



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE ADECUACIÓN E INTEGRACIÓN DE UNA TORRE DEISOHEXANIZADORA (DIH) EN EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN DE PENTANOS Y HEXANOS, PARA EL INCREMENTO DE OCTANO DEL ISÓMERO PRODUCTO EN LA REFINERÍA CADEREYTA”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTA:

JULIO CÉSAR AGUILAR BENITEZ

TUTOR:

ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr.: Fidel Vizcaíno García.
SECRETARIO: Dr.: Pedro Roquero Tejeda.
VOCAL: M. en I.: Jorge Arturo Recio Espinosa.
1er. SUPLENTE: M. en I.: José Antonio Ortiz Ramírez.
2° SUPLENTE: Ing.: Celestino Montiel Maldonado.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” Cadereyta, N.L.
Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos (LSyOP)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS

Ing. Celestino Montiel Maldonado.

Agradecimientos

Antes que a nadie, agradezco infinitamente a DIOS nuestro señor por darme toda la energía espiritual necesaria para lograr finalizar este proyecto. Gracias Jesús mi señor por estar conmigo.

Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por la formación recibida durante dos años en sus instalaciones, es un verdadero honor formar parte de la comunidad universitaria al sentir los colores azul y oro de nuestra máxima casa de estudios en nuestro país.

Catedráticos de la maestría; Dr. Martín Guillermo Hernández Luna, Maestro Manuel Vázquez Islas y Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda, por todas sus enseñanzas, son un ejemplo a seguir, sinceramente: Gracias.

Petróleos Mexicanos (PEMEX) por la oportunidad de brindarme todo su apoyo para la realización de mis estudios de maestría, siempre buscando la mejor capacitación de su personal, consolidándose como la empresa más importante de nuestro país.

Ing. Francisco Gabriel Toscano Martínez por hacer realidad este proyecto a través de sus gestiones y apoyo total para la realización del convenio de maestría en Ingeniería Química entre Pemex Refinación y la UNAM.

Ing. Dionisio Octavio González Rojo por todo el apoyo recibido durante su gestión como Gerente de la Refinería Cadereyta y actualmente como Subdirector de Planeación de Pemex Refinación.

Ing. Guillermo Trujillo Rendón por su gran labor en las propuestas de selección de temas de tesis y dar continuidad en todo el apoyo necesario para la continuación de este proyecto como Gerente actual de la Refinería Cadereyta.

Ing. Carlos Guillermo Murillo Castillo por su total y decidido apoyo para ser seleccionado como integrante de este proyecto.

Ing. Armando Vázquez Barrera e Ing. Juan Fernando Torres Abrego por las facilidades brindadas en la Refinería Cadereyta para poder realizar un proyecto acorde a las necesidades de Pemex-Refinación.

Sinodales del trabajo de tesis: Dr. Fidel Vizcaíno García, Dr. Pedro Roquero Tejeda, M.I. Jorge Arturo Recio Espinosa y M.I. José Antonio Ortiz Ramírez, por todos los comentarios y sugerencias para una mejor realización del presente trabajo.

Finalmente al Ing. Celestino Montiel Maldonado como Jefe del Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos (LSyOP), por todas las facilidades brindadas y la asesoría recibida para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Dedicatorias

A mi madre: Esperanza Benítez Valencia, por darme la vida y siempre estar conmigo en los momentos más importantes de mi existencia. Siempre estaré orgulloso de todo el amor que me has brindado.

A mis hermanos: Marco Antonio, Luis Ernesto y Esperanza, a lo largo de toda mi vida he aprendido cosas muy importantes a su lado, gracias por estar conmigo.

A tí: Corazón de María Sánchez Carreón (CORY), por tener la oportunidad de encontrarnos en el camino y continuar en nuevos proyectos juntos, eres lo más importante y el gran amor de mi vida.

CONTENIDO

	Página
Resumen	
CAPITULO I.....	1
1.- GENERALIDADES.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Justificación.....	3
CAPITULO II.....	5
2.-ANTECEDENTES.....	5
2.1. Panorama de los procesos de Refinación a nivel mundial.....	5
2.2. Esquema General del Proceso de Isomerización de parafinas C5's y C6's.....	8
2.3 Descripción y evolución del proceso.....	9
2.4 Procesos de Isomerización existentes.....	13
2.4.1 Plantas de Isomerización de gasolina ligera en México.....	20
2.5 Principios de Proceso en la Isomerización de C5's y C6's.....	21
2.5.1 Química de las reacciones de isomerización de parafinas.....	21
2.5.2 Mecanismos de reacción.....	24
2.5.3 Cinética de la isomerización.....	28
2.6 Variables de Proceso.....	30
2.7 Catalizador del proceso.....	35
2.8 Contaminantes del proceso.....	39
2.9 Descripción de la planta y equipos principales.....	43
2.10 Definiciones importantes en el proceso de isomerización.....	48
CAPITULO III.....	50
3.- METODOLOGÍA.....	50
3.1 Definición de la metodología a utilizar para el análisis del proceso.....	53
3.2 Consideraciones para el desarrollo del proyecto.....	54
CAPITULO IV.....	56
4.- DESARROLLO.....	56
4.1 Modelo de Simulación para la Columna Deisopentanizadora....	62
4.2 Modelo de Simulación para la sección de Reacción.....	66

4.3	Simulación Completa de la Planta con esquema original.....	68
4.4	Simulación con Propuesta de integración de la columna Deisohexanizadora DIH.....	74
CAPITULO V.....		84
5.- RESULTADOS.....		84
5.1	Comparación de resultados del Simulador vs Real de Planta....	84
5.2	Análisis de Resultados.....	96
CAPITULO VI.....		98
6.- INGENIERIA CONCEPTUAL DE PROPUESTA.....		98
6.1	Ingeniería conceptual de la nueva columna Deisohexanizadora.	98
6.2	Propuesta de Integración.....	102
6.3	Beneficios esperados con la integración.....	104
6.4	Evaluación económica para la integración.....	105
CAPITULO VII.....		107
7.- CONCLUSIONES.....		107
7.1	Conclusiones finales del Proyecto.....	107
CAPITULO VIII.....		110
8.- BIBLIOGRAFIA.....		110
CAPITULO IX.....		112
9.- ANEXOS.....		112
	Planta Isomerizadora de pentanos y hexanos Refinería Cadereyta.....	112
	Propiedades para la predicción de la calidad del producto Isomerizado.....	113
	Resultados en Excel para los escenarios propuestos en los Modelos de simulación.....	114
CAPITULO X.....		126
10.- GLOSARIO DE TERMINOS.....		126

Resumen

Las nuevas especificaciones para la preparación de gasolinas finales en los procesos de refinación del petróleo en los últimos 25 años, han demandado mejoras determinantes en la calidad de los combustibles para los motores de combustión de los automóviles. Este hecho ha sido determinante para que los procesos de refinación sean sujetos a mejoras sustanciales y definitivas para la protección del medio ambiente y de minimización de los efectos en la salud de los seres vivos, con la reducción de los contaminantes tales como: Azufre, compuestos nitrogenados, compuestos orgánicos volátiles (VOC's por sus siglas en Inglés), Aromáticos (benceno), contenido de olefinas y la eliminación definitiva de los aditivos con efectos en la salud como el tetraetilo de plomo y en los Estados Unidos (California), de los compuestos oxigenantes como MTBE (metil terbutil éter) por su impacto sobre los mantos freáticos.

En los países industrializados, estas medidas ya se aplican desde hace varios años, mediante procesos de mejora en la calidad de los combustibles. Estas legislaciones aplican a los distintos tipos de combustibles y han motivado cambios profundos en las refinerías a nivel mundial, las cuales debieron modificar sus procesos para adecuar la calidad de su producción a las nuevas especificaciones ambientales.

Las gasolinas han sido los combustibles que mayor atención han tenido por parte de los técnicos ambientalistas en estos últimos años. México no podría ser la excepción, por esta razón, Petróleos Mexicanos (PEMEX) a través de su subsidiaria PEMEX-Refinación se ha enfocado en la mejora continua de sus procesos, con el objetivo de cumplir con esta normatividad ambiental. En el caso del azufre, PEMEX-Refinación se ha dado a la tarea de disminuir considerablemente su contenido en la preparación de gasolinas finales con la incorporación de procesos de hidrosulfuración de gasolinas provenientes de las unidades de craqueo catalítico, motivo por el cual, se están llevando a cabo los proyectos de calidad de combustibles en las diferentes refinerías del país (combustibles limpios), con lo que se disminuirá el contenido de azufre en las gasolinas finales a valores menores de 30 partes por millón (ppm). Sin embargo, así como se llevan a cabo estos proyectos de mejora, se requiere también ver la posibilidad de tener un mejor aprovechamiento de los procesos para mejorar uno de los parámetros más importantes en la preparación de las gasolinas finales, el cual es el índice de octano o mejor conocido como octanaje de la gasolina, el cual es determinante pues afecta profundamente el desempeño de los motores de combustión interna de los automóviles.

Paradójicamente, los componentes de la gasolina más perjudiciales son los que aportan la mayor parte del octanaje en las mismas. Debido a esto, la disminución o eliminación de estos componentes prohibidos obliga a la adición de otros que repongan el octanaje perdido. Conviene que el número de octanos sea lo mayor posible, porque con mayor octanaje se puede utilizar una mayor relación de compresión en el motor, con lo que se aumenta el rendimiento termodinámico de la combustión.

Uno de los puntos más importantes en la formulación de gasolinas finales que ha cobrado más interés con la eliminación del aditivo tetraetilo de plomo, es el contenido máximo en % volumen de aromáticos totales y benceno, debido a que, inicialmente el índice de octano que aportaba el tetraetilo de plomo pasó a ser obtenido por un aumento en la concentración de hidrocarburos aromáticos, dando lugar a las gasolinas que se denominaron incorrectamente "*gasolinas ecológicas*". Actualmente las regulaciones ambientales marcan una disminución considerable en la concentración de benceno e hidrocarburos aromáticos, los cuales deben ser sustituidos por otros componentes en la preparación de gasolinas. Estos componentes deben ser menos contaminantes y deben aportar el octanaje que se obtenía por la presencia de los hidrocarburos aromáticos. Esto ha obligado a los refinadores a buscar otras fuentes de provisión de octanaje, como son por ejemplo; el alquilado (proveniente de la alquilación de butilenos en presencia de isobutano para formar compuestos del tipo trimetil-pentanos) y las gasolinas del proceso de isomerización de parafinas (isopentano y dimetil-butanos).

El proceso de isomerización de parafinas normales (n-pentano y n-hexano) ha cobrado un interés fundamental en las refinerías modernas de los países industrializados, con el objetivo de obtener gasolinas con mayor índice de octano y a su vez, eliminar completamente el benceno en el producto final de este proceso. Sin embargo, con el procesamiento de crudos cada vez más pesados en los procesos de destilación, se tiene mayor concentración de aromáticos y benceno en las procesos intermedios para la obtención de gasolinas finales. Actualmente en nuestro país, los procesos de isomerización utilizan tecnologías de un solo paso (convencionales), las cuales permiten obtener un producto con ciertas características de octano (hasta un máximo de 83 unidades de octano promedio), que limitan su uso como componente directo en la preparación final de gasolinas. Por este motivo, los procesos de isomerización requieren de mejoras en su diseño y/o modernizaciones para obtener un producto con mejor índice de octano y que a su vez aumente su producción al pool de mezclado final de gasolinas sin limitaciones.

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo general, desarrollar una propuesta de mejora para obtener un producto con una especificación de octano mayor a la tecnología de isomerización de un solo paso (convencional) que actualmente se utiliza en la Refinería Cadereyta, a través de la integración de una nueva columna deisohexanizadora DIH en el proceso DIP–Penex UOP, la cual permitirá la separación de compuestos de alto valor de octano (mezcla de isopentano y dimetil–butanos), así como el manejo de un corte selecto de recirculación (normal hexano y metil–pentanos) a la zona de reacción, con el fin de incrementar la relación de isomerización y obtener un producto de mayor valor agregado, disponible directamente para su mezclado en el pool de preparación de gasolinas finales.

Los objetivos específicos de la presente tesis son los siguientes:

1. Realizar la simulación completa de la planta de Isomerización de pentanos y hexanos, considerando la situación actual de condiciones de operación de la Refinería Cadereyta (esquema de procesamiento con 60% de crudo tipo maya, y con inclusión de la planta de coquización retardada, lo cual cambia considerablemente la calidad de alimentación de la gasolina ligera a la planta de isomerización, respecto al diseño original de esta planta de proceso).
2. Realizar la simulación con propuesta del nuevo esquema de la planta de Isomerización, al incluir la nueva columna deisohexanizadora (DIH), y definir la máxima capacidad de procesamiento de alimentación de pentanos y hexanos (gasolina ligera) a la planta isomerizadora con este nuevo esquema, así como el análisis de proceso para el comportamiento de la toda la planta con el esquema mencionado.
3. Realizar la propuesta inicial de integración de la nueva columna deisohexanizadora (DIH), tomando como base la información generada en la simulación del proceso y efectuar la evaluación de los beneficios económicos esperados con la propuesta.

CAPITULO I

1.- GENERALIDADES

1.1. Introducción

La Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” ubicada en el municipio de Cadereyta, Jiménez, Nuevo León fue inaugurada el 18 de marzo de 1979 como parte de la expansión en refinación de Petróleos Mexicanos a finales de la década de los 70’s, con el objetivo de satisfacer la demanda de combustibles de la zona norte del País. Su capacidad inicial de proceso fue de 235,000 BPD de crudo en la primera etapa de operaciones. La segunda etapa de este complejo de refinación, se llevo a cabo en la década de los 90’s, donde se integraron los procesos para; la elaboración de oxigenados y gasolinas de alto octano (MTBE, Alquilación e Isomerización). La última etapa de esta Refinería se realizó con la puesta en marcha del Proyecto Cadereyta 2000, donde se incrementó la capacidad de proceso a 275,000 BPD y se incluyo un esquema de operación del tipo fondo de barril (para procesar mayor volumen de crudo tipo Maya, además de la inclusión de la planta de coquización retardada), todo esto para incrementar la demanda de combustibles, sobre todo de gasolina y diesel, así como disminuir la producción de combustóleo.

