos de Bronsted se pueden intercambiar más a fondo por el material de la tierra rara, tal como cerio y lantano para realzar sus fuerzas. La actividad de la zeolita viene de estos sitios ácidos.

Tipos de Zeolita

Las zeolitas empleadas en la fabricación del catalizador de la FCC son versiones sintéticas de las zeolitas naturales llamadas los faujacitas. Hay cerca de 40 zeolitas naturales conocidas y sobre 150 zeolitas se han sintetizado . De este número, solamente algunos han encontrado usos comerciales. El Tabla 2 demuestra las características de las zeolitas sintéticas principales.

Tabla 2.. Propiedades de algunas de la Zeolitas más utilizadas [6]

Tipo de Zeolita	Tamaño de Poro (Å)	Cociente Silica-Alúmina	Aplicaciones
Zeolita A	4.1	2-5	Manufactura de Detergentes
Faujacita	7.4	3-6	Hidro craqueo y Craqueo Catalítico
ZSM-5	5.2 x 5.8	30-200	Isomerización Xileno, Alquilación del Benceno, Craqueo Católico, Conversión del metanol y Desparafinado
Mordenita	6.7 x 7.0	10-12	Hidro-isomerización y Desparafinado

Las zeolitas con usos en la FCC son el tipo X, el tipo Y, y ZSM-5. Las zeolitas de X y de Y tienen esencialmente la misma estructura cristalina. La zeolita de X tiene un cociente más bajo del silica-alúmina que la zeolita de Y. La zeolita de X también tiene una estabilidad térmica e hidrotérmica menor que la zeolita de Y. Algunos de los catalizadores anteriores de la zeolita para FCC contuvieron la zeolita de X; sin embargo, virtualmente todos los catalizadores actualmente contienen la zeolita Y o variaciones de esta.

Hasta el final de los 70, la zeolita NaY era mayormente tratada por intercambio iónico por elementos de las tierras raras tales como lantano y cerio, fueron utilizados para substituir el sodio en el cristal. Los elementos de tierra rara, siendo trivalentes, forman simplemente “puentes” entre dos a tres sitios ácidos en el marco de la zeolita. El enlace protege sitios ácidos contra la expulsión y estabiliza la estructura de la zeolita. El intercambio del elemento de tierra rara agrega actividad a la zeolita e incrementa la estabilidad térmica e hidrotérmica.

La reducción del plomo en gasolina de motor en 1986 creó la necesidad de un octanaje más alto de la gasolina de FCC. Los fabricantes del catalizador respondieron ajustando las formulaciones de la zeolita, una alteración que implicó el expeler de un número de átomos de aluminio del marco de la zeolita. El retiro del SAR creciente de aluminio, del UCS reducido, y se bajo el nivel del sodio de la zeolita. Estos cambios en el proceso aumentaron el octanaje de la gasolina aumentando su olefinidad. Esta zeolita aluminodeficiente fue llamada Y ultraestable, o simplemente USY, debido a su estabilidad más alta que el Y convencional.

Las características de la zeolita desempeñan un papel significativo en el funcionamiento total del catalizador. La comprensión de estas características aumenta nuestra capacidad de predecir respuesta del catalizador a los cambios en la operación de unidad. Desde su inicio en la planta del catalizador, la zeolita ha tenido que conservar sus características catalíticas bajo condiciones hostiles de la operación de la FCC. El ambiente del reactor/regenerador puede causar cambios significativos en la composición química y estructural de la zeolita. En el regenerador, por ejemplo, la zeolita se sujeta a los tratamientos térmicos e hidrotérmicos. En el reactor, se expone a los contaminantes de la alimentación tales como vanadio y sodio.

Varias pruebas analíticas han determinado características de la zeolita. Estas pruebas suministran la información sobre la fuerza, el tipo, el número, y la distribución de sitios ácidos. Las pruebas adicionales pueden también proporcionar la información sobre la superficie y la distribución dimensional del poro. Los tres parámetros más comunes que gobiernan el comportamiento de la zeolita son como sigue:

- Tamaño de celda unidad
- Nivel de Tierras Raras
- Contenido de Sodio

Tamaño de celda de unidad (UCS). El UCS es una medida de los sitios de aluminio o de la acidez potencial total por la celda de unidad. Los átomos de aluminio son fuentes de sitios activos en la zeolita. Los átomos del silicio no poseen ninguna actividad. El UCS se relaciona con el número de átomos de aluminio por la celda.

El UCS es también un indicador de la acidez de la zeolita. Porque el ion de aluminio es más grande que el ion del silicio, pues el UCS disminuye, los sitios ácidos llegan a estar más separados. La fuerza de los sitios ácidos es determinada por el grado de su aislamiento de los sitios ácidos vecinos. La gran proximidad de estos sitios ácidos causa la desestabilización de la estructura de la zeolita. La distribución ácida de la zeolita es un factor fundamental que afecta la actividad y a selectividad de la zeolita. Además, la medida del UCS se puede utilizar para indicar el potencial del octano de la zeolita. Un UCS más bajo presenta pocos sitios activos por celda de unidad. Pocos sitios ácidos están separados más lejano y, por lo tanto, inhiben las reacciones de la transferencia del hidrógeno, que alternadamente aumentan el octano de la gasolina así como la producción de C_3 y de componentes más ligeros. El aumento del octano es debido a una concentración más alta de olefinas en la gasolina.

Nivel de Tierras Raras

Los elementos de Tierras Raras sirven como un “puente” para estabilizar los átomos de zeolita en la estructura de la zeolita. Evitan que los átomos de aluminio se separen del enrejado de la zeolita cuando el catalizador se expone al vapor de alta temperatura en el regenerador.

Una zeolita con un intercambio completo en Tierras Raras se equilibra con un alto UCS, mientras que una zeolita con ningún intercambio de Tierras Raras conlleva a un UCS muy bajo. Todos los niveles intermedios de intercambio de Tierras raras en la zeolita pueden ser producidos. Las tierras raras aumentan la actividad de la zeolita y su selectividad hacia la gasolina pero con una pérdida en el octano . La pérdida del octano es debido a la promoción de las reacciones de la transferencia del hidrógeno. La inserción de Tierras Raras mantiene más sitios ácidos y más cercanos, que promueve reacciones de la transferencia del hidrógeno. Además, las Tierras Raras mejoran la estabilidad térmica e hidrotérmica de la zeolita. Para mejorar la actividad de una zeolita de USY, los surtidores del catalizador agregan con frecuencia un poco de tierra rara a la zeolita.

Contenido de Sodio

Es el sodio en el catalizador original de la zeolita durante su fabricación o de la alimentación de la FCC. Es importante que la zeolita fresca contenga cantidades muy bajas de sodio.

El sodio disminuye la estabilidad hidrotérmica de la zeolita. También reacciona con los sitios ácidos de la zeolita para reducir actividad de catalizador. En el regenerador, el sodio es móvil. Los iones del sodio tienden a neutralizar los sitios ácidos más fuertes. En una zeolita desaluminada, donde está el UCS bajo (24.22% a 24.25%), el sodio puede tener un efecto adverso en el octanaje de la gasolina. La pérdida de octanaje se atribuye a la disminución en el número de sitios ácidos fuertes.

Los vendedores de catalizadores de FCC manufacturan catalizadores con un bajo contenido de sodio menor que 0.20 % p/p, el Sodio es comúnmente reportado como porcentaje en peso de Sodio (Na) o Oxido de Sodio (Na_2O).

Matriz

La matriz en este contexto son los componentes del catalizador con excepción de la zeolita y de la matriz activa del término significan el componente del catalizador con excepción de la zeolita que levanta actividad catalítica.

El alúmina es la fuente para una matriz activa. La mayoría de las matrices activas usadas en catalizadores de la FCC son amorfas. Sin embargo, algunos de los surtidores del catalizador incorporan una forma de alúmina que también tenga una estructura cristalina.

La matriz activa contribuye perceptiblemente al funcionamiento total del catalizador de la FCC. Los poros de la zeolita no son convenientes para el craqueo de las moléculas grandes del hidrocarburo generalmente que tienen un punto final > 900°F (482°C); son demasiado pequeños para permitir la difusión de las moléculas grandes a los sitios donde se craquea. Una matriz eficaz debe tener una estructura porosa para permitir la difusión de hidrocarburos dentro y fuera del catalizador.

Una matriz activa proporciona los sitios de craqueo primarios. Los sitios ácidos situados en la matriz del catalizador no son tan selectivos como los sitios de la zeolita, sino que pueden craquear moléculas más grandes que no entran en los pequeños poros de la zeolita. Las moléculas pesadas de la alimentación entran en los sitios primarios de craqueo de la matriz para luego craquearse adicionalmente en los sitios internos de la zeolita. El resultado es una interacción sinérgica entre la matriz y la zeolita, en las cuales la actividad lograda por sus efectos combinados puede ser mayor que la suma de sus efectos individuales.

Una matriz activa puede también servir como trampa para atrapar algo del vanadio y del nitrógeno básico. El alto punto de ebullición de la alimentación de la FCC contiene generalmente los metales y el nitrógeno básico que envenenan la zeolita. Una de las ventajas de una matriz activa es que guarda la zeolita de desactivación prematuramente por estas impurezas.

Relleno y Aglutinante

El relleno es una arcilla incorporada en el catalizador para diluir su actividad. Caolin $[Al_2(OH)_2, Si_2O_5]$ es la arcilla más común usada en el catalizador de la FCC. Un fabricante del catalizador de la FCC utiliza la arcilla Caolin como esqueleto para crecer la zeolita in situ.

El aglutinante sirve como pegamento para mantener la zeolita, la matriz, y el relleno unido. El aglutinante puede óno tener actividad catalítica. La importancia del aglutinante llega a ser más prominente con los catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.

Las funciones del relleno y del aglutinante son proporcionar la integridad física (densidad, resistencia del agotamiento, distribución dimensional de partícula, entre otras), el medio de traspaso térmico, y un medio de fluidificación en el cual se incorpore el componente más importante y más costoso, la zeolita.

Monitoreo y Control de la unidad

El único método apropiado para evaluar el rendimiento del craqueo catalítico es por el que conduce al equilibrio de material y calor. Un balance dirá donde está la unidad; una serie de equilibrios diarios o semanales dirá donde va la unidad. El balance de calor y masa pueden ser usados para evaluar cambios previos o predecir resultados de

cambios futuros. El balance de masa y de calor es las bases para determinar los efectos de las variables de operación.

El balance de materia en el funcionamiento de prueba proporciona un acercamiento estándar y constante para la supervisión diaria. Permite el análisis exacto de producciones y tender del funcionamiento de la unidad. El efluente del reactor se puede determinar por el muestreo directo de la línea de arriba del reactor o conduciendo un funcionamiento de prueba de unidad.

El ejercicio del balance de calor proporciona un análisis profundizado de la herramienta de la operación de la unidad. Las encuestas sobre balance de calor determinan índice de la circulación del catalizador, coque del delta, y el calor de la reacción.

El equilibrio de la presión proporciona una penetración en la hidráulica de la circulación del catalizador. La ejecución de encuestas sobre el balance de la presión ayudará al ingeniero de la unidad a identificar "puntos de sujetador." También balanceará dos apremios comunes: el ventilador y el compresor de gases húmedos.

Finalmente, los sistemas de control de proceso permiten que la unidad funcione suavemente y con seguridad. En el nivel siguiente, un paquete del APC (si dentro del marco de DCS o como sistema de control multivariable host-based) proporciona un control más exacto de variables de funcionamiento contra los apremios de la unidad. Hará ganar rendimiento de procesamiento e incremento del proceso de craqueo.

Busca de averías de la unidad

Destaca los problemas, los síntomas, y las causas comunes y probables que pueden ser encontradas en búsqueda de las averías de la unidad de la FCC. Además, un acercamiento sistemático se contornea para proporcionar soluciones y la acción correctiva. Las soluciones sugeridas son necesariamente genéricas pero se aplican a una variedad amplia de unidades [6]

II.7 División del proceso. de la Planta de FCC de Refinería Puerto La Cruz:

- *Pre calentamiento:* la carga combinada es calentada en un tren de intercambiadores a 400°F posteriormente es enviada al tambor de compensación de carga F-60 y a través de las bombas J-60 al horno B-51, donde se eleva su temperatura a 490-535 °F, para luego ser inyectada en el reactor “riser”
- *Reacción:* En el riser la carga entra en contacto con un flujo de catalizador circulante proveniente del regenerador cuya temperatura es aproximada de 1235 °F, ésta temperatura es suficiente para vaporizar la carga y proveer la energía necesaria para las reacciones endotérmicas de craqueo catalítico.

Los vapores de reacción y el catalizador son separados en los ciclones del desgasificador cuya función es la de recuperar los productos principales de reacción y enviarlos a las secciones de fraccionamiento y separación.

En el despojador el catalizador “gastado” entra en contacto con una corriente de vapor favoreciendo la desorción de las fracciones más livianas del hidrocarburo adheridas al catalizador, el cual será enviado a la sección de regeneración.

- *Regeneración:* El catalizador que ha intervenido en la reacción pierde su actividad por efecto de hidrocarburos de muy baja relación hidrógeno /carbono o coque, los cuales bloquean los poros de las partículas y disminuyen el área necesaria para la reacción. La función principal del regenerador es la de quemar el coque depositado en el catalizador y recuperar su actividad, sin embargo la combustión del coque eleva la temperatura del catalizador y provee la energía

necesaria para vaporizar la carga y para la reacción. Los gases de combustión son separados del catalizador en los ciclones primarios y secundarios del regenerador antes de ser enviados por la chimenea a la atmósfera.

- *Fraccionamiento*: Los productos vaporizados de la reacción provenientes del desgasificador son enviados a la fraccionadora principal E-1 de la cual se obtiene las siguientes corrientes:

- Vapores húmedos de tope, que son condensados parcialmente y enviados al tambor de baja presión F-2, una parte de la fracción líquida se refluja a la fraccionadora y otra se utiliza como medio absorbente en la sección de recuperación de gases, a la cual también es enviada la fracción gaseosa del tambor F-2.

Las siguientes son corrientes de retiro intermedias de la fraccionadora y son enviadas a almacenaje después de ser enfriadas.

- Aceite Catalítico liviano
- Aceite Catalítico Pesado
- Aceite Decantado
- Adicionalmente se dispone de una corriente de Slurry o Aceite Lodoso que se recircula al Riser con el objetivo de devolver parte del catalizador que no pudo ser retenido por los ciclones del desgasificador y para controlar la temperatura del regenerador.

- *Recuperación de Gases*: La corriente de vapores húmedos provenientes de la fraccionadora E-1 es enviada a los condensadores de tope C-10, de allí al F-2, luego es enviada al compresor J-12 y es condensada parcialmente por medio de los intercambiadores C-12, luego del cual son recibidos en el tambor F-4. En este tambor se retira

el agua y se envía a la unidad de tratamiento de aguas agrias. Las corrientes de hidrocarburos líquida y gaseosa son tratadas como se explica a continuación:

- La corriente líquida del tambor F-4 es enviada al despojador E-51 cuya función es la despojar el H_2S y las fracciones de C_2^- de la gasolina, esta se obtiene en el fondo de la columna y es enviada a la debutanizadora E-5 donde se separan las corrientes de gasolina a almacenaje y de olefinas, que son enviadas a la unidad de Alquilación. Los vapores de despojamiento de la columna E-51 son recirculados al tambor F-4.

La corriente gaseosa del tambor F-4 es enviada al absorbedor primario E-3 donde los gases son puestos en contacto con dos corrientes de gasolina, una proveniente del tambor F-2 y otra proveniente de la debutanizadora E-5. Los gases pobres se obtienen por el tope y son enviados al absorbedor secundario E-4 en el cual son puestos en contacto con aceite catalítico liviano. Por la acción de ambas columnas se recupera aproximadamente el 85% de las fracciones C_3^+ de la corriente de gases. Por el tope del absorbedor E-4 se obtiene la corriente de gas seco que es enviada al sistema de tratamiento de gases (STG). Las corrientes líquidas provenientes de los absorbedores son recirculadas al tambor F-4.

La división del proceso se esquematiza de la siguiente forma según lo indicado anteriormente, en la figura 9 mostrada en la siguiente página.

ETAPAS DEL PROCESO UFCC RPLC

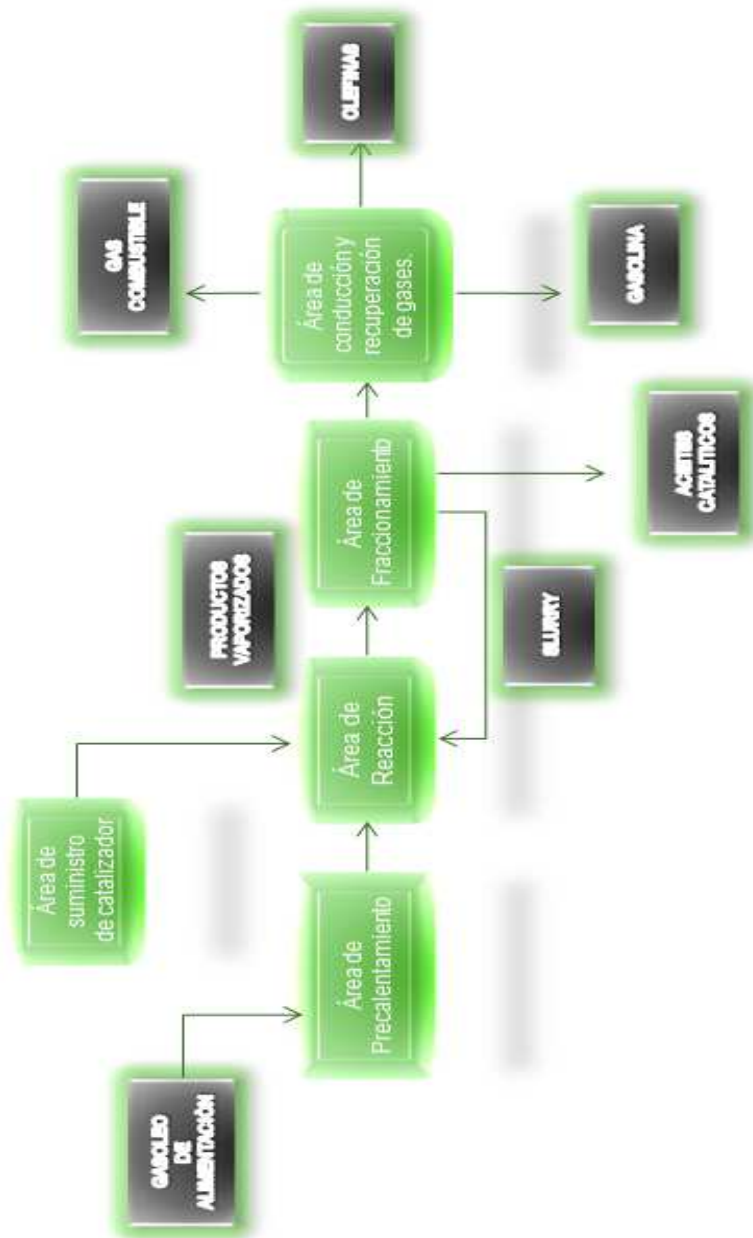


Figura 11 :Etapas de la planta de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

Fuente :Propia

III.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las corrientes de contaminantes generadas por la planta de FCC de RPLC; algunas de las cuales posiblemente se encuentran fuera de lo indicado en la Normativa Legal vigente pertinente en cada aspecto. Son un problema práctico de salubridad y ambiente que da origen a este trabajo de investigación

Este es un problema arraigado de las viejas administraciones de la empresa, por las antiguas políticas de manejo y disposición de las corrientes de contaminantes líquidos, sólidos y gaseosos de la Unidad.

Es necesaria una evaluación de las mismas, a través de una evaluación del proceso enfocando las causas prioritarias de cada corriente, con la finalidad de formular alternativas que den mejora y adecuación de cada corriente desde su generación, manejo hasta su disposición final; asegurando el cumplimiento de lo dispuesto en los basamentos legales nacionales vigentes, normativa interna y la nueva Política Ambiental de la Empresa basadas en la prevención.

En base a lo anterior, la propuesta de investigación es determinar las causas, efectos y características de este problema para describirlo y explicarlo prediciendo a la vez, obtener información necesaria para la formulación de propuestas para la solución del mismo.

III.1.- Formulación del problema

Determinar las causas, de la generación de las corrientes de contaminantes en sus tres estados; elaborar propuestas de alternativas de solución a estos problemas, a manera de adecuar el proceso a las mejores técnicas y prácticas ambientales disponibles.

IV.-OBJETIVOS

IV.1. Objetivo General

Evaluar las corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de La Refinería Puerto La Cruz (PDVSA) Estado Anzoátegui.

IV.2. Objetivos Específicos:

- Evaluar los procesos de la unidad (FCC) para determinar las corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos.
- Formular un análisis técnico-económico de alternativas propuestas para la optimización y adecuación.

V. MARCO METODOLÓGICO Y EXPERIMENTAL

Este trabajo tuvo como objetivo general evaluar las corrientes de contaminantes de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado de la Refinería Puerto La Cruz, y el componente central para lograrlo fue desarrollar un diagnóstico de la situación, en base al análisis de las condiciones de operación de la unidad, a fin de identificar las causas de la problemática existente en cuanto a las corrientes de contaminantes de la operación unitaria crítica de la unidad identificada, para así proponer las opciones de posible solución a cada una; las cuales deben ser sometidas a una evaluación técnico económica (como la que se formuló en el presente trabajo) por un equipo de expertos, para seleccionar la opción más viable a implementar con la finalidad de optimizar el proceso productivo de la unidad en base a las mejores técnicas y prácticas ambientales disponibles.

En búsqueda de alcanzar cada objetivo específico propuesto se desarrolló la siguiente metodología.

V.1. Evaluar los procesos de la unidad (FCC) para determinar las corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos.

Preparación del Diagnóstico

El objetivo de esta etapa fue contar con un diagnóstico preliminar, que identificara las actividades hacia las que se iba a dirigir las siguientes etapas del trabajo, en esta etapa se buscan tres aspectos principalmente:

- **Recopilación información sobre los procesos de producción.**

En este paso se buscó, familiarizarse con el proceso productivo de la unidad en estudio, a través de las siguientes actividades:

- Recopilación bibliográfica relacionada con la unidad en estudio: Procesos que realiza, equipos involucrados en dichos procesos.
- Recopilación de información técnica de la unidad sobre sus procesos de producción; uso de materias primas; agua y otros insumos; tipo, cantidad y origen de residuos; desechos y pérdidas; tipo del tratamiento y disposición de los desechos.
- Inspección general de la planta: para comprender las operaciones asociadas a los procesos y sus interrelaciones.