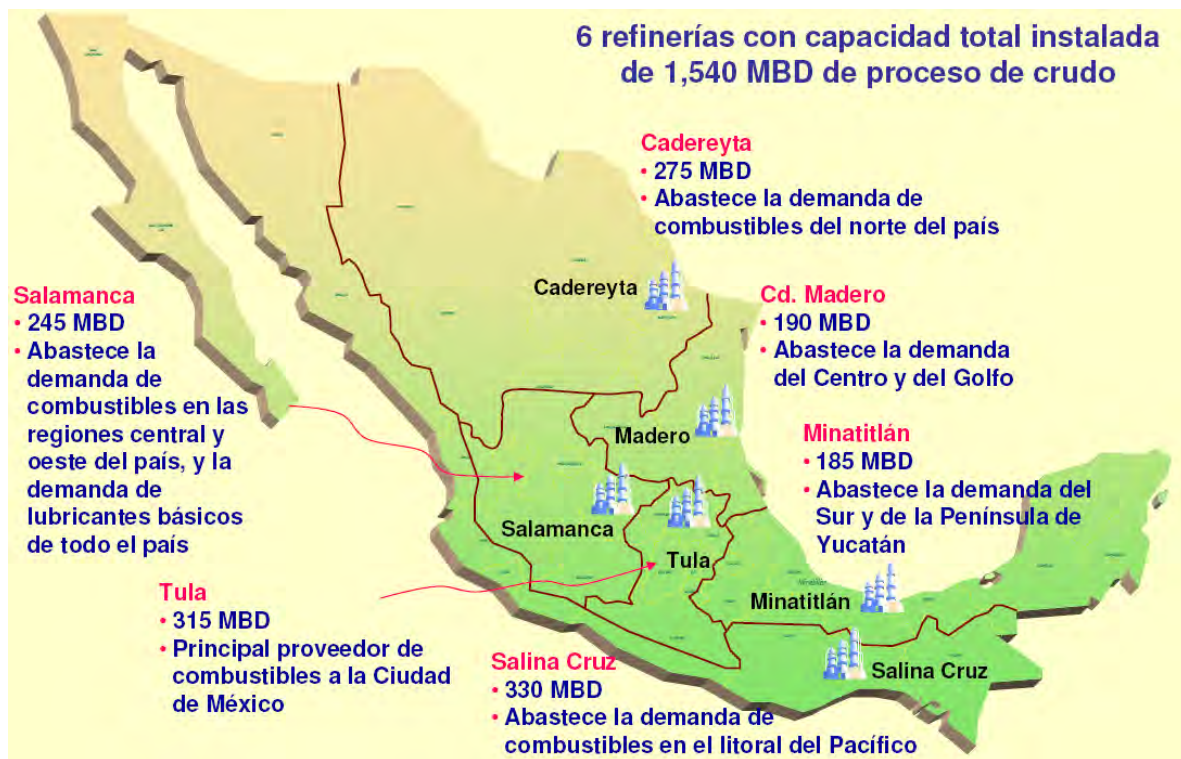


Figura 1.- Capacidad de proceso y ubicación de las 6 Refinerías en nuestro país.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Actualmente la Refinería cuenta con 28 Plantas de Proceso, con tecnología de punta (patentadas por; Universal Oil Products UOP, Foster Wheeler, ABB-Lummus, Stone & Webster, Phillips Petroleum Co. y el Instituto Francés del Petróleo IFP), además de contar todas estas instalaciones con Sistemas de Control Distribuido (Licenciadas por parte de; Siemens, Honeywell, ABB, Yokogawa y Fisher-Provox) para la operación segura y confiable de las unidades de proceso. Dentro de estas plantas existentes, se encuentra la unidad de Isomerización de gasolina ligera.

La planta Isomerizadora de pentanos y hexanos de la Refinería Cadereyta, tiene una capacidad original de diseño de 16,800 BPD de carga fresca de gasolina ligera proveniente de las unidades de hidrodesulfuración de naftas, a la torre Deisopentanizadora (DIP) y de 12,000 BPD de carga neta a la sección de reacción de Isomerización, Unidad UOP PenexTM [12]. Este esquema original de la planta permite obtener un producto con un número de octano de 81–83 unidades promedio para el producto de salida de la sección de reacción, y de 83–85 unidades de octano para la mezcla de producto final (isómero + isopentano del domo de la DIP) [4].

El proceso de Isomerización de la mezcla de pentanos y hexanos provenientes de las unidades de hidrodesulfuración de naftas, se lleva a cabo mediante un sistema de reacción (que cuenta con un catalizador de alta actividad a base platino soportado en alúmina clorada) en presencia de hidrógeno, para convertir las parafinas normales (n–pentano y n–hexano) en isoparafinas de alto octano (isopentano, 2,2–dimetil butano y 2,3–dimetil–butano) con el fin de incrementar el octano de esta corriente y obtener un producto adecuado para la preparación de gasolinas [11]. La planta del proceso de Isomerización de la Refinería Cadereyta, fue puesta en operación en el mes de Mayo de 1995, con el objetivo de aumentar la producción de gasolinas finales. En su primera etapa, esta unidad operó al 60% de su capacidad, debido a que únicamente procesaba carga de la unidad de hidrodesulfuración de naftas número 1 (U–400–I). Sin embargo, con la puesta en marcha del proyecto de modernización Cadereyta 2000, se realizó la puesta en servicio de la unidad de hidrodesulfuración de naftas número 2 (U–400–II), con la cual se incrementó la producción de pentanos y hexanos, lo cual generó que la unidad de Isomerización tuviera disponibilidad de carga para operar al 100% de su capacidad de diseño.

1.2. Justificación

Con la disponibilidad de carga a la planta del proceso de Isomerización, se ha logrado su operación al 95% de su capacidad de diseño, sin embargo, al incluir la mezcla de pentanos y hexanos de la unidad de hidrodesulfuración número 2 (sobre todo por el cambio en la calidad de esta mezcla de parafinas, derivado de operar esta unidad con gasolina proveniente de la planta de coquización retardada) la calidad de alimentación a la sección de isomerización ha cambiado (mayor contenido de olefinas y benceno), motivo por el cual, actualmente en la planta de Isomerización se obtiene un producto final (isómero + isopentano del domo de la DIP) con un número de octano promedio de 82–84 unidades.

Derivado de esta situación, se efectúa la propuesta de modificar el esquema de un solo paso (convencional) que actualmente se tiene en la planta de Isomerización de pentanos y hexanos, presentando una propuesta con esquema de recirculación para incrementar el número de octano promedio del producto de 83 a 88 unidades, mediante la adecuación e integración de una columna deisohexanizadora (DIH) corriente arriba del proceso de Isomerización, permitiendo con esto, que se lleve a cabo la separación de los componentes de bajo octano (corte selecto de hexanos) y estos sean recirculados, con el fin de que sean procesados nuevamente con la alimentación fresca a la sección de reacción de isomerización, generando con esto una mejor calidad del isómero producto.

- El presente estudio analizará el esquema actual existente en la planta Isomerizadora de pentanos y hexanos, mediante la simulación a las condiciones de operación actuales.
- Posteriormente se realizará la simulación para la adecuación e integración de una nueva columna deisohexanizadora DIH (con esquema de recirculación), para analizar y evaluar los beneficios que pueden ser obtenidos con esta modificación mayor y de la misma forma, definir la máxima capacidad de procesamiento con el esquema de recirculación, enfatizando el comportamiento de toda la planta Isomerizadora de pentanos y hexanos.

Para el presente trabajo se llevara a cabo lo siguiente:

1.- Revisión de las condiciones actuales de operación de la planta de Isomerización (modelo DIP–PenexTM), para evaluar y analizar que los equipos existentes puedan operar adecuadamente bajo el nuevo esquema de recirculación, sobre todo respecto a la máxima capacidad de procesamiento a la columna Deisopentanizadora (DIP), con el fin de no sobrepasar la capacidad de proceso de la sección de reacción (cuya alimentación incluirá el flujo de recirculación del corte selecto de hexanos propuesto en la columna Deisohexanizadora DIH). Todo lo anterior se evaluará con apoyo del simulador de procesos ASPEN–HYSYS versión 7.0 y/o PetroSim. Así mismo, se llevará a cabo el análisis del proceso para el logro de la calidad y rendimiento volumétrico del isómero producto.

2.- La evaluación y análisis de la nueva columna Deisohexanizadora con el fin proponer el esquema de recirculación a las condiciones actuales del proceso de Isomerización, incluyendo la ingeniería conceptual de la propuesta de modificación con el fin de determinar la viabilidad para realizar estos cambios en la unidad de Isomerización, para el beneficio en la rentabilidad de la Refinería, mediante la obtención de un producto isomerizado con calidad para ser integrado directamente en el pool de preparación de gasolinas de alto octano y a su vez, cumplir con las especificaciones cada vez más exigentes respecto al contenido en % volumen de aromáticos y benceno.

CAPITULO II

2.- ANTECEDENTES

2.1 Panorama de los Procesos de Refinación a nivel mundial.

En los últimos 25 años, los procesos de refinación en el mundo han sido objeto de cambios en su estructura y el manejo de sus productos, derivado de las nuevas legislaciones ambientales al que están sujetos los combustibles como la gasolina y el diesel. De hecho la preparación de gasolinas ha sufrido cambios significativos con la eliminación del tetraetilo de plomo (en la década de los 80's) y la reducción en: el **contenido de azufre**, **contenido de aromáticos**, **contenido de benceno** y contenido de olefinas, para cumplir con la reducción de emisiones de los motores de combustión de los automóviles, los cuales a su vez tienen mejores eficiencias en la combustión, derivados de nuevos diseños de ingeniería. Por este motivo, cada vez es más común denominar a estos productos como combustibles limpios.

Para esto, los refinadores se han dado a la tarea de encontrar soluciones para cumplir con la normatividad ambiental y a su vez, mejorar la calidad de sus productos. Uno de los puntos clave, es el mejoramiento del **índice de octano**, obviamente con el cumplimiento de las especificaciones ambientales. Las opciones para el mejoramiento del octano incluyen varias opciones, entre las cuales se encuentran: La reformación catalítica (con severidades mayores), mayor producción de gasolina en el proceso de FCC (ya sea con procesos de hidrot ratamiento de la carga de gasóleos y/o con la integración de procesos de hidrosulfuración de la gasolina catalítica producida), más unidades del proceso de alquilación y mejoras en los procesos de isomerización de las naftas ligeras (pentanos y hexanos) ^[6].

El impacto por cuestiones económicas en la formulación de gasolinas finales de alto índice de octano, ha derivado en la eliminación total de la corriente de gasolina ligera de bajo octano (**Ligth Straight Run Naphtha LSRN**, por sus siglas en inglés) en países desarrollados, por ejemplo; en la Comunidad Europea, la preparación de gasolinas ha derivado en un crecimiento de las unidades de Alquilación de olefinas (butilenos) y sobre todo de Isomerización de la gasolina ligera (como se muestra en la figura 2) ^[8].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

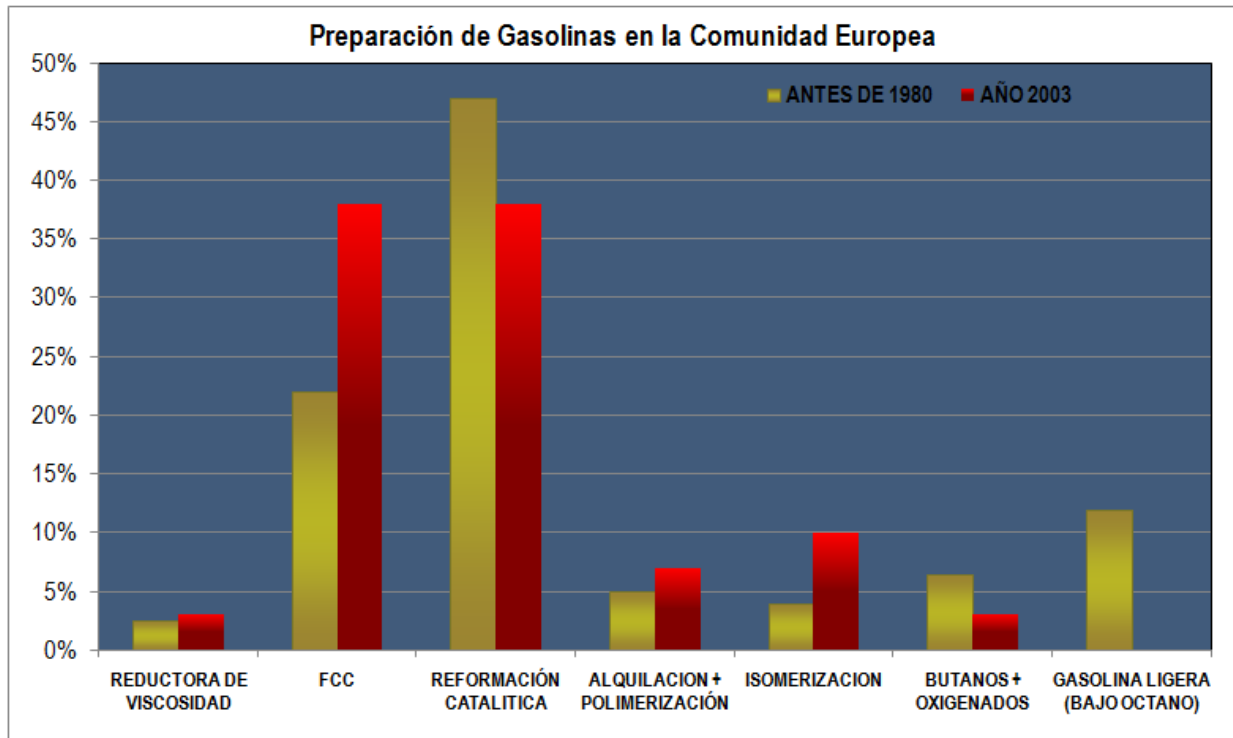


Fig. 2.- Cambios en la preparación de gasolinas finales en la Comunidad Europea [8].

La figura 3 muestra una comparación actual de la preparación de gasolinas en diferentes regiones del mundo.

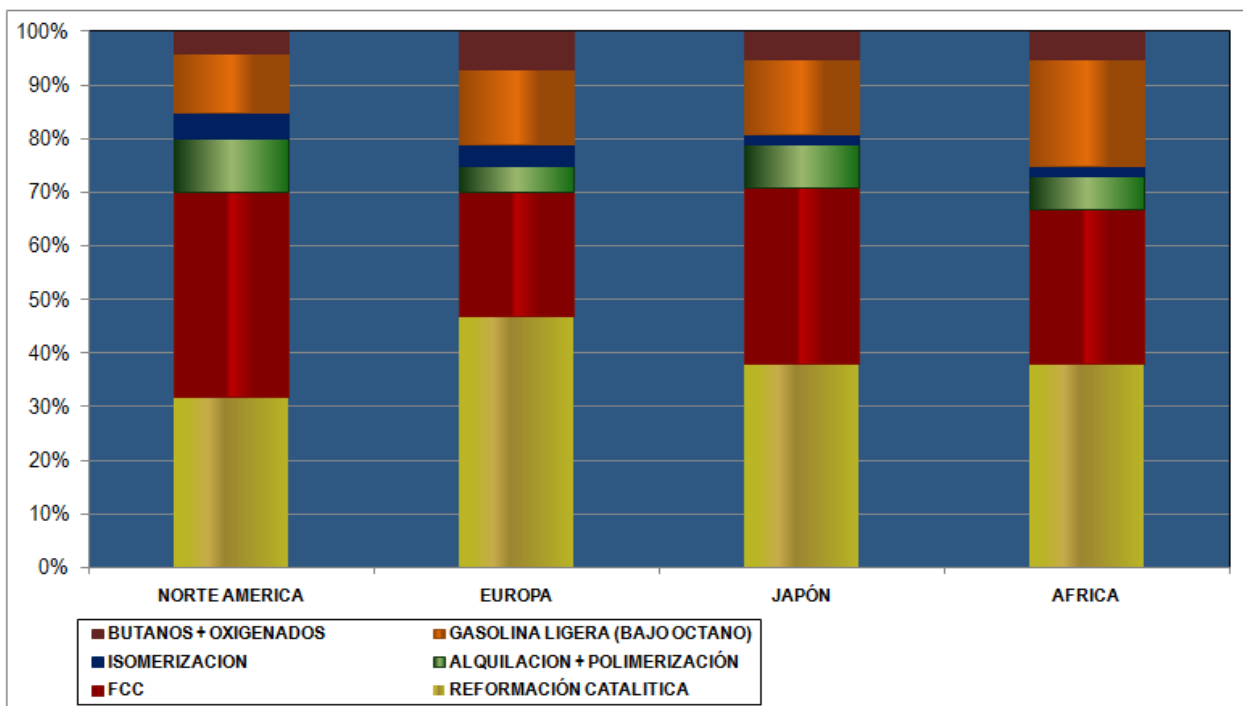


Fig. 3.- Proporción de componentes de preparación de gasolinas en diferentes regiones del mundo [8].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

En la mayoría de los países a nivel mundial, los **procesos de isomerización** representan una alternativa de solución viable para el procesamiento de la gasolina ligera, debido a las siguientes ventajas:

- ✓ Se obtiene una gasolina de alto octano sin presencia de aromáticos.
- ✓ No se tiene la presencia de azufre y muy bajas concentraciones de olefinas.
- ✓ Eliminan en su totalidad el benceno y pueden en algunos casos eliminar todos sus precursores.
- ✓ Operan con bajo consumo de hidrógeno.
- ✓ Tienen bajos costos de capital y operación.
- ✓ Se obtienen altos rendimientos de producto líquido (alrededor del 98%) y una fracción de gas.
- ✓ Están sujetos a ser fácilmente modernizados para mejora del proceso (esquemas con recirculación).

De hecho el proceso de isomerización ofrece las siguientes ventajas:

- ✓ Mejora la calidad de la gasolina ligera en términos de índice de octano.
- ✓ Satura el contenido de benceno presente y consume sus precursores.
- ✓ Incrementa el volumen de isómero como componente en la preparación de gasolinas, para el cumplimiento de las especificaciones ambientales más estrictas.

La figura 4 muestra esquemáticamente el manejo de la gasolina ligera una vez separada de la nafta pesada, la cual se envía al proceso de reformación catalítica.

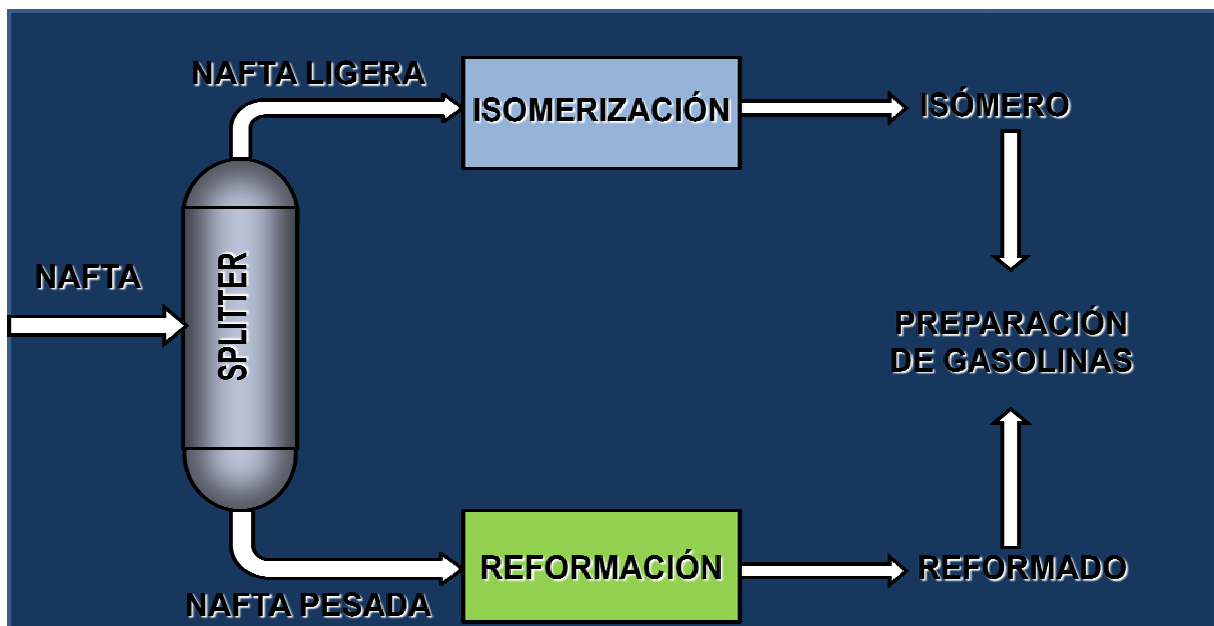


Fig. 4.- Esquemático de procesamiento de la gasolina ligera y nafta pesada ^[8].

2.2 Esquema general del proceso de Isomerización de parafinas C5's y C6's.

La figura 5 muestra un esquema del proceso de Isomerización del Tipo HOT (Hydrogen Once Through, de un solo paso) **Penex-UOP™**, similar al que se tiene en la Refinería Cadereyta.

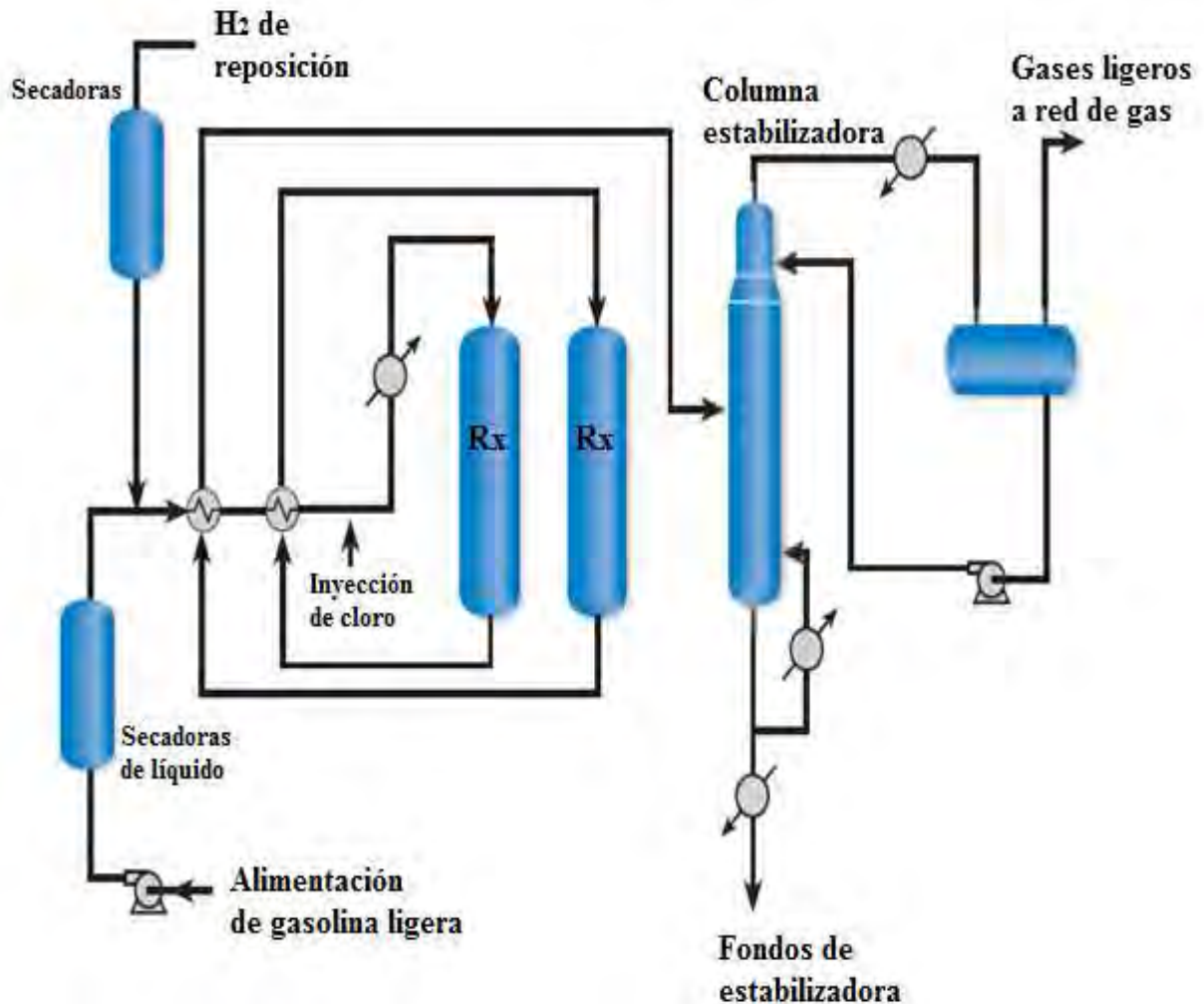


Figura 5.- Proceso de Isomerización **Penex-UOP™** [11].

Este proceso es muy sencillo en cuanto a su diseño y operación, además de que su desempeño ofrece un mínimo de capacitación y supervisión del personal que forma parte de su operación. Las condiciones del proceso no son severas y esto se ve reflejado en los requerimientos de; moderada presión de operación (28–31 Kg/cm²), baja temperatura de reacción (120–180°C), baja presión parcial del hidrógeno y alta velocidad espacial del catalizador.

2.3 Descripción y Evolución del Proceso.

El proceso de isomerización de gasolina ligera, está específicamente diseñado para la isomerización catalítica de pentanos y hexanos (así como una mezcla de ambos), las reacciones tienen lugar en una atmósfera de hidrógeno, sobre una cama fija de catalizador, a las condiciones de operación que promueven las reacciones de isomerización y minimizan el hidrocrackeo a moléculas ligeras. Idealmente, el catalizador de isomerización debe convertir la alimentación de parafinas (de bajo valor de octano) a moléculas ramificadas de alto número de octano, como el isopentano de 5 átomos de carbono, el 2,2-dimetil butano y 2,3-dimetil butano de 6 átomos de carbono. Sin embargo, la reacción de isomerización está limitada por el equilibrio químico, el cual con temperaturas bajas, favorece la formación de isómeros ramificados. Bajo condiciones comerciales, la proporción de isoparafinas a parafinas normales o lineales en el efluente del reactor para el pentano y los hexanos es de 3:1 y 9:1 respectivamente ^[14]. La distribución de equilibrio de los isómeros de 6 átomos de carbono es de aproximadamente 45/55 entre los dimetil-butanos (de más alto octano) y los metil-pentanos (de más bajo octano). Para alimentaciones típicas de C5's y C6's, el equilibrio limita el índice de octano de investigación (RONC) del producto isomerizado a valores aproximados de 81-83 sobre una base de proceso de un solo paso ^[11].