Los aspectos más relevantes de la información se incluyeron en una base de datos personal de la cual se extrajo información específica para complementar el marco teórico en cuanto al proceso en estudio más a detalle, además esta base de datos sirvió para definir las áreas de oportunidad hacia donde se enfocaron los recursos y esfuerzos del resto del trabajo.

Como segundo paso de esta etapa de diagnóstico preliminar, se evaluó el proceso para fijar las operaciones unitarias críticas siguiendo el siguiente orden:

- **División en operaciones unitarias del proceso llevado a cabo en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (UFCC):** como se conoce una operación unitaria (OU) es un componente de un proceso de producción, que cumple una función específica, sin la cual el proceso no podría cumplir su función global. En cada OU se identificaron las entradas y salidas.

- **Elaboración del diagrama de flujo en bloque del proceso de la UFCC:** Se enlazaron las operaciones unitarias en un diagrama de flujo en bloque indicando las salidas y entradas del proceso que se lleva a cabo en la unidad incluyendo las identificadas como corrientes de residuos.
- **Evaluación preliminar de las entradas y salidas del proceso:** Esto se realizó a través de la identificación primero de las ineficiencias productivas, seguido de una evaluación de las corrientes en tres aspectos: generación del residuo, tratamiento del mismo y los compromisos legales que posee la empresa al generar las corrientes de residuo en estudio.
- **Identificar las operaciones unitarias críticas:** Una operación unitaria crítica, en el presente contexto, es aquella que tiene o puede tener impactos negativos importantes, sean éstos ambientales, productivos o económicos.

La información obtenida con las actividades precedentes, fue fundamental para evaluar las operaciones unitarias e identificar la que fue considerada como crítica, para el diagnóstico.

En esta fase se implementó una matriz de selección evaluando y ponderando cada operación en los siguientes criterios:

- Residuos generados:** en este aspecto se analizó la cantidad de residuo generado.
- Costo de tratamiento y la disposición de los residuos:** se analizó en caso de poseer corriente de residuos el nivel del costo requerido por su tratamiento o disposición.

C. *Requerimientos legales relacionados con la corriente de residuo generado:*

Nivel de exigencia legal existente según el tipo de residuo generado.

D. *Impacto ambiental:* Nivel de impacto generado por las corrientes de residuos de la Operación.

- **Caracterización fisicoquímica de las corrientes de salida de las OU denominadas críticas.**

En lo referente a la caracterización de las corrientes identificadas de la Operación Unitaria Crítica (OUC) , se realizó solo una durante el desarrollo del proyecto, y se analizaron los datos obtenidos de análisis fisicoquímicos recientes de la corriente sólida.

Se realizó sólo la caracterización de la corriente gaseosa del regenerador, esto se hizo según la norma COVENIN 1649/1996 para la determinación de las condiciones del punto de muestreo. Los análisis los realizó la Consultora Ambiental Autorizada por el Ministerio para el Poder Popular del Ambiente y los Recursos Naturales, ENVIROTEC C.A, siguiendo la metodología descrita en las Normas EPA, COVENIN posteriormente cotejando los resultados con Las Normas sobre la Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica (Decreto 638).

- **Evaluación de las caracterizaciones de las corrientes de la OU críticas.**

En este paso se buscó analizar los datos obtenidos en los análisis fisicoquímicos de las corrientes identificadas en la OUC, y su cotejo con la Normativa Legal vigente.

Diagnóstico

- En el diagnóstico se determinó, en qué corrientes era posible aplicar un **balance de masa** y en cuál era preferible otro método más apropiado según los datos con los que se contó.
- **Identificación de las causas de los flujos contaminantes presentados identificadas.** Se realizó un estudio detallado de la operación donde se determinó la causa de ambas corrientes.

Propuestas de mejoras y selección de la alternativa más viable en cada caso.

Para cada corriente se realizó una investigación de fuentes documentales y vivas (a través de entrevistas no estructuradas al personal operario, supervisor de la planta y al ingeniero de procesos encargado de la planta), sobre las posibles soluciones para minimizar la generación, mitigar el impacto y conseguir una mejor disposición y/o aprovechamiento de los residuos que genera cada corriente. Estas propuestas se presentaron de manera clasificada para cada corriente.

V.2.- Formulación de un análisis técnico-económico de alternativas propuestas para la optimización y adecuación.

En esta etapa se diseñó una matriz de selección estableciendo ciertos criterios de valoración y una escala de ponderación que debe ser evaluada por el personal calificado y aplicada a las alternativas propuestas para seleccionar la más viable a implementar para optimizar y adecuar cada corriente.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. Evaluación de los procesos de la unidad (FCC) para determinar las corrientes de generación de contaminantes líquidos, gaseosos y sólidos.

Preparación del Diagnóstico

Información recopilada del proceso de producción de la Unidad de FCC de RPLC.

Bases Fundamentales del Proceso

Para poder conocer a fondo el proceso y la unidad a la que se requería evaluar era necesario conocer el comportamiento general de la planta y los procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en la misma, para así poder tener una visión completa de todos los factores que rodean este proceso y como afecta cada uno de ellos a los requerimientos que se plantea la unidad para suplir las necesidades que tiene la refinería en cuanto a la demanda del mercado.

Se realizó una revisión exhaustiva del material proporcionado en la Refinería Puerto La Cruz , PDVSA-INTEVEP, la intranet de PDVSA en conjunto con la fuente más productiva: Las entrevistas realizadas al Supervisor de la Planta, Ingeniero de Procesos encargado de FCC, Analista de Ambiente de FCC, Ingeniero encargado de la Empresa BASF catalizadores, Ingenieros encargados de la Ingeniería de Instalaciones y los Operadores de 1^{era}, 2^{da} y 3^{era}, quienes son los que laboran en la Planta y conocen la operación de los procesos que se llevan a cabo así como los requerimientos y ajustes que hay que hacer en cada tipo de eventualidad.

Se añadió la parte más resaltante de la base de datos recopilada como ampliación del marco teórico del presente proyecto.

Una vez que se conoció detalladamente el proceso de FCC, sus bases fundamentales y los fundamentos teóricos de las reacciones de craqueo y las características del catalizador que se utiliza, fue necesario describir la planta de FCC de RPLC (ubicado en el marco teórico), dado que una vez que se conoce al detalle el proceso es necesario conocer la particularidad, que es la unidad objeto de estudio.

Descripción de la Unidad de FCC de RPLC

Se hizo una descripción de la unidad de manera general por medio de las inspecciones visuales hechas y seguidamente lo que fue la división del proceso en Operaciones Unitarias, lo que a su vez complementó la base de datos que se recopiló en la preparación del diagnóstico.

Antecedentes Históricos

Hacia el año de 1956 se construyó en la Refinería Puerto La Cruz, la segunda planta de desintegración catalítica del país, cuya capacidad original fue de unos 8660 barriles por día de gasóleos atmosféricos, operando al 68 % de conversión a 930 °F (430°C) utilizando un catalizador sintético amorfo (Sílica Amorfa).

La unidad es un modelo "orthoflow" B, diseñado por la compañía M.W. Kellogg [6]. La unidad combina las secciones principales de reacción y regeneración en una sola torre, con el regenerador sobre el reactor lo cual resulta con un flujo lineal de catalizador entre ambas torres.

A principios de los 60 fue modificada para procesar 12000 barriles por día y para utilizar una mezcla de catalizador sintético y zeolítico

Luego a finales de los años 80 se le hizo la segunda modificación en la cual se cambió el esquema de proceso llevado hasta entonces y la filosofía de operación con la finalidad que garantizara condiciones de operación altamente confiables por los siguientes 20 años de operación además de incrementar las ganancias por la mejora en los productos obtenidos y ahorros en el mantenimiento de la planta. Adicionalmente se aseguró el suministro de combustible de motor al mercado interno regional. Este cambio contempló la transformación de la operación obsoleta a una operación de desintegración catalítica en lecho de catalizador, se aumento además la capacidad de procesamiento a 12800 barriles por día, y se cambió el uso de mezcla de catalizador, sólo por uno el zeolítico, igualmente se reemplazó la instrumentación tradicional neumática por un nuevo sistema electrónico de control total.

Hasta nuestros días se han modificado otras condiciones de la planta así como partes de la mismas por nuevas, que garanticen un mejor funcionamiento, y se ha adaptado su capacidad a 14000 barriles por día para lo cual se han hecho las modificaciones necesarias en el catalizador por los cambios que se han dado continuamente en la calidad de la carga en cuanto al contenido de metales pesados.

Se puede observar en la siguiente imagen lo que es la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado en la actualidad.



Figura 19 : Imagen de la UFCC de RPLC (Junio 2008/ Fuente Propia)

Si dividimos el proceso de la Unidad de FCC en Operaciones Unitarias sabemos que será dividida en componentes, y cada uno de estos cumple una función específica sin la cual no sería posible llevar a cabo todo el proceso.

División del Proceso de producción en Operaciones Unitarias

Cómo la evaluación estaba centrada en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (UFCC), la división del proceso se hizo en cuanto a ésta.

1^{era} Operación Unitaria: El Reactor

Consiste en una sección colectora de 3 metros de largo con un diámetro interno de 72 centímetros y de una sección ensanchada de 85 centímetros de diámetro interno, la cual termina en un corte de cruce horizontal conectado a los dos ciclones del tubo elevador, el cual tiene una capa refractaria de 12,7 centímetros.

Para lograr la distribución adecuada de la carga esta va a un anillo distribuidor y de allí a seis boquillas igualmente espaciadas cada 60° alrededor de la periferia del tubo elevador y con 45° de inclinación respecto a la vertical.

Se inyecta vapor de dispersión a las boquillas de inyección de carga precalentada, justo antes de que la carga se una al catalizador regenerado caliente en la sección vertical del tubo elevador de craqueo.

De esta forma dispersa entra la carga a la zona colectora del tubo elevador, donde el catalizador regenerado caliente se pone en contacto con dicha carga y la vaporiza elevando su temperatura hasta la temperatura de reacción, de 980-990 °F.

El catalizador suministra el calor necesario a la mezcla que fluye en ascenso dentro del tubo elevador, pasando por la sección transversal vía al desgasificador.

En la siguiente imagen se ilustra la estructura genérica del reactor de la UFCC.

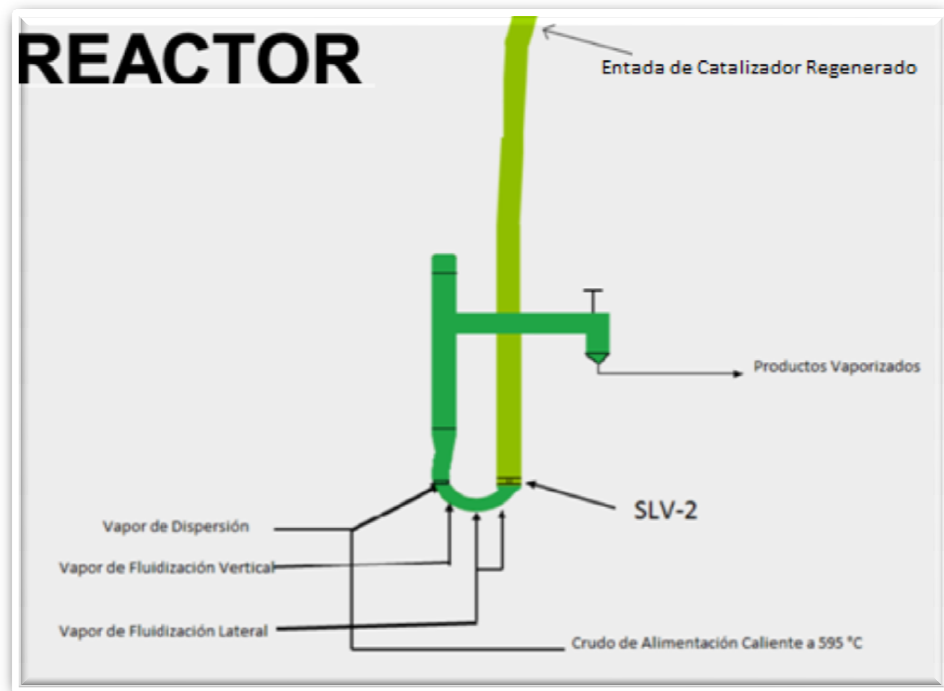


Figura 20: Esquema Genérico del Reactor

Como se puede observar, está OU posee tres corrientes generales de entrada:

1. La carga precalentada, que proviene del tren de precalentamiento
2. Vapor de dispersión, fluidización lateral y vertical.
3. El catalizador regenerado que proviene del Regenerador.