La alimentación a la unidad de isomerización es una corriente de C5's y C6's previamente hidrotratada, libre de azufre, nitrógeno, y agua. La remoción del azufre con el hidrotratamiento previo se requiere, debido a que el azufre disminuye la rapidez de reacción de isomerización y por lo tanto el número de octano del efluente del reactor (producto isomerizado). Su efecto es sin embargo temporal, y el catalizador recupera su actividad normal una vez que la concentración de azufre en la alimentación al reactor disminuye. El agua es el único contaminante potencial que puede envenenar permanentemente el catalizador y acortar su ciclo de vida.

La mayoría de la nafta pesada (C7+) es normalmente alimentada hacia el proceso de reformación, debido a su alto contenido de precursores aromáticos y además porque estos compuestos craquean a C3 y C4's bajo las condiciones de operación de la unidad de isomerización. De esta forma, el catalizador de la unidad de isomerización no es afectado por una alta concentración de C7+ en la alimentación. Sin embargo, en algunos casos, se puede requerir de un pretratamiento especial de la alimentación para remover los compuestos cíclicos y pesados (C7+), los cuales, pueden también ser procesados en la unidad de isomerización hasta cierto límite ^[11].

Obviamente, esto depende de 2 factores: primero; de las necesidades de cada refinería para manejar la corriente de nafta pesada que se alimenta al proceso de reformación (del cual depende la corriente de gasolina ligera), y segundo; de los cambios de procesamiento actuales en las refinerías, al disponer de crudos cada vez más pesados (con mayor contenido de azufre y de compuestos de tipo aromático). El benceno, si está presente en la alimentación, es hidrogenado a ciclohexano, el cual entonces es isomerizado a una mezcla de equilibrio entre metil-ciclopentano / ciclohexano, y parcialmente convertido a compuestos isoparafínicos. Esto representa una pérdida de octano, pero un incremento de volumen líquido. De la misma forma, la reacción de dehidrociclización (apertura de anillo) de naftenos es parcialmente promovida y el efluente del reactor contiene menos volumen de naftenos que en la alimentación.

Los equipos más importantes para una operación libre de problemas en la unidad de Isomerización son: Una guarda de azufre en la corriente de alimentación líquida, secadoras de carga líquida, secadoras de la corriente de alimentación de hidrógeno, intercambiadores de calor asociados a la zona de reacción, columna de estabilización del producto isomerizado y columna lavadora para neutralización de los ligeros que se envían a la red de gas combustible ^[11].

El proceso de isomerización normalmente tiene dos reactores con una configuración de flujo en serie, cada uno contiene un volumen igual de catalizador. Las válvulas y las tuberías están diseñadas de tal forma que se permite invertir las posiciones de proceso en los dos reactores y el aislamiento de cualquiera para el reemplazo de catalizador. Con el tiempo, el catalizador llega a ser desactivado por el agua, pero no por el hidrocarburo. Cuando el catalizador en el reactor principal está gastado, el reactor es puesto fuera de operación para su cambio de catalizador. Durante este período corto de tiempo, mientras el reactor no se encuentra en operación, el segundo reactor es utilizado para mantener operación continua hasta que el cambio de catalizador sea completado, permitiendo que se opere hasta casi un casi 100% del factor de flujo de alimentación, la conversión es moderadamente más baja. Después de que se completa la carga de catalizador al reactor, las posiciones de los 2 reactores se invierten. El diseño con 2 reactores permite que la unidad tenga una eficiencia del 100% y reduce los costos por consumo de catalizador, haciendo prácticas las reposiciones parciales, esto también permite que la unidad se diseñe con un inventario más pequeño de catalizador, de esta forma, se reducen los costos de capital por el catalizador ^[12].

Tanto la hidrogenación del benceno como las reacciones de isomerización son exotérmicas, y hay aumentos de temperatura a través del reactor. El equilibrio requiere que la temperatura de reactor sea lo más baja posible como la actividad del catalizador lo permita. Con un solo reactor, esto conduciría a una temperatura de entrada baja y a relaciones de isomerización bajas en parte de la cama de catalizador.

El sistema de dos reactores permite la imposición de un gradiente de temperatura inverso por enfriamiento entre los 2 reactores, por lo tanto, el efluente del primer reactor es enfriado por medio de un intercambio de calor con la corriente fría de alimentación (al 1er. reactor) antes de entrar al segundo reactor. El 1er. reactor puede por lo tanto operar a una temperatura más alta y lograr una rapidez de reacción mayor, de esta forma, la mayor parte de la isomerización se logra con una alta velocidad en el primer reactor y bajo condiciones más favorables del equilibrio termodinámico en el segundo reactor.

Para mantener la actividad del catalizador, se agrega continuamente con la alimentación de C5's y C6's e hidrógeno, una pequeña cantidad de cloruro como promotor (tetracloruro de carbono y/o percloroetileno) que se convierte en ácido clorhídrico en el reactor. Debido a que el catalizador funciona con cantidades muy pequeñas de promotor (medido en partes por millón), no es necesario tener un equipo de separación para recuperar y reutilizar el ácido clorhídrico, permitiendo que este salga de la columna de estabilización junto con los componentes ligeros (C1 a C4). La cantidad de gas que sale de la estabilizadora es baja, debido a la naturaleza selectiva del catalizador, que permite muy poco hidrocraqueo de la carga de pentanos y hexanos. Este gas de la columna de estabilización, contiene además de los componentes ligeros, el hidrógeno no consumido en el reactor. Esta corriente de gas, fluye hacia una columna neutralizadora para remover el ácido clorhídrico, antes de enviar esta corriente hacia la red de gas combustible de la refinería.

El catalizador por sí mismo no es corrosivo en la planta y a pesar de la presencia de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico durante la operación, el secado de toda la unidad durante el pre-comisionamiento y arranque permiten que los reactores sean construidos de acero al carbón. En la práctica comercial, se ha demostrado lo adecuado de este material, así como, representa un menor costo de inversión de capital para la construcción de estas unidades.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

El proceso de Isomerización de parafinas C5's y C6's (gasolina ligera) tuvo su inicio comercial a mediados de la década de los 30's, con el uso de catalizadores del tipo Friedel-Crafts (los cuales tenían muy alta actividad a bajas temperaturas, pero eran demasiado sensibles a los contaminantes y generaban muchos problemas de corrosión en las instalaciones). Sin embargo, al final de la década de los 50's, específicamente en 1958, cuando la compañía Universal Oil Products patentó el proceso **Penex-UOP™** con el uso de catalizadores del tipo alúmina clorada, se considera el despegue industrial de estos procesos, los cuales a través del tiempo han sufrido mejoras para incrementar la calidad del producto isomerizado, con el descubrimiento de nuevos catalizadores (para mejorar la selectividad de isomerización) y además con el fin de minimizar los costos de operación y de inversión de capital para su construcción. La figura 6, muestra la evolución que han tenido los procesos de isomerización patentados por la compañía UOP.



Fig. 6.- Innovaciones en el proceso de Isomerización [8].

2.4 Procesos de Isomerización existentes.

En la actualidad existen 3 tipos de procesos de isomerización a nivel industrial de la gasolina ligera (mezcla de C5's y C6's), estos son los siguientes ^[1]:

1. Proceso de Isomerización a altas temperaturas (360–440°C), el cual utiliza un catalizador del tipo alúmina fluorada.
2. Proceso de Isomerización a temperaturas moderadas (250–300°C), que maneja catalizadores a base de zeolita.
3. Proceso de Isomerización a bajas temperaturas (120–180°C) cuando se utilizan catalizadores del tipo alúmina–clorada con base de platino y/o (180–210°C) para catalizadores de nueva generación del tipo óxidos metálicos.

Los esquemas de estos tipos de procesos de isomerización, son análogos generalmente. Las diferencias están definidas por el desempeño del catalizador utilizado de acuerdo a su tipo. El principal parámetro del proceso de isomerización es la **temperatura de reacción**, la cual impacta en el número de octano del isómero producto. De esta forma, la clave es entender la termodinámica de la reacción de isomerización. Primero, todas las reacciones de isomerización de hidrocarburos tienen un equilibrio de reacción (debido a que son reacciones reversibles), y el rendimiento de isoparafinas al equilibrio aumenta al reducirse la temperatura, sin embargo, este equilibrio solamente se puede alcanzar después de un tiempo infinito de residencia en la zona de reacción y/o a un equivalente muy pequeño de espacio velocidad del líquido por hora (LHSV). Por otra parte, un aumento en la temperatura, corresponde a un aumento en la rapidez de reacción, de manera que, a una baja temperatura, el rendimiento actual será más bajo que el rendimiento al equilibrio, debido a la baja rapidez de reacción. De forma contraria, a una mayor temperatura, el rendimiento a las condiciones del equilibrio será alcanzado más fácilmente, debido a una rapidez de reacción alta. En consecuencia, a una mayor temperatura el rendimiento de isoparafinas está limitado por el equilibrio (**limitación termodinámica**) y a una menor temperatura está limitada por la baja rapidez de reacción (**limitación cinética**). Esto es uno de los motivos por el cual el nivel de conversión de parafinas a isoparafinas en los catalizadores del tipo zeolita es bajo, debido a la limitación por el equilibrio termodinámico. En el caso de catalizadores del tipo alúmina–clorada y/o óxidos metálicos la conversión de parafinas es más alta debido a un mayor contenido de isoparafinas en el producto a las condiciones del equilibrio termodinámico.

Las tecnologías del proceso de isomerización con diferentes tipos de catalizadores se mencionan a continuación ^[1]:

A. *Isomerización con catalizadores del tipo Zeolita:* Este tipo de catalizadores son menos activos y se utilizan en operaciones a altas temperaturas, en comparación con otros tipos de catalizadores, razón por la cual, el número de octano del producto isomerizado es bajo. El esquema tecnológico de este tipo de procesos requiere del uso de calentadores a fuego directo y un compresor de hidrógeno de recirculación, debido a la alta relación H_2 /hidrocarburo que requiere el proceso. Los principales licenciadores de este proceso son UOP (HS-10), Axens (IP-632) y Süd-Chemie (Hysopar). La figura 7 muestra un esquema de flujo de este tipo de proceso.

B. *Isomerización con catalizadores del tipo alúmina-clorada:* Este tipo de catalizadores son más activos y proporcionan un índice más alto de octano del producto isomerizado. Así mismo, requieren de una inyección continua de un cloruro orgánico (tetracloruro de carbono y/o percloroetileno) para mantener una actividad alta en los sitios ácidos. El esquema de este proceso requiere el uso de secadoras de carga líquida y secadoras de hidrógeno de alimentación, así como de una columna lavadora con solución de NaOH al 10% en peso, para la neutralización de los gases ligeros (por la presencia de HCl). Los principales licenciadores de este proceso son UOP (I-8, I-80, I-8 Plus, I-82) y Axens (ATIS-2L). La figura 8 muestra un esquema de este proceso.

C. *Isomerización con catalizadores del tipo óxidos metálicos sulfatados:* Este tipo de catalizadores son los que han tenido mayor interés en los últimos años, debido a que una de sus ventajas es la de poder operarse a mediana y baja temperatura, además de que el ciclo de vida del catalizador es de 8-10 años, sin embargo, tienen un producto con un octano ligeramente más bajo que el obtenido con catalizadores del tipo alúmina-clorada (1 a 2 unidades). Otra de las ventajas es que la alimentación puede tener mayor cantidad de benceno, el cual es hidrogenado eficientemente por estos catalizadores. El esquema de este tipo de procesos requiere únicamente de un compresor de hidrógeno de recirculación. Los principales licenciadores de este tipo de procesos son UOP (con su tecnología Par-IsomTM) y la tecnología de JSC "NPP Neftehim" (Izomalk-2). La figura 9 muestra un esquema de flujo de este tipo de proceso.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

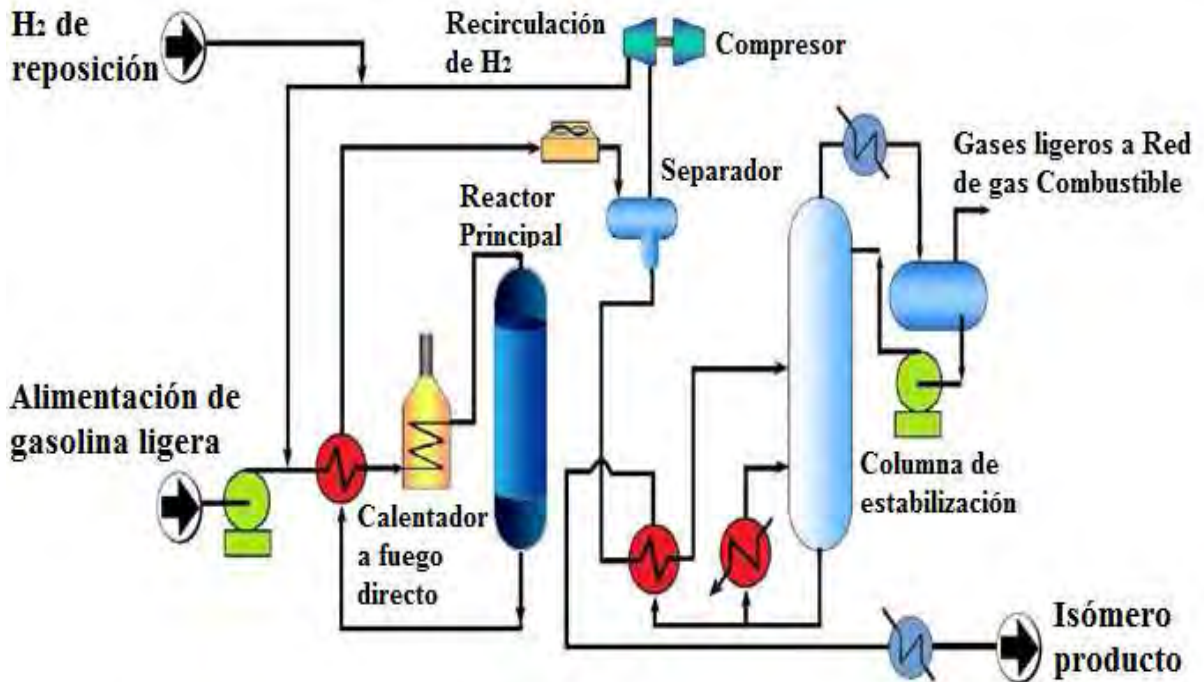


Figura 7.- Diagrama de flujo del proceso de Isomerización con catalizador del tipo Zeolita ^[1].