Una sola corriente de salida:

1. Productos Vaporizados.

2^{da} Operación Unitaria: El Desgasificador

A la salida del reactor dentro del desgasificador se encuentran instalados dos ciclones, los cuales separan rápidamente el catalizador de los hidrocarburos para evitar condiciones de recraqueo, garantizando una máxima separación y retención de catalizador en el desgasificador.

Los vapores de hidrocarburos, más vapor de agua se separan del catalizador y entran al desgasificador. Durante la reacción de craqueo los vapores formados penetran en los poros del catalizador (por difusión) y reaccionan en los centros activos. Los productos de reacción salen de los poros, quedando depositados sobre el catalizador un producto aceitoso denominado coque, el cual lo desactiva temporalmente.

Despojador

Como una etapa preliminar a la remoción del coque por combustión en el regenerador, éste pasa a una sección despojadora la cual está ubicada en la parte inferior del desgasificador separado de la cámara vacía por medio de un tabique vertical.

Este despojador tiene la función de despojar los hidrocarburos adheridos al catalizador a su paso a través del tubo elevador de craqueo, por medio de vapor de agua introducido a través de un anillo distribuidor de vapor de 190 psig.

Los vapores de hidrocarburos, vapor de agua e inertes pasan a través de los ciclones de salida del desgasificador a la línea de transferencia hacia el fraccionador.

En la siguiente figura se muestra un esquema genérico del Desgasificador.

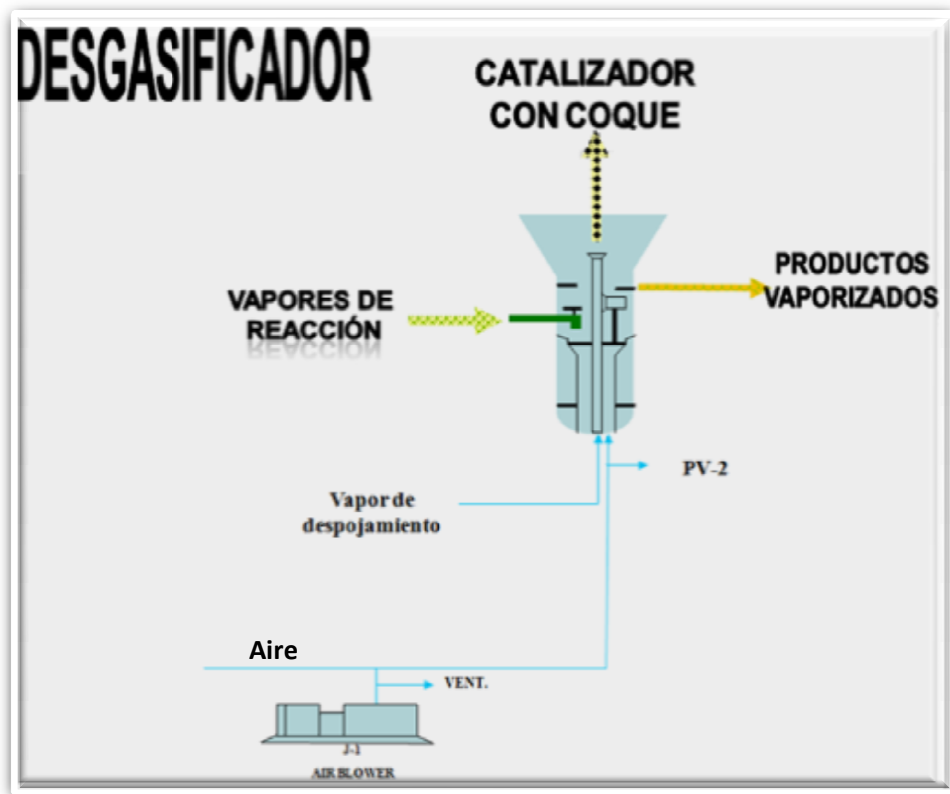


Figura 21: Esquema Genérico del Desgasificador

Como se puede observar, ésta OU posee tres corrientes generales de entrada:

1. Vapores de reacción. (Productos Vaporizados del reactor).
2. Vapor de despojamiento o difusión y Aire portador.

Corrientes de salida:

1. Productos Vaporizados hacía la fraccionadora.
- Catalizador con coque.

2^{da} Operación Unitaria: El Regenerador

El catalizador gastado del despojador fluye al regenerador a través del tubo elevador de catalizador gastado por medio de una corriente de aire portador

En este se quema cierto porcentaje (combustión total 0.01% de carbón) de coque adherido al catalizador con el fin de restaurarle su actividad por limpieza de sus centros ácidos.

El catalizador después de regenerado desciende por el bajante de catalizador regenerado a través del embudo colector, siendo controlado por la válvula SLV-2 pasando luego a la sección lateral y de allí al reactor para continuar su ciclo, este se separa de los gases de combustión por la acción de ciclones primarios y secundarios como lo señala el marco teórico.

Circulación de Catalizador.

En el sistema de catalizador fluidizado, éste circula desde el regenerador al reactor, del reactor al desgasificador-despojador y de éste nuevamente al regenerador. Como los flujos del regenerador al reactor y del despojador al regenerador tienen controles separados, éstos deben ser iguales a fin de mantener una circulación estable en el reactor. La cantidad de catalizador en el regenerador puede variar dependiendo de las condiciones de operación o niveles de carbón en el catalizador regenerado.

La circulación de catalizador sirve para cuatro propósitos fundamentales:

1. La acción catalítica sobre la carga, la cual es necesaria para que se realice el craqueo.
2. El catalizador regenerado caliente se usa para transferir calor a la zona de reacción. El calor transferido del catalizador al producto es suficiente para completar la vaporización de la carga, llevarla a las condiciones de craqueo y proporcionar el calor de reacción (reacción endotérmica).
3. El coque producido por el craqueo se deposita en los poros del catalizador y es llevado a la zona de reacción pasando por el despojador a la zona de regeneración.
4. En el regenerador el coque se quema con el aire, el calor generado por esta combustión es transferido al catalizador el cual regresa al reactor completando así el ciclo.

Es importante mantener el nivel ideal de conversión que se requiera en el proceso por lo que, continuamente se va sacando catalizador en equilibrio (regenerado) y se incorpora una fracción de catalizador fresco al proceso en la zona del regenerador.

Es importante señalar además que debido a que la acción de los ciclones no es completamente efectiva existe una pérdida considerable de finos de catalizador al ambiente.

Como se sabe, de la información recabada en la base de datos, lo que ocurre en el regenerador es la combustión del coque y a consecuencia de esto se generan los gases de combustión según la siguiente tabla.

Tabla 3: Reacciones producto de la combustión del coque.

Reacciones	
$C + \frac{1}{2} O_2$	$\longrightarrow CO$
$CO + \frac{1}{2} O_2$	$\longrightarrow CO_2$
$C + O_2$	$\longrightarrow CO_2$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2$	$\longrightarrow H_2O$
$S + xO$	$\longrightarrow SO_x$
$N + xO$	$\longrightarrow NO_x$

Es importante señalar que la combustión no siempre es completa y por lo tanto no siempre se logra llevar a cabo la combustión completa del CO porque esta es una reacción que requiere un mayor suministro de energía como se señala en la siguiente tabla.

Tabla 4. Energías de activación para la combustión del carbono y el monóxido de carbono

Reacciones de combustión del Carbono	Energía de Activación
$2 C + O_2 \longrightarrow CO$	$\Delta H=2.2 \text{ kcal /g}$
$2 CO + O_2 \longrightarrow CO_2$	$\Delta H=5.6 \text{ kcal/g}$

Se señala a continuación el esquema genérico de esta OU.

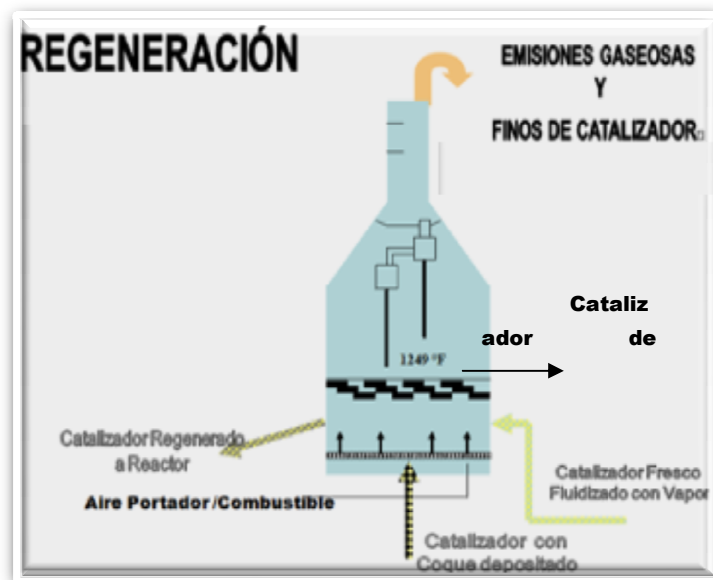


Figura 21: Esquema Genérico del Desgasificador

Como se puede observar, ésta OU posee 3 corrientes generales de entrada:

1. Aire Portador y vapor.
2. Catalizador con coque.
3. Catalizador Fresco.

Corrientes de salida:

1. Catalizador Regenerado.
2. Catalizador en Equilibrio.
3. Gases de Combustión del coque.

4. Finos de catalizador que escapan de los ciclones.

Si englobamos el proceso de la unidad de FCC se tiene lo que se muestra a continuación en la figura 22:

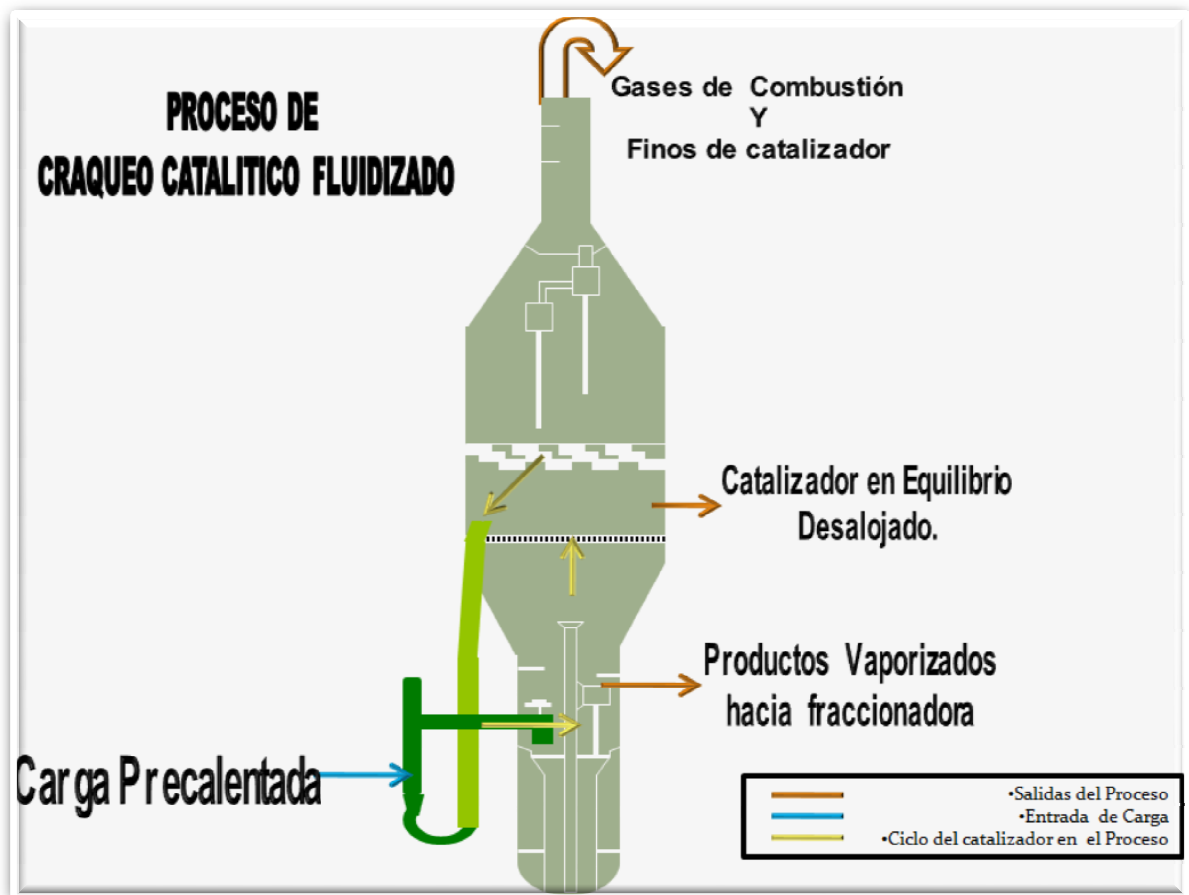


Figura 22: Esquema de Interrelación dentro de la UFCC.

Diagrama de flujo del proceso de la Unidad.

El siguiente esquema representa un diagrama de flujo donde se enlazaron las tres Operaciones Unitarias, indicando sus entradas y salidas.

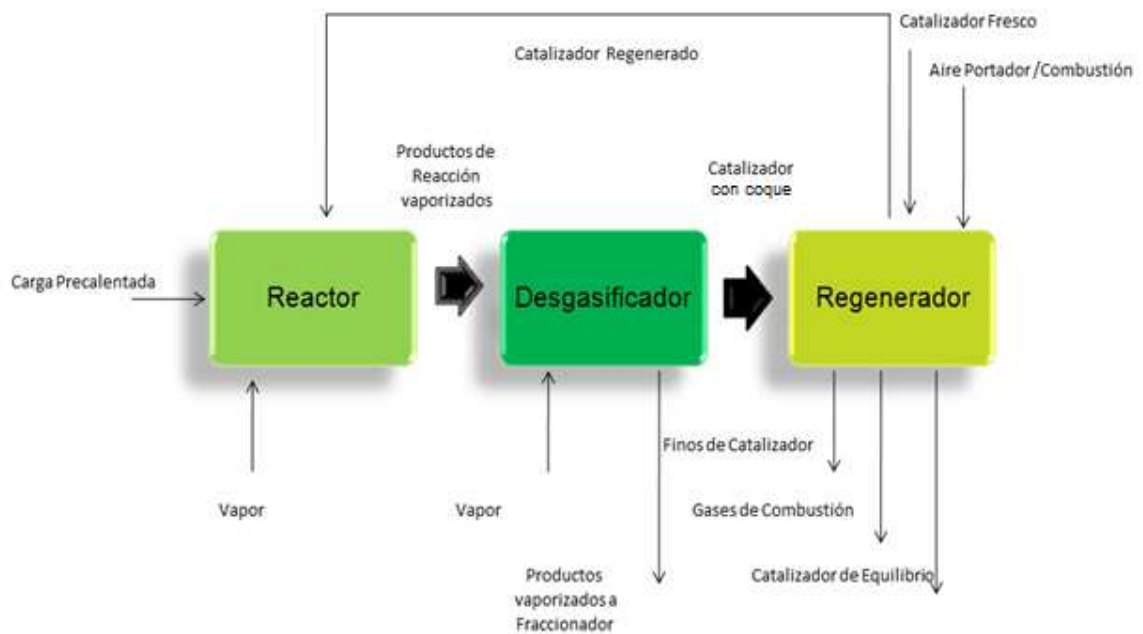


Figura 23: Diagrama de flujo de proceso de la Unidad de FCC.

El proceso de FCC ha sido dividido en tres Operaciones Unitarias que se encuentran estrechamente relacionadas en este diagrama se señalan las corrientes de entrada y salida al proceso.

Se realizó la evaluación preliminar de entradas y salidas del proceso según tres aspectos, señalándose aquí también las ineficiencias productivas que existen en el proceso.

Evaluación preliminar, de las entradas y salidas de las Operaciones Unitarias

Ineficiencias Productivas

Estas fueron identificadas a través de las inspecciones visuales y entrevistas con el personal operario :

- Fugas de Vapor identificadas en las tres Operaciones Unitarias.
- Fallas en la válvula SLV-2 en el reactor.
- Fugas de finos de catalizador.

Estas ineficiencias productivas están basadas en el hecho de que en estos aspectos el proceso no se lleva a cabo como fue diseñado.

En el caso de las fugas de vapor, es a causa de desgastes en las uniones y estructura de las líneas de servicio.

Los finos de catalizador expulsados, es a causa de la deficiencia operativa de los ciclones primarios y secundarios ubicados en el regenerador.

Las fallas en la válvula SLV-2 son producto de fallas en el equipo por mantenimiento que se destacan ya han sido solventadas.

Generación de residuos

- Fugas de finos de catalizador del regenerador.
- Generación y acumulación de catalizador de equilibrio como residuo del regenerador.

En este aspecto se ubican dos de las corrientes de salida identificadas en el Regenerador, con la diferencia que los finos de catalizador se escapan a la atmósfera y el catalizador de equilibrio que se desaloja del regenerador, si genera un problema al acumularse en la fosa destinada para tal fin.

Tratamiento de residuos.

En este aspecto se ubicó el catalizador en equilibrio retirado del regenerador.

La generación del catalizador de equilibrio ha requerido realizar licitaciones a empresas autorizadas por el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente y los Recursos Naturales, para que traten este residuo. Lo cual según lo investigado ha resultado en un proceso sumamente costoso.

Compromisos legales de la Empresa

En este aspecto se ubicaron tres de las corrientes del Regenerador:

- La acumulación y generación del catalizador en equilibrio ha generado un problema para la empresa en materia legal ya que no cuenta con las condiciones adecuadas para su disposición temporal, ni posee un plan de disposición final. Existen análisis recientes del residuo acumulado.(Se discutirán más adelante)
- La generación de finos de catalizador por el regenerador ha llevado a la empresa a realizar un Proyecto de Reducción de Emisiones de Catalizador a la Atmósfera (RECA) que está actualmente en ejecución y por políticas de privacidad no se puede hacer mención específica de sus características.

- La generación de los gases de combustión debido a que requerían ser evaluados los niveles de emisión de la fuente fija y cotejarlos con los límites permisibles según el Decreto 638: NORMAS SOBRE LA CALIDAD DE AIRE Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN ATMÓSFERICA. En la revisión de los estudios previos existentes al respecto se tiene que en la refinería existen tres Unidades de calidad de aire, una ubicada en Guanire , otra ubicada en Guaraguao, y la tercera en una unidad móvil que aun no ha entrado en funcionamiento, de las dos primeras unidades se tiene un registro de calidad de aire general, pero no existe una evaluación de esta fuente fija como lo indica el Decreto 638 en el Capítulo III , para poder conocer las concentraciones de los contaminantes emitidos.

Según lo anterior la corriente de gases de combustión del Regenerador y la del catalizador en equilibrio requieren especial atención por el compromiso que posee la empresa legalmente de disponer de acuerdo a la Ley N°55 Ley sobre Sustancias, Materiales y Desechos peligrosos y el Decreto 2635 en su Título II Capítulo II, el residuo del catalizador así como de emitir los gases de combustión por debajo de los límites máximos permisibles según el Decreto 638.

Esta información está basada en la Referencia [8]

Identificación de las Operaciones Unitarias Críticas

Para poder identificar cual(es) era(n) la(s) operación(es) crítica(s), se definieron los siguientes criterios para evaluarlas. Evaluación referenciada de la pasantía precedente [8]

Criterios

- A. Residuos generados:** en este aspecto se analizó la cantidad de residuo generado.
- B. Costo de tratamiento y la disposición de los residuos:** se analizó en caso de poseer corriente de residuos el nivel del costo requerido por su tratamiento o disposición.
- C. Requerimientos Legales relacionados con la corriente de residuo generado:** Nivel de exigencia legal existente según el tipo de residuo generado.
- D. Impacto Ambiental:** Nivel de impacto generado por las corrientes de residuos de la Operación.

Ponderación de Criterios

- Valor “0” correspondió a la acción nula referente al parámetro.
- Valor “1” correspondió a Nivel Bajo
- Valor “2” correspondió a Nivel Medio
- Valor “3” correspondió a Nivel Alto

Aplicación de Matrices

Tabla 5: Aplicación de matriz de selección de OU crítica.

Operación Unitaria	Criterios				TOTAL	Crítica
	A	B	C	D		
<i>Reactor</i>	0	0	0	0	0	No
<i>Desgasificador</i>	0	0	0	0	0	No
<i>Regenerador</i>	3	2	3	3	11	Si

Se determinó por la aplicación de esta matriz que la Operación Unitaria crítica era el regenerador por presentar 4 corrientes de contaminantes.

Caracterización Físicoquímica de las corrientes de salida del Regenerador

Las corrientes de salida identificadas en el Regenerador fueron:

1. Catalizador Regenerado.
2. Catalizador en Equilibrio.
3. Gases de Combustión del coque.
4. Finos de catalizador que escapan de los ciclones.

Se destaca que la primera corriente es de reciclaje en el proceso y por lo tanto sale del alcance de este proyecto. Las otras tres requieren especial atención, pero los finos de catalizador ya están incluidos en el otro proyecto llamado "Reducción de Emisiones de Catalizador a la Atmósfera"; entonces quedaron sólo dos corrientes de residuos para estudio de este proyecto, una gaseosa y otra sólida.

Se realizó una revisión del histórico existente en la refinería en lo referente a análisis físicoquímicos de estas dos corrientes, y se encontró que para el catalizador en equilibrio, (retirado del regenerador periódicamente y depositado temporalmente en una fosa), existe un análisis reciente hecho al catalizador depositado en esta fosa por más de 5 décadas el cual fue a finales del año 2006, cuyos resultados son reflejados en las siguientes tablas 6,7 y 8.

Tabla 6: Resultados de los Análisis Físicoquímicos realizados al catalizador depositado en la fosa, reportados en promedio de 8 puntos de muestreo.