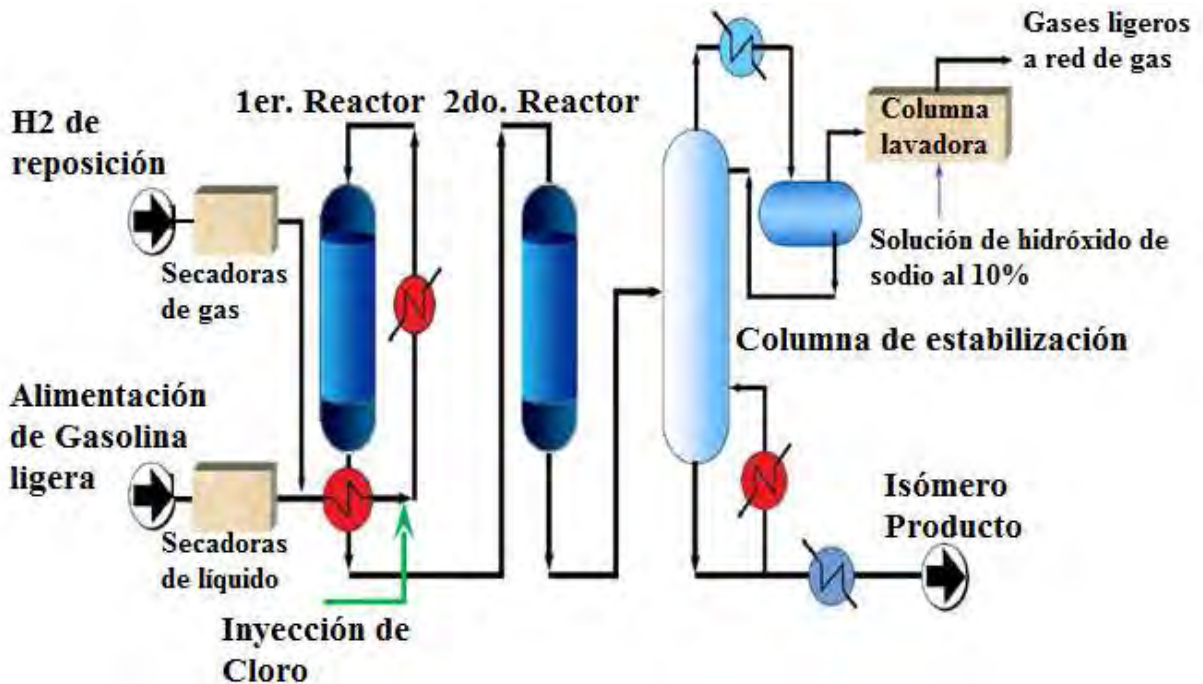


Figura 8.- Diagrama de flujo del proceso de Isomerización con catalizador basado en Alúmina clorada ^[1].

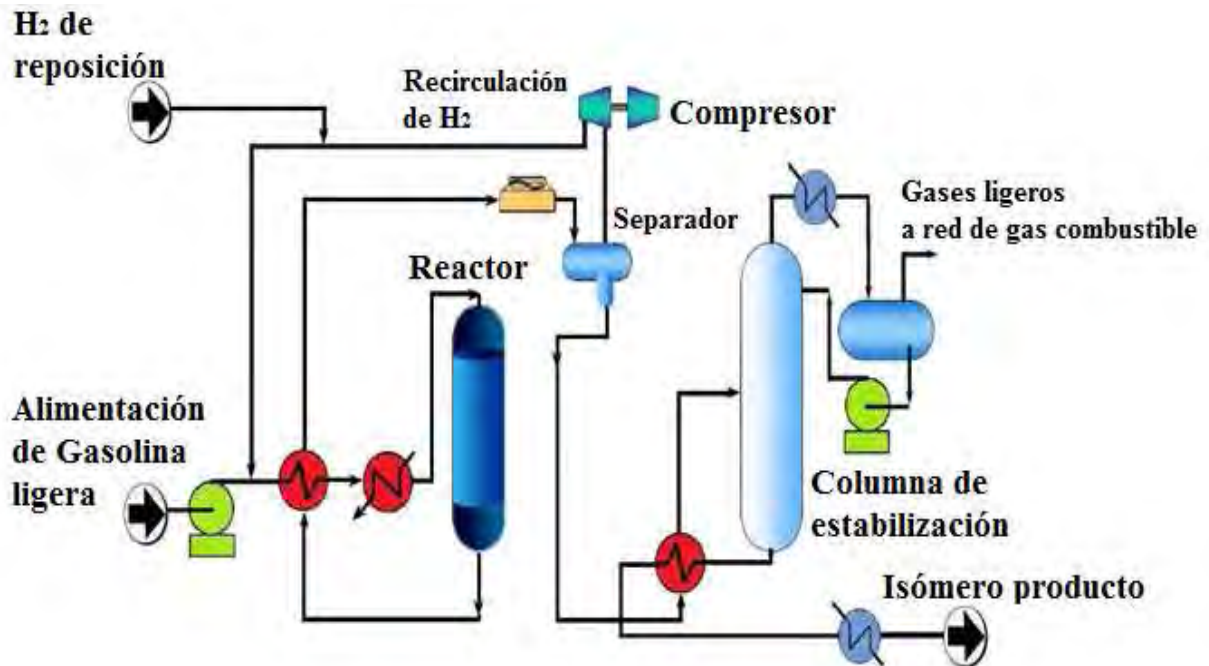


Figura 9.- Diagrama de flujo del proceso de Isomerización con catalizador del tipo Zirconio sulfatado ^[1].

Los esquemas tecnológicos de los procesos de Isomerización, abarcan desde el esquema sencillo de un solo paso (**Once Through**) sin recirculación, el cual es económicamente eficiente y normalmente se instala con un mínimo costo de inversión (figura 10). El esquema que incluye una columna deisopentanizadora (**DIP**) antes de la sección de reacción, permite producir un isómero de mayor número de octano, incrementando el nivel de conversión del n-pentano y reduciendo simultáneamente los requerimientos de energía del reactor, esta tecnología es razonable cuando el contenido de isopentano en la alimentación es mayor de 15 % en peso, este es el esquema actual que se tiene en la Planta de Isomerización de la Refinería Cadereyta (figura 11). El esquema con columna deisohexanizadora (**DIH**) después del reactor de isomerización, es una de las más sencillas formas para producir un isómero de mayor número de octano. En este caso, los componentes de bajo octano no convertidos (normal hexano y metil-ciclopentanos) son recirculados hacia la zona de reacción. Sin embargo, este esquema por sí solo (figura 12), permite incrementar únicamente la conversión de hexanos, pero no aumenta el contenido de isopentano en el producto. El esquema de proceso también puede incluir ambas columnas DIP-Isomerización-DIH (lo cual aún genera un mayor beneficio, este es el caso de la **propuesta de integración de la columna DIH para la unidad de Isomerización de la Refinería Cadereyta**).

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Existen también esquemas con recirculación de n-pentano y n-hexano para la total conversión de parafinas lineales a isoparafinas, las cuales pueden ser realizadas por columnas de destilación (con DIP, DIH y además una columna depentanizadora) y/o por adsorción a través de malla molecular. El método de adsorción molecular (en fase líquida o fase vapor), está basado en la capacidad de los poros con tamaño definido de malla molecular, para adsorber selectivamente las moléculas de parafinas lineales. La siguiente etapa es la desorción de las parafinas normales y su recirculación a la corriente de alimentación. Las etapas de adsorción y desorción son realizadas en ciclos continuamente. La compañía Axens ofrece 2 patentes avanzadas del proceso de isomerización con adsorción por malla molecular, el proceso **IPSORB** (figura 13) y el proceso **HEXORB** (figura 14) [3]. UOP ofrece el proceso de isomerización con adsorción por malla molecular en fase vapor (Penex/Iso Siv) y el proceso en fase líquida (Penex/Molex™), además ofrece un proceso más moderno, el cual combina la separación con adsorción de las parafinas normales no convertidas a isómeros y una columna deisohexanizadora (Penex / DIH / Pentane PSA). La tecnología del proceso Penex-Plus™, la cual está especificada para alimentaciones con alto contenido de benceno (7–30 % volumen, en el caso de la fracción de gasolina ligera) incluye una sección de hidrogenación del benceno como tratamiento previo de la alimentación a la sección de isomerización [1].



Fig. 10.- Esquema del proceso de Isomerización Penex (Hydrogen Once Through) [8].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

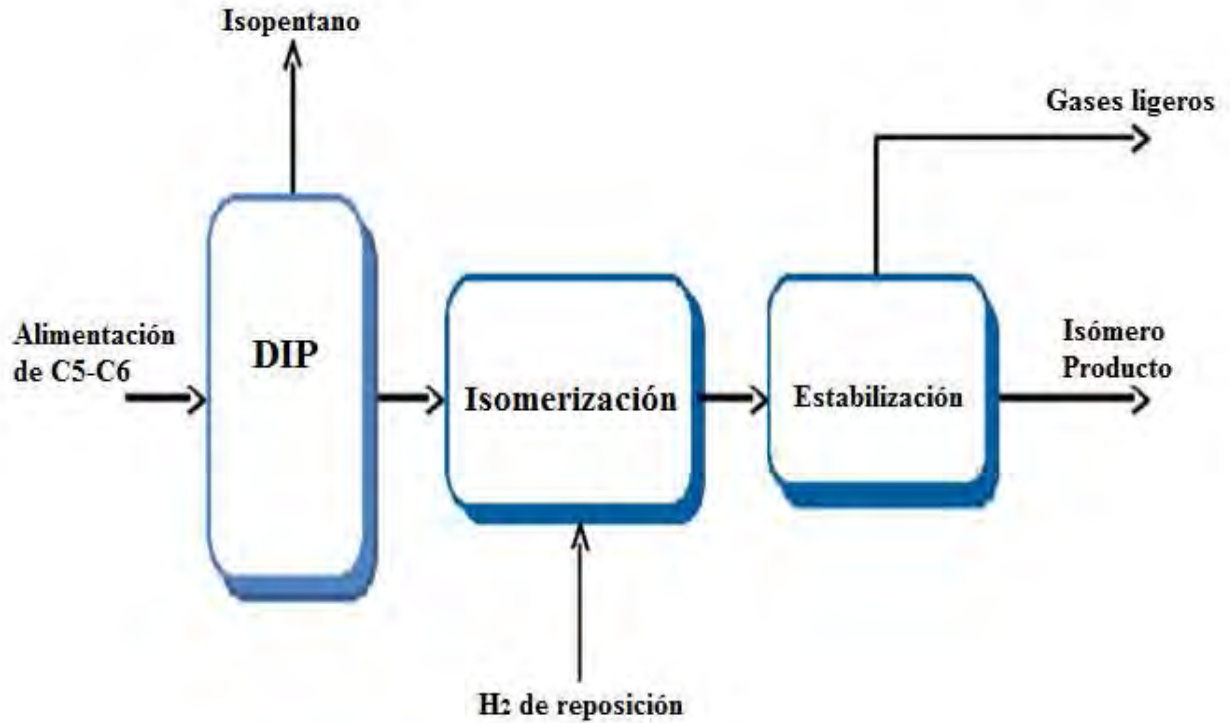


Figura 11.- Diagrama de bloques del proceso de Isomerización con columna DIP ^[1].

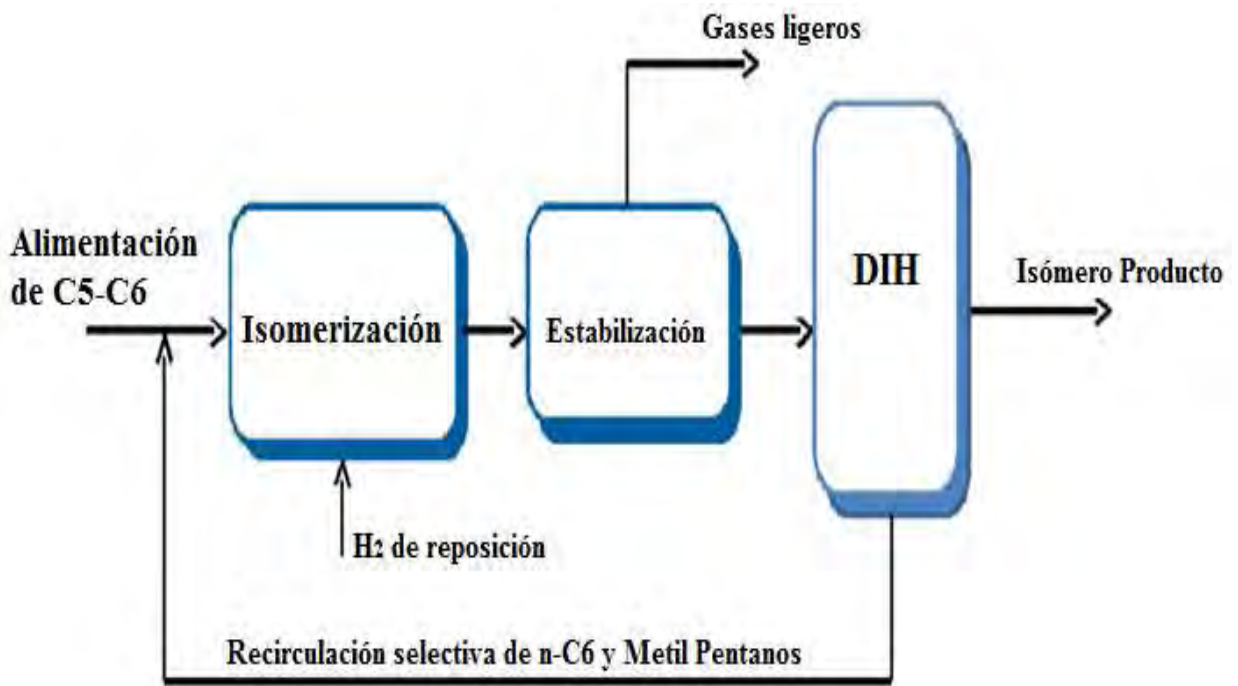


Figura 12.- Diagrama de bloques del proceso de Isomerización con columna DIH ^[1].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deoisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

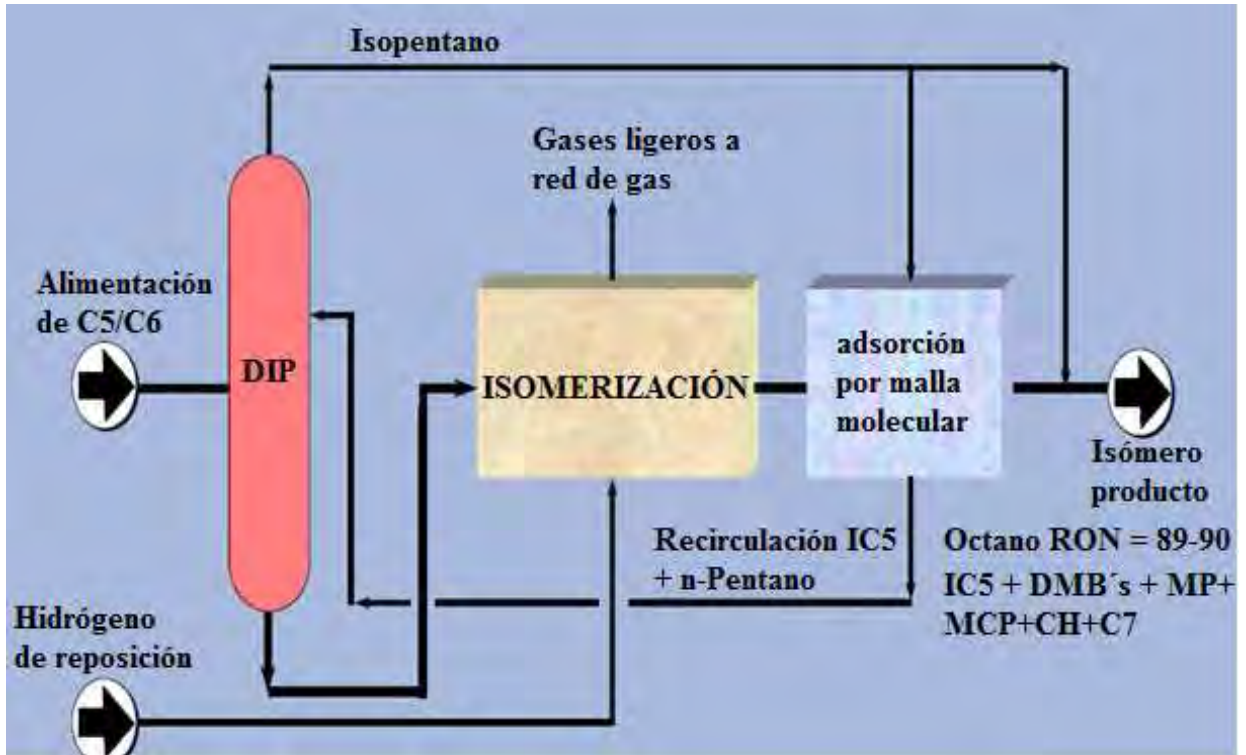


Fig. 13.- Esquema del proceso de Isomerización **IPSORB** ^[3].

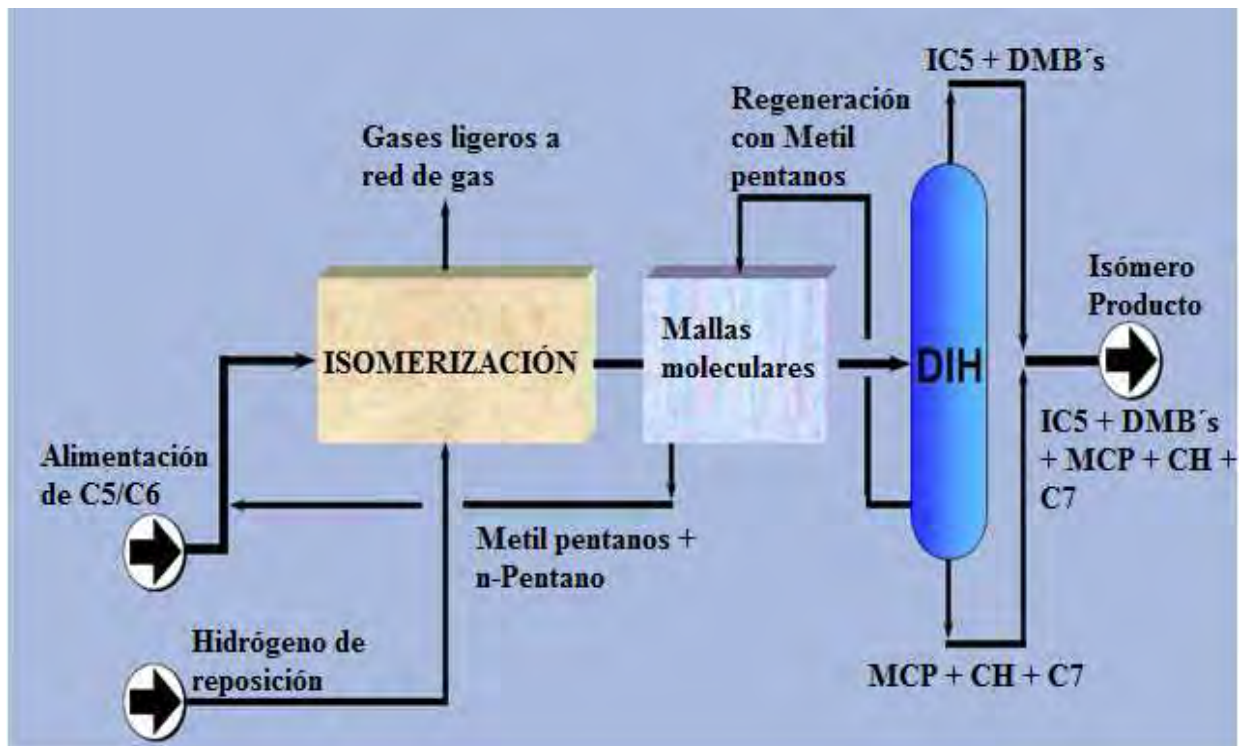


Fig. 14.- Esquema del proceso de Isomerización **HEXORB** ^[3].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

La Universal Oil Products (UOP) es la compañía líder como licenciador de los procesos de Isomerización con más de 120 unidades del proceso **Penex™** construidas alrededor del mundo. La compañía **Axens** es la segunda más importante en este rubro con 30 unidades de Isomerización patentadas, y en tercer lugar de importancia se encuentra la compañía **Süd-Chemie** con más de 20 unidades licenciadas.

2.4.1 Plantas de Isomerización de Gasolina ligera en México.

En nuestro País, existen 7 Plantas de Isomerización de gasolina ligera, todas con la tecnología de UOP, las cuales son del tipo HOT (Hydrogen Once Through) Penex™. Las características de estas unidades se muestran en la Tabla 1 siguiente:

Refinería	Capacidad nominal (BPD)	Modelo (Esquema actual)	Inicio de Operación (Año)
Cadereyta N.L.	16,800 (@ DIP) 12,000	DIP-Penex	1995
Madero Tamps.	12,000	Penex	1996
Minatitlán Ver.	14,000	Penex	1995
Salamanca Gto.	11,000	Penex	1994
Salina Cruz Oax.	15,000	Penex	1997
Tula Hgo.	17,000	Penex	1996

Nota: No incluye la Planta de Isomerización de 20,000 BPD del Complejo Petroquímico Cangrejera, Ver.

Fuente: Petróleos Mexicanos. Base de datos institucional.

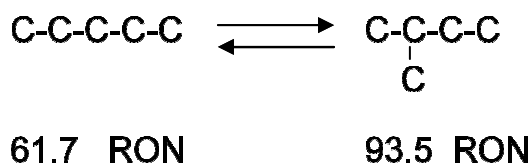
2.5 Principios de Proceso en la Isomerización de C5's y C6's.

2.5.1. Química de las reacciones de isomerización de parafinas:

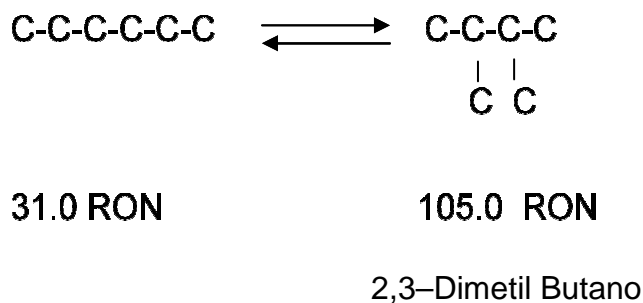
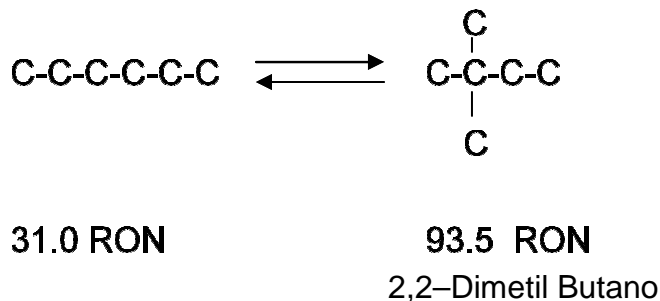
Las principales reacciones de interés son: la isomerización de parafinas (la cual está limitada por el *equilibrio termodinámico*), sin embargo, en la mezcla de gasolina ligera de alimentación, hay un número de isómeros de parafinas, así como también benceno y naftenos. Las especies preferidas y las reacciones de interés, son aquellas especies que aportan los valores altos de octano en el producto final.

Reacciones de Isomerización ^[11]:

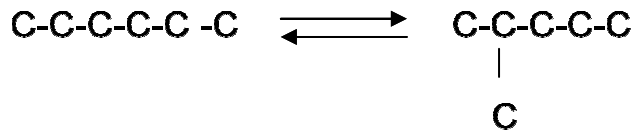
- A) Isomerización del n-pentano a iso-pentano



- B) Isomerización de n-hexano a dimetil-butanos (2,2 DMB y 2,3 DMB)



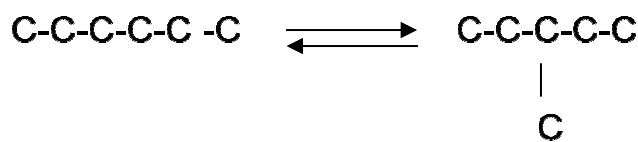
- C) Isomerización del n-hexano a 2-metil pentano (2MP)



31.0 RON

74.4 RON

- C) Isomerización del n-hexano a 3- metil pentano (3MP)



31.0 RON

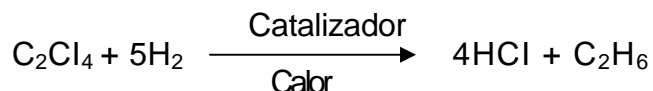
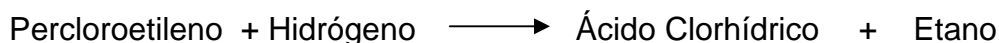
75.5 RON

Reacciones de Saturación de benceno y apertura de anillo de naftenos ^[7]:

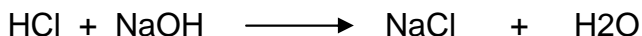


Saturación del benceno: Esta reacción en la unidad de isomerización es deseable como uno de los medios para el control del benceno en la preparación de gasolinas finales. Esta reacción es la que más hidrógeno consume (3 moles de hidrógeno se consumen por cada mol de benceno presente en la alimentación), además de que es la reacción más exotérmica (alrededor de 25 veces más que la reacción de isomerización y 5 veces más que la reacción de hidrocraqueo). La reacción de hidrogenación del benceno procede rápidamente y es alcanzada a bajas temperaturas, esta reacción no está limitada por el equilibrio y a las condiciones de operación del reactor de isomerización la conversión debe ser del 100%.

Promotor ácido ^[11]: La adición de un promotor ácido del tipo cloruro (como el percloroetileno C₂Cl₄) a la corriente de proceso es realizada para mantener la función ácida del catalizador con los átomos de cloro. A una temperatura en el reactor de al menos 105°C, o mayor, el cloruro orgánico se descompone en ácido clorhídrico en presencia del catalizador de isomerización.

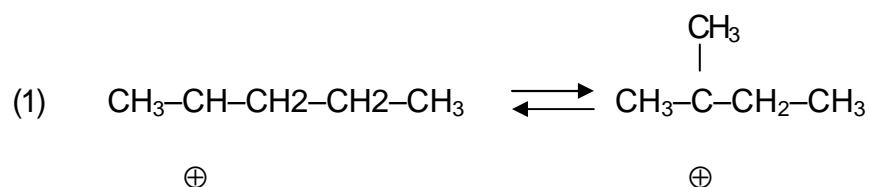


Columna lavadora con solución de hidróxido de sodio al 10% en peso: El ácido clorhídrico (en fase gaseosa) formado en los reactores de isomerización es neutralizado en la columna lavadora con solución de hidróxido de sodio (caústico), por medio de la reacción ácido-base entre el hidróxido de sodio (NaOH) y el ácido clorhídrico (HCl). El resultado de esta reacción de neutralización es la formación de cloruro de sodio (NaCl) y agua.