Parámetros / Unidades	Resultados	Límites Máximos Permisibles		Metodología
		(Decreto 2635)		
		Art. 49	Art. 50	
pH	6,73	6-9	5-8	Agronomy 9 (1986)
Aceites y grasas (% en peso)	0,29	<3	≤ 1	EPA 9070
Humedad (%)	40,63	<50%	No tiene límites	ASTM D 280
Conductividad Eléctrica(mmhos/cm)	0,08	<12	<3,5	EPA 9050
Arsénico (mg/Kg)	<1,75	40	25	SW-846/6010B
Bario (mg/Kg)	53,44	40000	20000	SW-846/6010B
Cadmio (mg/Kg)	0,63	10	8	SW-846/6010B
Mercurio (mg/Kg)	<0,85	10	1	SW-846/6010B
Selenio (mg/Kg)	<2,00	10	2	SW-846/6010B
Plata (mg/Kg)	<0,24	10	5	SW-846/6010B
Cromo (mg/Kg)	37,13	500	300	SW-846/6010B
Zinc (mg/Kg)	37,36	500	300	SW-846/6010B
Plomo (mg/Kg)	22,23	500	150	SW-846/6010B

Tabla 7: Resultados de los Análisis realizados al catalizador depositado en la fosa, reportados en promedio de 8 puntos de muestreo.

Parámetros / Unidades	Resultados	Límites Máximos	Metodología
		Permisibles (Normas EPA)	
pH (Unidades) a 25°C	6,73	<2 ó >12,5	SMWW 4500H
FLASH POINT (°C). Inflamabilidad	>100	≥60	A.S.T.M. D-1310
Corrosividad+	0	6,35	COVENIN 3439:1999

+.: Velocidad de corrosión del acero SAE-1020 (mm/año)

Tabla 8: Resultados de los Análisis de lixiviados realizados al catalizador depositado en la fosa, reportados en promedio de 8 puntos de muestreo.

Parámetros / Unidades	Resultados	Límites Máximos	
		Permisibles	Metodología
		(Decreto 2635, Anexo D)	
Arsénico (mg/Kg)	<0,035	5,0	SW-846/6010B
Bario (mg/Kg)	<0,001	100	SW-846/6010B
Cadmio (mg/Kg)	<0,002	1,0	SW-846/6010B
Mercurio (mg/Kg)	<0,017	0,2	SW-846/6010B
Cromo Hexavalente (mg/Kg)	<0,005	5,0	SW-846/6010B
Níquel (mg/Kg)	0,1	5,0	SW-846/6010B
Plata (mg/Kg)	<0,005	5,0	SW-846/6010B
Plomo (mg/Kg)	<0,028	5,0	SW-846/6010B
Selenio (mg/Kg)	<0,050	1,0	SW-846/6010B

Estos Análisis fueron realizados por los Laboratorios Envirotec C.A. por solicitud de un macroproyecto de PDVSA-INTEVEP, y se realizaron siguiendo las Metodologías descritas en las Normas A.S.T.M; E.P.A. y en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Edición 20, 1999.

En lo que fue referente a la corriente gaseosa se revisó los análisis rutinarios que se hacen a estas emisiones por El Laboratorio de RPLC, y se determinó que sólo se hacen análisis de algunos parámetros (CO₂ , O₂ ,CO, H₂S) y se obvian otros que también corresponden a los gases de combustión emitidos por la unidad, dichos análisis son realizados semanalmente por revisión interna de los parámetros de operación pero los resultados son de carácter confidencial y no pueden ser mostrados en este informe. Se revisó también el Informe de emisiones de Fuente Fija en RPLC más reciente con el que cuenta la Gerencia de Ambiente e Higiene Ocupacional (AHO) que cabe destacar es el único porque es una gerencia nueva (2005) y no se encontró ninguno previo luego del cambio de administración de PDVSA en el 2003; en dicho informe para la Planta de

FCC sólo fueron testeados dos puntos y no se incluyó la chimenea del regenerador en estudio, razón por la cual se solicitó a la Gerencia presupuesto para realizar análisis pertinentes a los gases de combustión que son emanados por esta chimenea; como datos necesarios para llevar a cabo este proyecto y se informó además que requería ser incluida como punto de muestreo en el próximo muestreo de Fuente Fija.

La Gerencia solicitó un proceso de licitación para realizar dichos análisis para lo cual se definieron los siguiente parámetros a analizar Partículas sólidas, Dióxido de Azufre (SO₂), Oxido de Nitrógeno (NO_x), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂), Humedad y Velocidad de los gases. Se pretendía comparar los resultados aquí obtenidos con los Límites Máximos Permisibles, establecidos en el Decreto 638: "Normas de Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica". Las empresas consultoras Autorizadas por el Ministerio pertinente solicitaron además una evaluación previa para el punto de muestreo según la Norma COVENIN 1649/1996, para verificar que cumpliera con las condiciones adecuadas para la toma de muestra.

Se realizó una evaluación en campo de este punto verificando las condiciones requeridas en la Norma y los resultados se muestran a continuación:

Para la instalación de la plataforma de muestreo y la apertura de los puntos de muestreo (orificio o niples) se evaluaron tres aspectos según la Norma COVENIN 1649/1996 y algunos requerimientos de seguridad de las consultoras.

1. Ubicación de los puertos (orificio o niples) de muestreo

La norma COVENIN 1649:1966 (Chimeneas y ductos. Determinación de la ubicación y número mínimo de puntos de muestreo), define la altura a la cual deben instalarse los

puertos de muestreo. Esta norma sugiere dos alturas: "A" y "B", tal como se muestra en la siguiente figura:

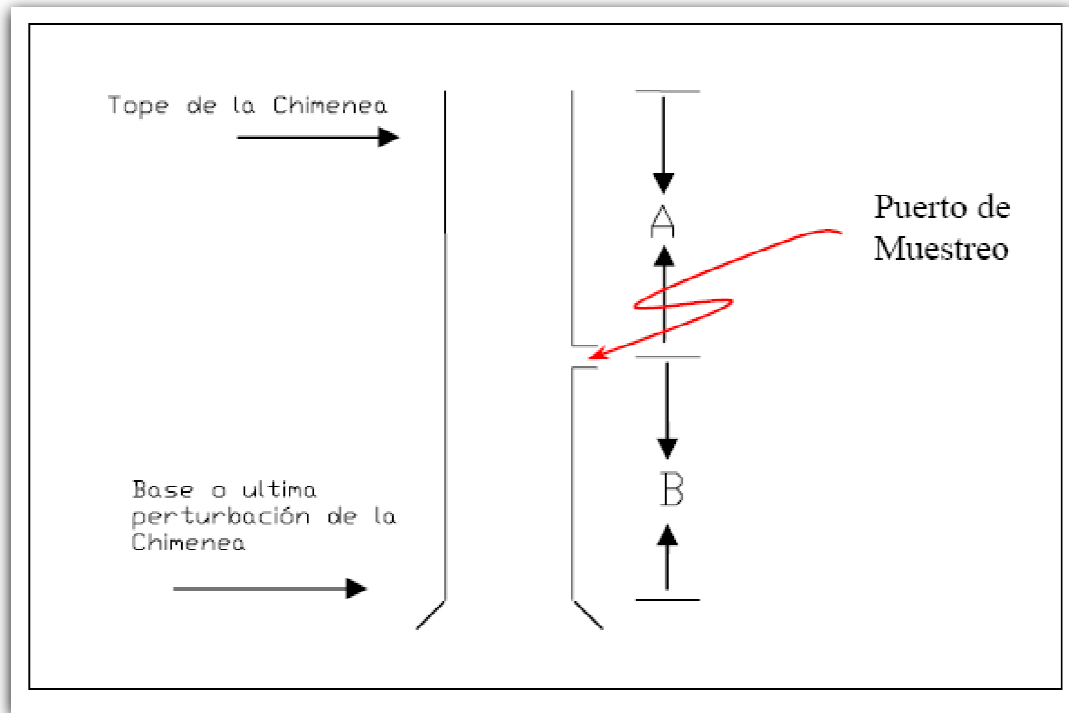


Figura 24 : Alturas Sugeridas por la Norma COVENIN1649/1996

A, es la distancia desde el punto de muestreo hasta el tope de la chimenea, la cual debe ser mayor o igual a dos (2) veces el diámetro de la chimenea ($A \geq 2D$).

B, es la distancia desde la base (o donde termina la última perturbación) de la chimenea hasta el punto de muestreo, la cual debe ser mayor o igual a ocho (8) veces el diámetro de la chimenea ($B \geq 8D$). SE SUGIERE QUE LA DISTANCIA "B" SEA MINIMO DE 4-5 metros.

En base a lo inspeccionado se obtuvo los siguientes Resultados que se muestran según la Imagen:



Figura 25: Imagen de la UFCC con señalamiento de parámetros.

La imagen fué tomada en la Planta y con la información técnica suministrada en la caseta de FCC, sobre la altura de la Unidad, el diámetro de la Chimenea y la distancia de la última perturbación se hicieron las estimaciones a escala de A y B los datos se reflejan en la siguiente tabla.

Tabla 9: Parámetros evaluados en la inspección de chimenea.

Parámetro	Medida (metros)
Altura de la Unidad	33
Diámetro de la Chimenea (D)	2
B	16
A	13

Se observa que estos parámetros cumplen con la Norma.

2. Diseño y apertura de los puntos de muestreo (orificio oniples)

Las dimensiones del niple deben ser tal como se muestra en la siguiente figura.

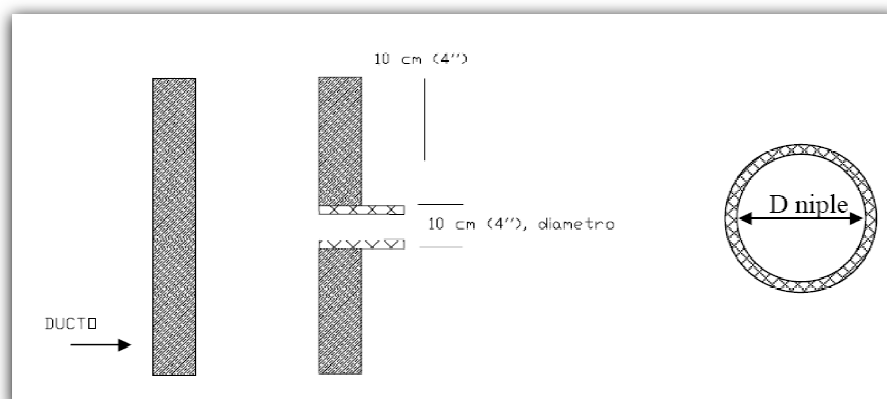


Figura 26: Dimensiones de Niple indicada por la Norma COVENIN 1649/1996

La tapa del niple puede ser roscada o bridada, esto queda sujeto a decisión de la compañía.

Las Normas COVENIN establecen que se recomienda instalar dos (02) puntos de muestreo, uno perpendicular al otro, para así facilitar la medición de la velocidad de flujo. en la figura se muestra como se deben instalar.

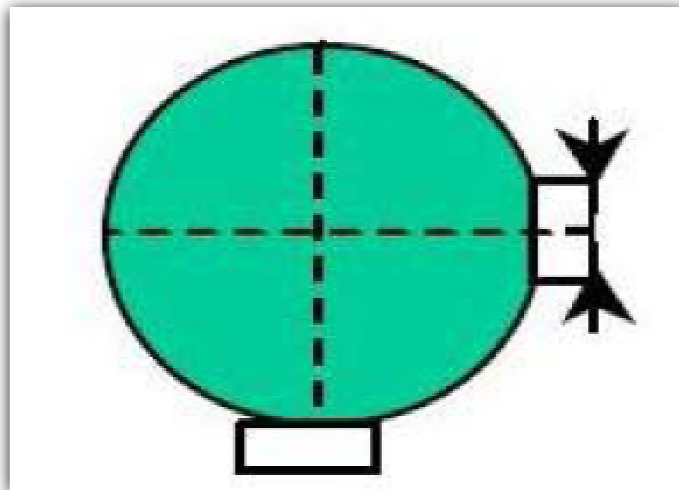


Figura 27: ubicación de puntos perpendiculares de muestreo.

La Inspección realizada en el niple de toma de muestra de la chimenea fue la indicada en la siguiente imagen.



Figura 28: Dimensiones del Niple.

Por la información técnica suministrada el Niple posee 1,5" : 3,8 cm de diámetro, esto destaca que en este parámetro el punto no cumple con las Normas COVENIN 1649/1996.

Si existen los puntos de muestreo perpendiculares



Figura 29: Ubicación de los dos Niples de muestreo en la Chimenea de UFCC.

3. Instalación de plataforma de seguridad

Cada consultora requería de condiciones de seguridad para la instalación de su tren de muestreo.

3.1 Estas deben estar fabricadas de acero, hierro forjado, fundición maleable u otro material equivalente, en caso de ambientes corrosivos se deberán extremar la calidad de los materiales de construcción.

3.2 Deben ser consolidadas a la estructura (chimenea) que la soporte.

- 3.3 La plataforma debe tener una prolongación a la altura de la baranda para facilitar el acceso, con una superficie adecuada de agarre y sin bordes afilados.
- 3.4 El piso de la plataforma debe tener una distancia libre horizontal mínima de 1,5 mt.
- 3.5 La distancia del piso de la plataforma a la baranda debe ser de un (01) metro como mínimo.(ver figura x) D Niple.
- 3.6 La distancia del piso de la plataforma al punto de muestreo debe ser de 1,5 mt.
- 3.7 Para facilitar la instalación del tren de muestreo se debe colocar un gancho por encima del puerto de muestreo (niple) a una distancia de 1,0 mt como mínimo. (ver figura x) SE SUGIERE COLOCAR ESTE GANCHO.

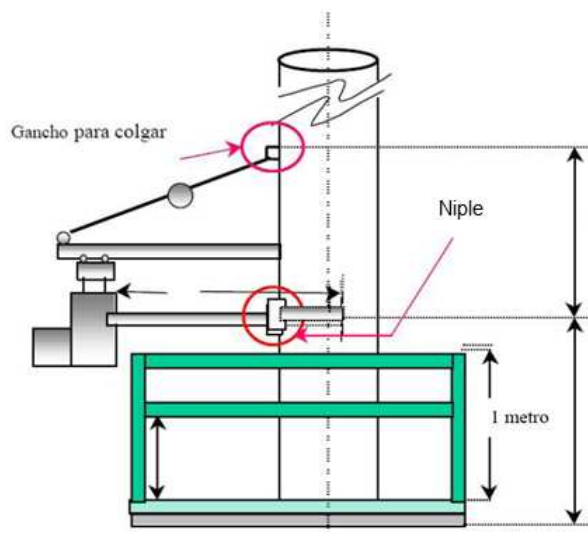


Figura 30: Condiciones puestas por la consultora para la plataforma de muestreo.

Todas estas condiciones fueron inspeccionadas y cumplieron con lo requerido para cada consultora, posterior a esto el proceso de licitación tardo más de lo esperado por trámites administrativos y por el inconveniente existente con el niple se buscó algo que lo solucionara momentáneamente como un tubo extensor que se acoplara al niple existente, aunque no fue viable porque se requería una abertura de estas dimensiones directamente a la chimenea por la Norma COVENIN 1649/1996.

En el transcurso del proyecto la Gerencia decidió por las sugerencias hechas, incorporar este punto de muestreo al Muestreo de Fuente Fija de RPLC del año 2008, se utilizó los datos recabados de este muestreo para el proyecto, pero este proceso también fué largo y se terminó sólo evaluando los siguientes parámetros que se muestran en el siguiente cuadro y fueron sacados algunos de los parámetros iniciales por condiciones del contrato master con la Empresa Envirotec que resultó ganadora de la licitación, es importante destacar que no se realizó la adecuación del niple según lo estipulado en la Norma COVENIN 1649/1996, sin embargo se tomó las muestras de dicho niple y aunque no se siguió lo indicado por la ley para una fuente que no había sido evaluada anteriormente en algunos de esos parámetros, por inconvenientes presentados.

Tabla 10: Resultados de Análisis hechos en las emisiones de la Chimenea de UFCC.

Parámetros Evaluados	Corrida I	Corrida II	Limite Permisible (Decreto 638 ART. 10)
CO (PPM)	1000	1200	400 PPM
NO _x (PPM)	6	6	300 PPM
SO ₂ (mg/m3)	<2,85	<2,85	5000 mg/m3
O ₂ (%)		3,8	-----
CO ₂ (%)		8,6	-----
N ₂ (%)		87,6	-----

Los análisis se realizaron siguiendo la Metodología descrita en las Normas EPA, COVENIN. Y Las Normas sobre la Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica (Decreto 638).

De estos análisis cabe destacar el elevado valor de CO que sobrepasan los valores establecidos según el Decreto 638.

Evaluación de las caracterizaciones hechas en las corrientes del Regenerador

Observando los resultados obtenidos en los análisis realizados previamente para la corriente sólida y durante el Muestreo de Fuente Fija en el 2008 para la corriente gaseosa se observó y analizó el cotejo con la Normativa Legal de estos resultados como lo muestran las tablas con la normativa legal vigente se observa:

- El residuo *sólido* que genera la Unidad de FCC posee los rangos de metales pesados, humedad y lixiviados dentro de los rangos permisibles según el Decreto 2635, al igual que se observó que las muestras analizadas no fueron corrosivas, ni inflamables, ni exhibieron características reactivas.
- Para la corriente gaseosas se observó, que dentro de los parámetros evaluados sólo uno, se salió del límite permisible según el decreto 638 en su Artículo 10, en cuanto a la máxima concentración permitida para Monóxido de carbono (CO), (400 PPM) y se obtuvo en dos corridas 1000 PPM y 1200 PPM respectivamente para las muestras de emisiones de la Chimenea del Regenerador de la UFCC.

Estos valores pueden ser debidos a una combustión incompleta del coque y una deficiencia en la acción del aditivo de Combustión que se utiliza actualmente, o en la cantidad usada que no es suficiente para elevar la temperatura ideal para combustión completa, en la fase densa del catalizador en el regenerador.

Diagnóstico del Regenerador de UFCC

Una vez realizado todo lo precedente, se analizó en detalle la operación de esta parte del proceso, para optimizar la operación del regenerador y así la de la UFCC.

El primer paso de esto requería de un *balance de masa* de las corrientes de contaminantes identificadas de este regenerador.

Corriente sólida: Catalizador de equilibrio desalojado del regenerador periódicamente.

Para esta corriente realizar un balance de masa requería conocer la cantidad de catalizador fresco que entraba diariamente al regenerador, las pérdidas en finos de catalizador por la chimenea, el valor de cuanto se desaloja periódicamente del regenerador, y cuanto se mantiene dentro del proceso.

Según la información recabada sólo se cuantifica la cantidad que se suministra diariamente de catalizador fresco que es en un rango de 5-8 Toneladas dependiendo de las características de la carga que entra al reactor, y el valor de lo que se desaloja mensualmente como promedio del regenerador es de 160 Toneladas, lo que diario sería 5,3 Toneladas, pero no se conoce con exactitud la cantidad que se pierde en finos se estima (estos datos son manejados de manera confidencial por el Proyecto RECA), ni se conoce cuanto es la rata de catalizador que se mantiene dentro del sistema sólo se estima alrededor de 300 Toneladas circulando, ya que lo que se busca siempre es mantener la tasa de conversión deseada a los productos requeridos, y estos parámetros varían en función de estos requerimientos.

Por la dificultad presentada para realizar el balance de masa con los datos recabados, se calculó que en promedio la tasa de generación de la corriente de catalizador en equilibrio era de 5,3 toneladas diarias, lo que significa un problema importante en cuanto a la generación de este residuo.

Corriente Gaseosa: Gases de combustión de coque depositado en el catalizador de equilibrio.

Para la corriente de gases de combustión se podía determinar la cantidad de sustancia contaminante de tres maneras: realizando un balance de materia de la combustión del coque depositado en el catalizador, en este caso se daría una idea aproximada. Utilizando los factores de emisión publicados para un regenerador del tipo de la UFCC de RPLC; en este caso también se daría un valor aproximado. El método más exacto resulta ser la toma de muestra directamente en la fuente, en este caso la muestra debe ser representativa del flujo que se evalúa.

Este último fue el método utilizado para la cuantificación de los contaminantes testeados como se señaló anteriormente en la tabla 10.

Determinación de las causas de los Flujos contaminantes del regenerador de UFCC

La única causa de ambas corrientes es el proceso en sí que ocurre en esta operación, el cual consiste en quemar el coque depositado en los poros del catalizador luego de las reacciones de craqueo que ocurren en el reactor, de esta combustión se generan los gases contaminantes, la primera corriente de contaminantes.

Por los requerimientos del proceso se debe mantener una conversión ideal y para esto el catalizador regenerado (en equilibrio) debe ser mezclado con catalizador fresco periódicamente para compensar el envejecimiento que va sufriendo el catalizador al ser regenerado continuamente, simultáneamente se debe además retirar una cantidad de este catalizador en equilibrio para así poder mantener el nivel de conversión deseada en la unidad al incorporar el fresco, lo que entonces genera la segunda corriente de contaminante que es sólida el Catalizador en Equilibrio.

Propuestas de mejoras para optimizar la operación del Regenerador de la UFCC

Corriente Gaseosa: Gases de Combustión de coque

Se realizó una investigación documental en lo referente a las innovaciones realizadas en unidades similares, a nivel internacional, con la finalidad de conocer las mejores prácticas disponibles para tratar y/o minimizar la generación de esta corriente y lo investigado se resume en:

- **Calderas de Monóxido de Carbono:** La energía presente en el gas de combustión del regenerador es demasiado valiosa para ser liberada a la atmósfera, se utiliza habitualmente para generar vapor en una caldera de monóxido de carbono. Tomado de la Publicación [9]
- **Introducir Aditivos:** los objetivos de estos aditivos son la reducción de emisiones, aumento de la rentabilidad y adecuación de la calidad de los productos de UFCC. Los aditivos de la Fábrica Carioca de Catalizadores S.A. y da Albemarle Catalysts son una opción para esto.

Ubicándonos en lo evaluado en la corriente de gases de la chimenea del regenerador se visualizó un exceso en los niveles de Monóxido de Carbono emitidos con lo referente a los límites máximos permitidos según el Artículo 10 del Decreto 6. Por lo tanto revisando lo que ofrece Albemarle Catalysts para este problema se tiene que hay dos tipos de aditivos que se pudieran aplicar:

KCO₁₅: Es un promotor de combustión basado en platino del tipo de los que se han utilizado por más de 30 años en las unidades de FCC, para catalizar la oxidación de CO a CO₂, el KCO₁₅ se produce mediante un proceso que distribuye uniformemente el Platino sobre un soporte de

alúmina especialmente proyectado, ya que cuanto mejor sea la dispersión del platino sobre el soporte, más eficiente será el promotor de combustión. Este aditivo reduce inmediatamente el diferencial de temperaturas entre las fases densa y diluida en el regenerador.