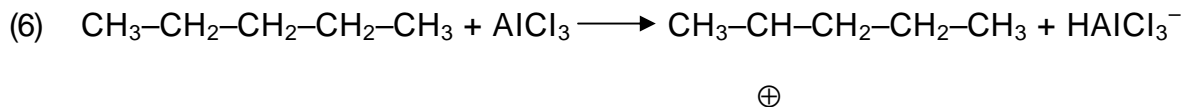
2.5.2. Mecanismos de reacción ^[11] :

La isomerización catalítica de parafinas se establece principalmente en 2 categorías principales: (1) aquellas que están basadas en la reacción de catalizadores del tipo Friedel-Crafts (clásicamente tipificadas con cloruro de aluminio y/o ácido clorhídrico), o (2) las de catalizadores de hidro-isomerización (bi-funcionales). La isomerización ya sea por catalizadores del tipo Friedel-Crafts y/o por catalizadores bi-funcionales, se relaciona generalmente con re-arreglos intramoleculares de iones carbonio, como se muestra para el normal pentano:

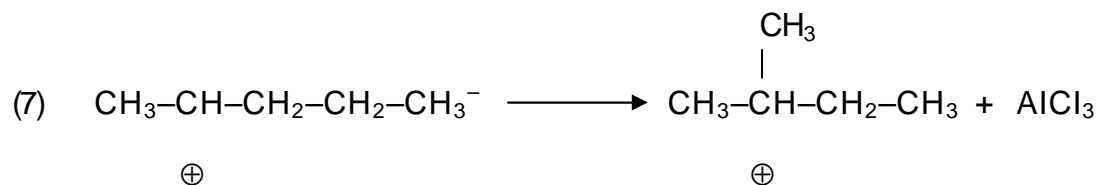


“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

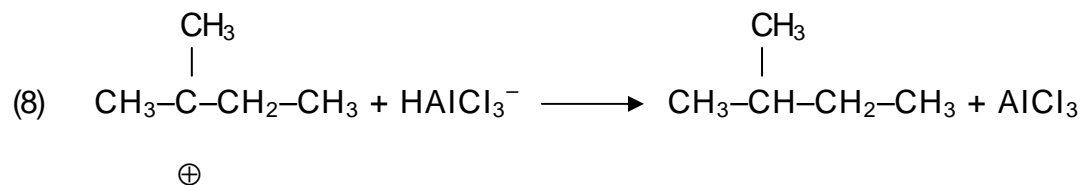
Otra ruta de la reacción de Friedel–Crafts que se ha sugerido, es la eliminación directa del ión hidruro:



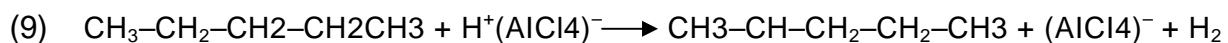
El ión carbonio, como antes, se re-arregla:



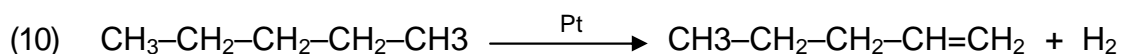
Finalmente, el isopentano es formado:



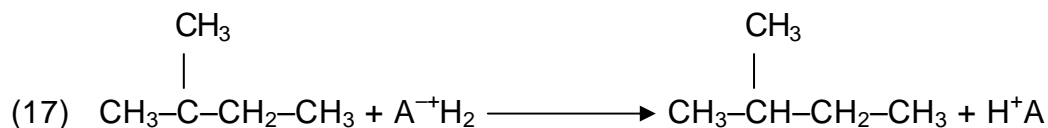
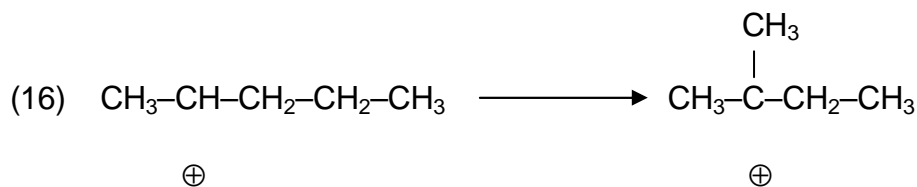
La separación del ión hidruro es energéticamente favorecida por el hecho de que el átomo de aluminio pueda completar su octeto de electrones. Como siempre hay algo de ácido clorhídrico presente, ya sea por diseño o por la hidrólisis del cloruro de aluminio en presencia de trazas de agua, un ácido de Bronsted (protónico) podría haber sido mostrado para las reacciones (6) y (8) en lugar de un ácido de Lewis:



La reacción anterior no es bien aceptada por la suposición de la formación de hidrógeno. Los catalizadores del tipo bi-funcionales de hidro-isomerización se supone que operan a través de una olefina intermedia, cuya formación esta catalizada por un componente metálico, que se asume para propósitos de ilustración que es el platino:



Esta reacción es, por supuesto, reversible y debido a que estos catalizadores se emplean bajo una presión sustancial de hidrógeno, el equilibrio es preferentemente hacia la izquierda.



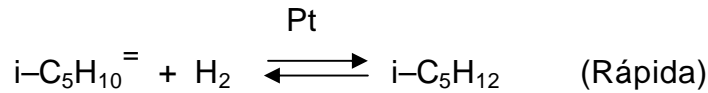
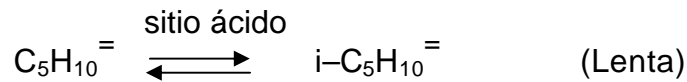
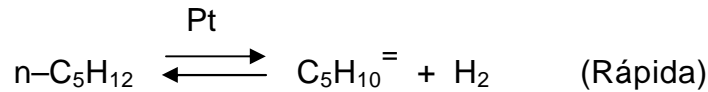
La última reacción es en lugar del paso o etapa de propagación en cadena (reacción 5) ya discutida con anterioridad. Como la reacción con hidrógeno es relativamente rápida, los sitios ácidos son fácilmente liberados para una reacción adicional. Esto puede ser motivo en parte, para la mayor actividad de tales catalizadores bi-funcionales.

2.5.3. Cinética de la Isomerización:

La isomerización de parafinas sobre catalizadores del tipo bi-funcionales (platino con alúmina-clorada), representa un beneficio muy importante en la industria de la refinación del petróleo. La función dual de este tipo de catalizadores consiste en un componente activo de reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, tal como el platino, soportado en un óxido-ácido tal como alúmina y/o sílice-alúmina. El mecanismo mencionado anteriormente, que involucra la formación de una olefina intermediaria ha sido propuesto por varios investigadores (G.A. Mills, H. Heinemann, P.B. Weisz y E.W. Swegler)^[13]. De acuerdo con este mecanismo, el componente de deshidrogenación del catalizador, genera la olefina intermediaria, la cual se mueve hacia los sitios ácidos para ser isomerizada, presumiblemente por vía de un mecanismo de formación del ión carbonio. Generalmente, ya sea la deshidrogenación y/o la función ácida, puede ser controlada su rapidez, dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

Cinética de isomerización para el normal pentano (C₅H₁₂)^[13]:

Para el caso del n-pentano, existen varios estudios experimentales realizados para la determinación del modelo cinético de la reacción de isomerización. La cinética de isomerización se presenta a continuación:



Lo anterior indica que el mecanismo de isomerización del n-pentano, procede vía una olefina intermediaria, siendo la etapa de rapidez controlante la reacción de la olefina sobre los sitios ácidos. El n-penteno que es formado sobre el platino, está en equilibrio con el n-pentano e hidrógeno, de manera que la presión parcial del n-penteno está dada por la expresión:

$$(18) \quad p_{(n-C_5H_{10} =)} = K \frac{p_{n-C_5H_{12}}}{p_{H_2}}$$

Donde **K** es la constante de equilibrio termodinámico, y $p_{(n-C_5H_{10} =)}$, $p_{n-C_5H_{12}}$, y p_{H_2} son las presiones parciales de n-penteno, n-pentano e hidrógeno respectivamente. El n-penteno se mueve hacia un sitio ácido, donde es adsorbido. El n-penteno adsorbido entonces se isomeriza por medio del mecanismo de ión carbonio. La rapidez de esta etapa es la controlante y por lo tanto, la rapidez global está dada por:

$$(19) \quad r = k' [n - C_5H_{10} =]$$

Donde **k** es la constante de velocidad y $[n - C_5H_{10} =]$ es la concentración del n-penteno adsorbido. La concentración del n-penteno adsorbido puede estar relacionada a la presión parcial del n-penteno por medio de una relación del tipo Freundlich, que se muestra a continuación:

$$(20) \quad [n - C_5H_{10} =] = bp^n (n - C_5H_{10} =)$$

Donde **b** y **n** son constantes, sustituyendo las expresiones (18) y (20) en la ecuación de rapidez (19) tenemos la siguiente expresión:

$$(21) \quad r = k' b K^n \left(\frac{p_{n-C_5H_{12}}}{p_{H_2}} \right)^n = k \left(\frac{p_{n-C_5H_{12}}}{p_{H_2}} \right)^n$$

Con esta expresión es posible determinar la rapidez de reacción de isomerización para el n-pentano de manera satisfactoria, sin embargo se requiere de la experimentación para calcular la constante de rapidez y el orden de reacción.

2.6 Variables del Proceso.

En la operación normal de la unidad de Isomerización, una vez establecida la presión de operación y los flujos de alimentación de pentanos y hexanos e hidrógeno, normalmente solo es necesario ajustar la temperatura de entrada a los reactores. Sin embargo, es importante conocer el entendimiento de las variables de proceso y su influencia en el desempeño de la unidad y el tiempo de vida media del catalizador.

En la descripción de las variables de proceso siguientes, deben tomarse en cuenta; la relación de isomerización en el producto, la cual está referida a la relación de porcentaje en peso del isopentano con el total de parafinas alifáticas C5's, y además la relación de porcentaje en peso del 2,2-dimetil butano y 2,3-dimetil butano con el total de parafinas alifáticas C6's, contenidas en la corriente de fondos de la columna estabilizadora. Los términos; “alimentación líquida”, “Carga al reactor” y “Carga combinada”, están referidos a; la alimentación de carga líquida a las secadoras, el efluente de las secadoras de carga líquida y la carga al reactor (mezcla de pentanos y hexanos, más hidrógeno de reposición) respectivamente.

Temperatura de Reacción:

En general, la temperatura de los reactores es el **principal control del proceso**. Existe un límite superior definido para la cantidad de isoparafinas que pueden existir en el efluente del reactor a cualquier temperatura de salida dada, como se muestra en las figuras 15a, 15b y 15c ^[11]. Este es el *equilibrio químico* impuesto por la termodinámica, y puede ser alcanzado únicamente después de un tiempo infinito, por ejemplo; con un reactor infinitamente grande. En la práctica, por lo tanto, el producto contendrá una concentración de isoparafinas menor a la del equilibrio. Al aumentar la temperatura del reactor, se incrementará la velocidad de isomerización y la composición se aproximará más al equilibrio. A temperaturas excesivamente altas, la concentración de isoparafinas en el producto disminuirá debido al cambio descendente sobre la curva de equilibrio, no obstante que a mayor temperatura se tiene una mayor rapidez de reacción.

Las curvas de equilibrio proporcionadas muestran el equilibrio en fase vapor y fase líquida. A las condiciones del proceso en el reactor de isomerización, la composición esta en ambas fases (líquido y vapor).

La cantidad de líquido está determinada por la composición de la alimentación, la temperatura del reactor y la presión.

Los valores de equilibrio para la operación en fase líquida son más bajos que para la operación en fase vapor. Los valores actuales del equilibrio para el isopentano y el 2,2-dimetil butano en la fase mixta contenida del reactor, quedan entre las curvas de líquido y vapor, como se muestra en las figuras 15a, 15b y 15c. La figura 15d muestra el octano de las mezclas al equilibrio ^[11].

El uso de temperaturas más altas que las necesarias para alcanzar una mayor aproximación al equilibrio, no hace más que incrementar el hidrocrqueo. Temperaturas extremadamente altas pueden conducir a un incremento en la velocidad de depositación de carbón sobre el catalizador. Sin embargo, la propensión del catalizador a formar carbón es tan baja, que normalmente se presentará hidrocrqueo excesivo antes de llegar a los problemas de formación de carbón.

La unidad típica de isomerización de C5's y C6's tiene 2 reactores en serie, con los aditamentos necesarios para tener controles de temperatura independientes. El sistema del primer reactor, efectúa la parte gruesa de la isomerización, mientras el catalizador aún se encuentre activo. El benceno en la alimentación es hidrogenado en el primer reactor, aún cuando el catalizador haya perdido su actividad con respecto a la isomerización de las parafinas. Se efectúa una parte de conversión con la apertura de anillo del ciclohexano y metil-ciclopentano hacia hexanos, así mismo, algo de hidrocrqueo del normal heptano (C7) presente para producir C3 y C4 ocurre. Estas tres reacciones (hidrogenación del benceno, apertura del anillo nafténico a hexano e hidrocrqueo del C7) son exotérmicas y, para una carga típica, contribuyen mas al aumento de temperatura del primer reactor, que la propia isomerización de parafinas (la cual también es una reacción exotérmica).