ELIMINOx: Se trata de la segunda generación de promotores de combustión de CO sin platino, se diseñó porque cuando se usan los promotores de combustión basados en platino, también se aumenta la oxidación de NO de parte del HCN, NH₃ y otros intermediarios nitrogenados reducidos. Además, la concentración en fase gas de compuestos reductores (como CO) disminuye aún más su disponibilidad para reaccionar con el NO. En resumen el uso de promotores de combustión de CO con Platino conduce a un aumento en la formación de NOx. ELIMINOx controla las emisiones de CO y el sobrecalentamiento que ocurre en los ciclones cuando no se controla el diferencial de calor de las fases densa y diluida, de manera efectiva, sin aumentar las emisiones de NOx como lo hacen los convencionales, posee además una gran estabilidad hidrotérmica en virtud de un soporte con cargas metálicas.

Ambas presentaciones son en polvo a granel, por bolsas o tambores.

- **Colocar Filtros a la salida de la corriente :**
 - *Filtros de Tela:* Remueven las impurezas por acción de hacer pasar la corriente de gas a través de telas y atrapar las partículas por un mecanismo similar al movimiento browniano a través de la fibra de la tela.
 - *Filtros de Agua:* Consiste en limpiar una corriente de gases al hacerla pasar por una torre por donde circula agua a contra corriente y redisuelve los contaminantes presentes en la corriente.
 - *Filtros Químicos:* Consiste en dispositivos que poseen sustancias químicas que son afines dependiendo el tipo de contaminante que se desee remover.

Corriente Sólida: Catalizador en Equilibrio.

Se realizó una investigación documental en lo referente a las innovaciones realizadas en el tratamiento de residuos similares, a nivel internacional, con la finalidad de conocer las mejores prácticas disponibles para tratar y/o disponer de este residuo optimizando su provecho:

- **Cemento Puzolánico:** de acuerdo a lo investigado de las propiedades físico-químicas del catalizador, y basado en un Trabajo de Tesis Doctoral [4], realizado por Sergio Vásquez en la Universidad Politécnica de Valencia, España en el año 2002. Se ha comprobado:

- Es posible preparar materiales conteniendo cemento/FCC con mejoras en resistencia mecánica y retracción, respecto a los materiales homólogos sin catalizador de FCC molido.
- Se ha podido establecer la gran actividad puzolánica del Catalizador de FCC, mediante la medida de la conductividad eléctrica en suspensiones acuosas de Ca/ Catalizador de FCC y cemento / Catalizador de FCC, siendo comparada con la del Metacaolín en las mismas condiciones. Estos productos son fundamentalmente silicatos cálcicos hidratados y gelenita hidratada, y su formación permite la obtención de microestructuras de mayor resistencia mecánica.
- Ya se han estudiado las proporciones de la mezcla, para obtener un comportamiento similar al del Metacaolín y superior al de otras puzolanas como el humo de sílice y las cenizas volantes de centrales termoeléctricas.
- Finalmente se ha demostrado que el catalizador de FCC, aunque contiene elementos minoritarios que pudieran tener un impacto medioambiental perjudicial (metales pesados y lantánidos), estos quedan fijados por la matriz conglomerante, resultando ser un material adecuado para la construcción también desde el punto de vista ambiental. Infiriendo al respecto que es una alternativa viable y provechosa para la disposición ambientalmente segura y saludable del residuo es la incorporación del residuo en la producción de cemento portland compuesto y/o en la producción de concreto armado y agregados livianos de concreto

- **Tratados de dual beneficio para la disposición del catalizador gastado:** Se trata de incentivar el uso de material residual como insumo de proceso y evaluar las tecnologías existentes en las cementeras, para su factible adecuación para procesar el catalizador en equilibrio como insumo en su proceso

Esta opción no sólo beneficiará a la Empresa en la disposición adecuada de su residuo sino que además beneficiará a otra empresa proporcionando materia prima de alta calidad, que si es incorporada en procesos como los de producción de cemento se ha comprobado que se dispone de manera segura y que al incorporar al producto se incrementa la calidad del mismo.

Todas estas propuestas deben ser analizadas técnico-económicamente para seleccionar la más viable a implementar.

VI.2. Diseño ó Formulación de Análisis técnico-económico en forma de matrices para aplicar a las alternativas propuestas.

Se propone un análisis por medio de una matriz de selección, para aplicarlo se deben definir los criterios de evaluación y la ponderación de estos.

Los criterios formulados para el análisis son los siguientes:

Descripción de Criterios:

Modificación del Proceso

Diseño: se refiere a que sí existe la necesidad de modificar el diseño de la unidad para implementar la alternativa.

Operaciones y/o actividades: se refiere a la necesidad de modificar operaciones y/o actividades de la planta para poder implementar la alternativa.

Costo: se refiere a evaluar el nivel del costo en cada uno de los siguientes aspectos para poder implementar la alternativa.

- **Económico**
 - **Mantenimiento**
 - **Compra**
 - **Tratamiento de Residuo.**

- **Ambiental:**
 - Impacto:
 - Social
 - Ambiental
 - Residuo
 - Generación

Periodo de aplicación: se refiere al período de tiempo que se requiere para implementar la alternativa de adecuación

Ponderación

Se propone evaluar cada criterio según la siguiente ponderación:

- Valor “0” corresponde a la acción nula referente al parámetro.
- Valor “1” corresponde a Nivel Bajo / Corto Plazo
- Valor “2” corresponde a Nivel Medio /Mediano Plazo
- Valor “3” corresponde a Nivel Alto / Largo plazo

Tabla 11: Pesos propuestos para la evaluación técnico económico de las alternativas propuestas

Criterio	Valor	Peso (%)
Modificación del proceso	5	38,46
Diseño	2	15,38
Operaciones y/ó actividades	3	23,07
Costo	6	46,15
<i>Económico</i>	<u>3</u>	<u>23,07</u>
• Mantenimiento	0,5	3,84
• Compra	1	7,69
• Tratamiento de Residuo	1,5	11,53
<i>Ambiental</i>	<u>3</u>	<u>23,07</u>
• Impacto	1	7,69
○ Social	1	7,69
○ Ambiente	1	7,69
• Residuo	1	7,69
○ Generación		
Período de Aplicación	2	15,38

El peso de cada aspecto se fijó en base a su nivel de importancia, según las prioridades del proyecto para la evaluación global.

Dentro de estos criterios se le dió un peso mayor al parámetro del costo, que representa el 46,15 % del total el cual a su vez se subdivide en dos aspectos: el costo económico y el costo ambiental especificados de la manera mostrada en la tabla 11, el siguiente criterio es el de modificación del diseño al que se le asigno un 38,46 % que se evaluará según dos aspectos como lo señala la tabla 11, y el último criterio que se propone evaluar es el aspecto de período de aplicación al que se le dió un peso de sólo el 15,38%.

Para obtener la evaluación final de cada propuesta se realizara una multiplicación de la ponderación de cada criterio por el valor.

Se seleccionará la alternativa que obtenga un menor puntaje total, a continuación se muestra un ejemplo de aplicación de la matriz diseñada a las alternativas propuestas para la corriente gaseosa (gases de combustión).

Tabla 12: Ejemplo de Aplicación de Matriz de Selección.

Criterio	Alternativa 1		Alternativa 2		Alternativa 3	
	Ponderación	Total	Ponderación	Total	Ponderación	Total
Modificación del proceso	-	2	-	6	-	13
Diseño	0	0	2	6	3	9
Operaciones y/o actividades	1	2	0	0	2	4
Costo	-	3,5	-	4	-	5
<i>Económico</i>	-	2,5	-	4	-	5
• Mantenimiento	0	0	2	1	1	0,5
• Compra	1	1	3	3	3	3
• Tratamiento de Residuo	1	1,5	0	0	1	1,5
<i>Ambiental</i>	-	1	-	0	-	0
• Impacto	-	0	-	0	-	0
○ Social	0	0	0	0	0	0
○ Ambiente	0	0	0	0	0	0
• Residuo	-	0	-	0	-	0
○ Generación	1	1	0	0	0	0
○ Minimización	3	0	0	0	1	0
Período de Aplicación	1	2	2	4	3	6
		7,5		14		24

Alternativas

1. Inclusión de aditivos para la minimización de emisiones de Monóxido de Carbono.
2. Complementación del Proyecto RECA con la inclusión de Filtros.
3. Tratamiento de esta corriente gaseosa, en cuanto al aprovechamiento del poder calorífico, en calderas a base de Monóxido de Carbono (CO) que utilicen esta corriente como fuente calorífica.

De este ejemplo se seleccionaría la primera alternativa, que corresponde a la inclusión de aditivos químicos para la minimización de emisiones de monóxido de carbono (CO), Y aunque actualmente se utiliza un aditivo similar se debe revisar entonces la cantidad utilizada y el tipo para optimizar la operación.

VII. CONCLUSIONES

- La evaluación del proceso en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado, determinando como Operación Unitaria Crítica, El Regenerador de la Unidad.
- Existen dos corrientes de contaminantes identificadas en el Regenerador, Una *corriente gaseosa* (producto de la combustión del coque depositado en el catalizador) y una *corriente sólida (generada)* por el catalizador en equilibrio que es retirado de la unidad periódicamente).
- Se proponen tres alternativas para optimizar y/o adecuar la corriente de contaminantes gaseosos del regenerador según las mejores prácticas ambientales disponibles. Uso de calderas de Monóxido de Carbono, Inclusión de Aditivos Químicos, Uso de Filtros .
- Se propuso una opción de reuso del residuo sólido producido en el Regenerador, para así aprovechar todas sus propiedades en un proceso de fabricación diferente, como puede ser el uso como insumo en la fabricación de cemento portland compuesto ó puzólanico.
- La matriz de selección para las alternativas de optimización y adecuación propuestas, fue formulada en base a tres criterios principales: Modificación del Proceso, Costo y Período de Aplicación.

VI.- BIBLIOGRAFÍA

1. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.(1998). **Prevención de la Contaminación.**
http://sisbib.unmsm.edu.pe/Bibvirtual/Publicaciones/indata/v01_n1/prevencion.htm, 2007.
2. Gerencia Corporativa de Ambiente e Higiene Ocupacional. (2006). **La Política Ambiental de la Nueva PDVSA.** Caracas. Asuntos Públicos PDVSA. Servicio Editorial.
3. Suárez, M (2004). García, **Las Arcillas: Propiedades y Usos.** E de Universidad Complutense (Madrid) y Universidad de Salamanca.
4. Velásquez, S,(2002). **Aplicaciones del Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC), en la preparación de conglomerantes hidráulicos. Estudio de sus propiedades puzolánicas,** Trabajo de tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia,España.
5. Sadeghbergr, R (2000). **Fluid Catalytic Cracking Handbook.** 2^{da} Edición; Gulf professional Publishing. USA..
6. PDVSA Gerencia General de Refinación (2006), **Guía de Refinería Puerto La Cruz.**
7. PDVSA Gerencia General de Refinación (1988) , **Manual de Operaciones de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado.**
8. Hernández, Y (2008). **Evaluación de la Corriente de Contaminantes sólidos de la Unidad de FCC de la Refinería Puerto La Cruz, PDVSA Edo Anzoátegui;** Trabajo de Pasantías Industriales. Universidad Central de Venezuela.
9. Allan, D (2005), **Revisión de las operaciones de refinación: Una mirada por detrás del cerco,** Oilfield Review. Houston, Texas, EUA.