Normalmente, el sistema del primer reactor será operado a una temperatura tal que se maximice la concentración de isopentano y 2,2-dimetil butano en su efluente. Las concentraciones obtenidas y la temperatura de salida requerida serán influenciadas por la cantidad de catalizador activo presente, por la cantidad de componentes cíclicos C6 y componentes C7+ presentes en la alimentación, mayores temperaturas son requeridas cuando hay altas concentraciones de estos componentes (cíclicos C6 y C7+) en la carga reactiva. De este modo, la temperatura de reacción en el sistema del segundo reactor será menor, siendo posible operarla bajo condiciones donde el equilibrio termodinámico es más favorable.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Proceso Penex Curvas de equilibrio para el Isopentano

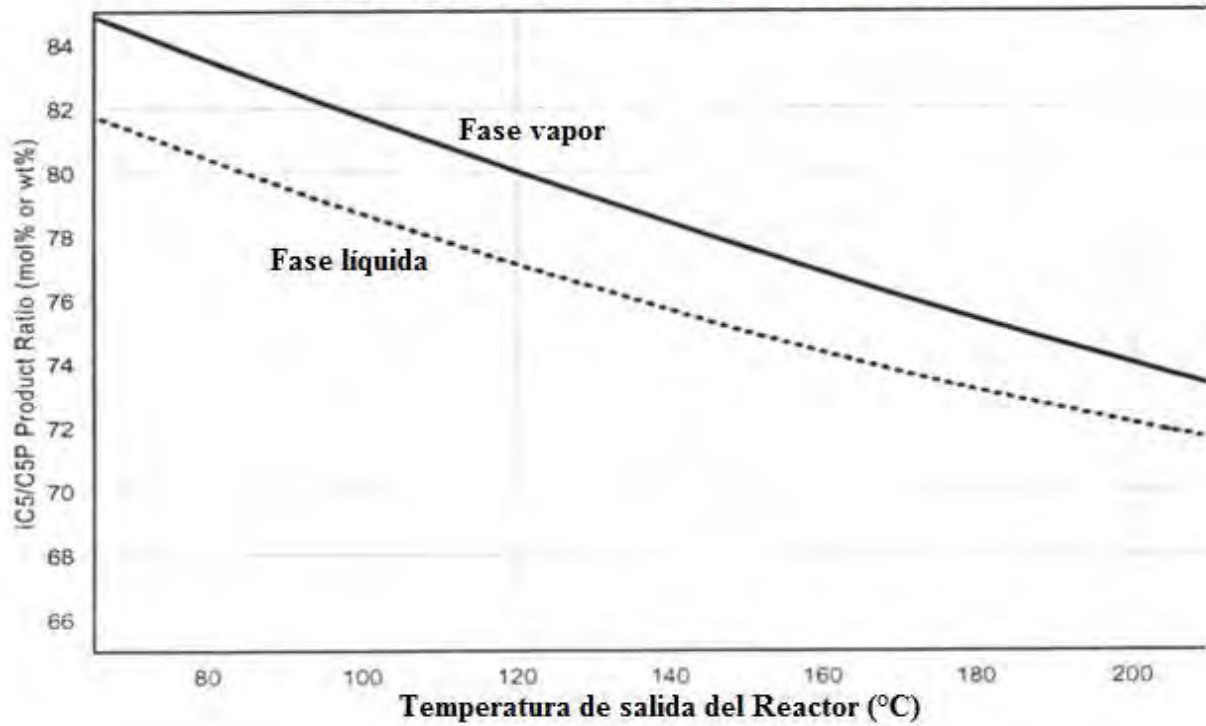


Figura 15a.- Curva de equilibrio en fase vapor y fase líquida del Isopentano ^[11].

Proceso Penex Curvas de equilibrio para el 2,2-dimetil butano

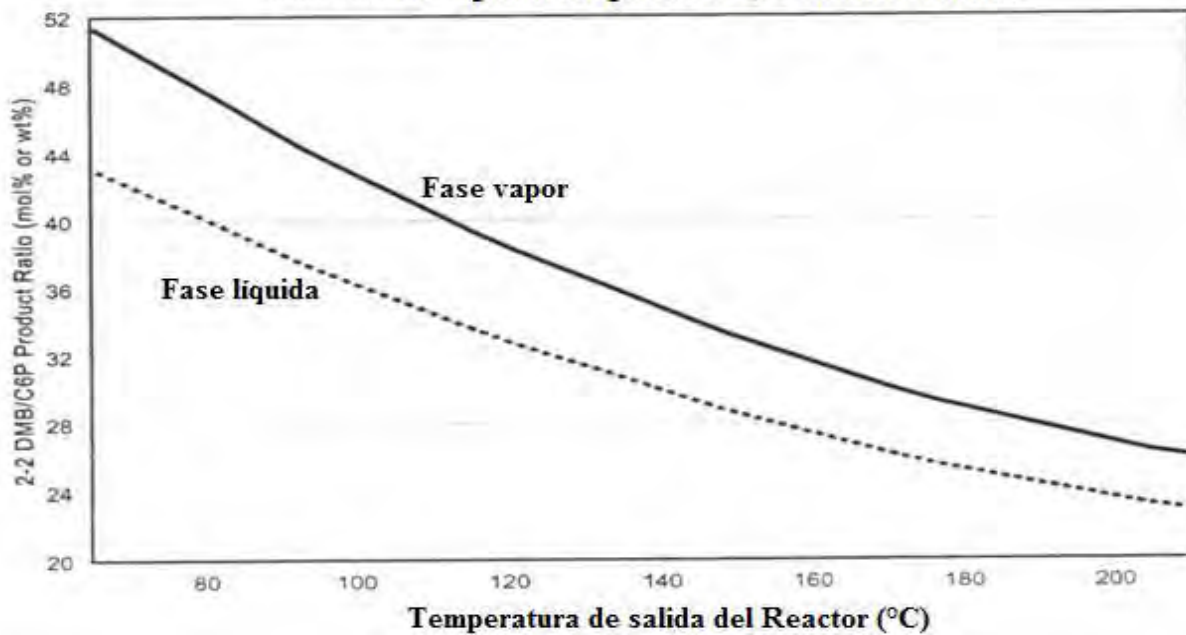


Figura 15b.- curva de equilibrio en fase vapor y fase líquida del 2,2-Dimetilbutano ^[11].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

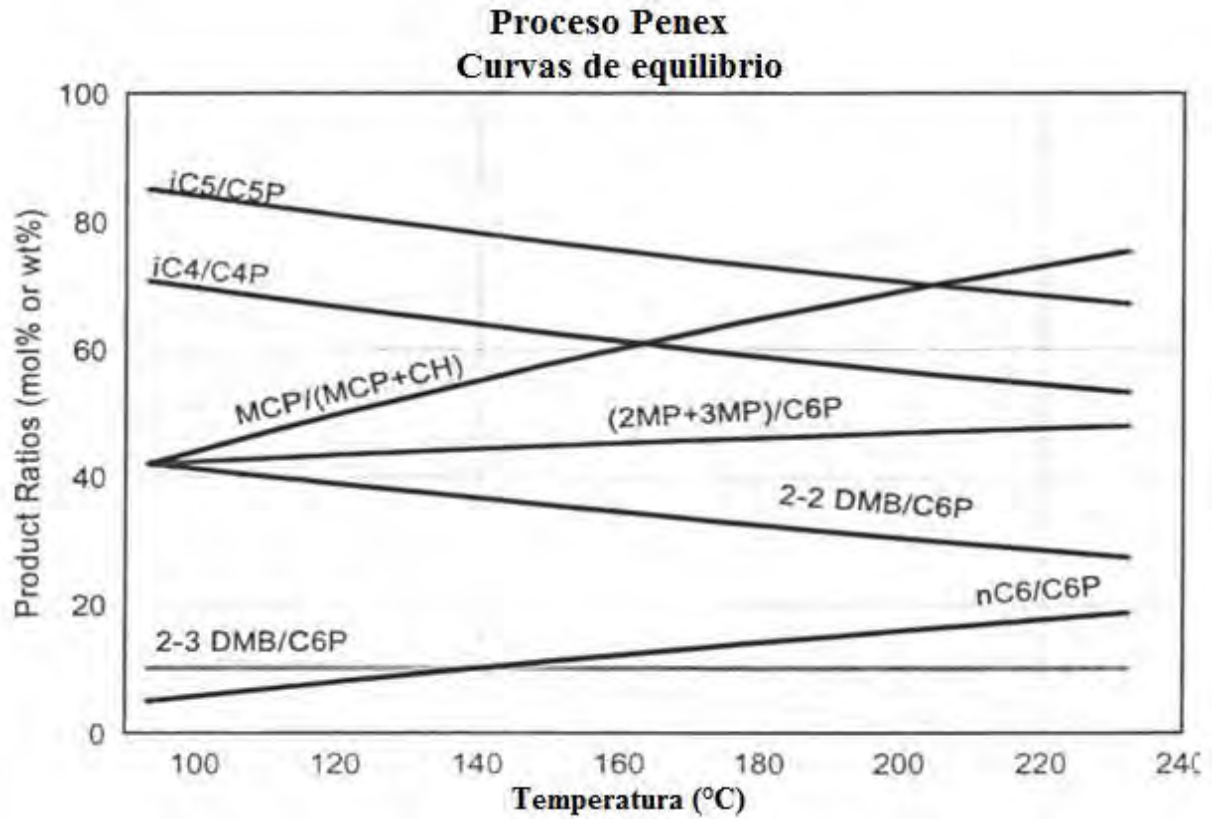


Figura 15c.- Curvas de equilibrio para los componentes C5's y C6's ^[11].

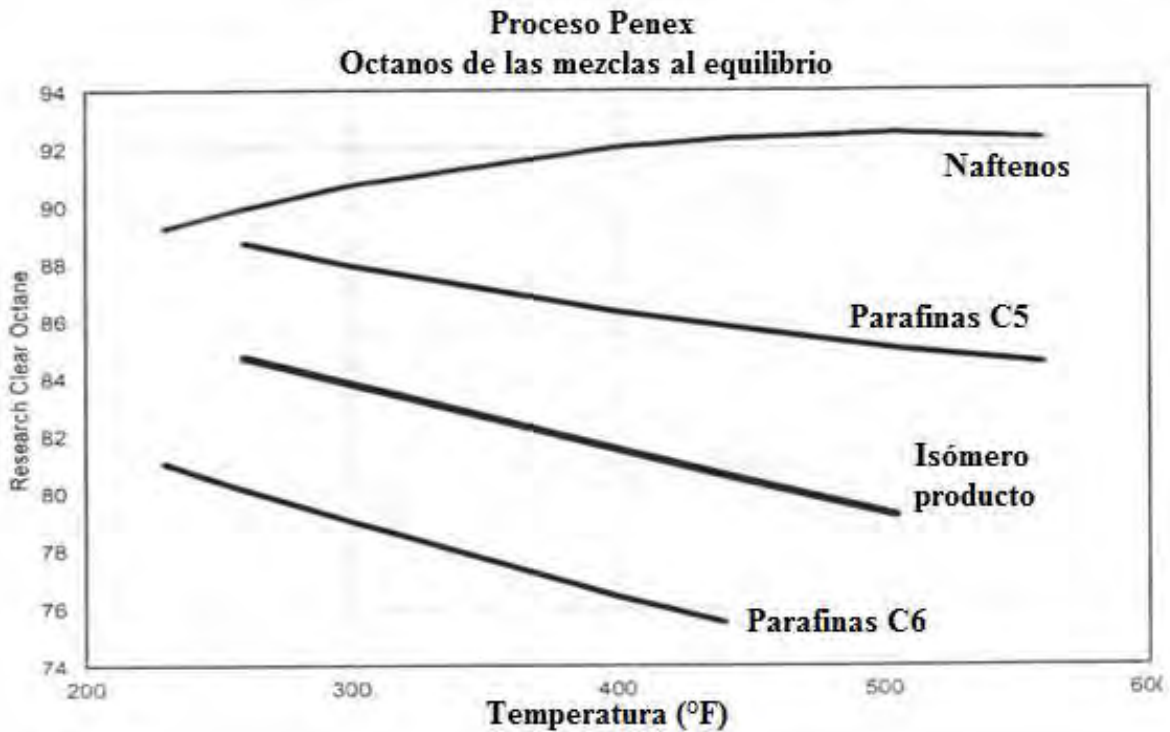


Figura 15d.- Octano de las mezclas al equilibrio ^[11].

Aunque la temperatura del primer reactor es normalmente seleccionada sin considerar el contenido de isómeros en el producto final del fondo de la columna estabilizadora, existen interacciones posibles las cuales podrían ser consideradas para una operación óptima de la unidad, las relaciones cuantitativas que se desarrollen con la experiencia operacional en cada unidad, las cuales variarán con la edad del catalizador. Considerando que el producto final puede hacerse más rico en isopentano y 2,2-dimetil butano (después de optimizar la temperatura del segundo reactor), entonces el primer reactor es operado mejor con un más bajo contenido de isopentano y 2,2-dimetil butano en su efluente, lo que implica una temperatura menor en el primer reactor y, por lo tanto menos hidrocraqueo y un rendimiento ligeramente mayor de líquido. Estos ajustes es mejor ejecutarlos durante el inicio de la corrida, cuando todo el catalizador está fresco.

La segunda interacción puede ocurrir con alimentaciones más ricas en compuestos cíclicos C6. Debido a que estos compuestos tienden a reducir la velocidad de isomerización de parafinas, con cargas ricas en estos compuestos es más beneficioso seleccionar y/o elegir la temperatura del primer reactor para controlar la cantidad de componentes cíclicos que entran al segundo reactor. De esta forma, aumentando la temperatura del primer reactor, más componentes cíclicos son convertidos a hexanos y la velocidad de isomerización en el sistema del segundo reactor será incrementada.

La mejor combinación de temperaturas de los reactores para cada unidad, se determinará más fácilmente por medio de la experiencia operativa.

Espacio Velocidad del Líquido por hora (LHSV)^[11]:

Este término, comúnmente abreviado como LHSV, está definido como; el flujo volumétrico por hora de carga al reactor dividido por el volumen de catalizador contenido en los reactores (en unidades consistentes). El diseño de LHSV para la unidad de isomerización de pentanos y hexanos (Penex), está normalmente entre 1 y 2. Un aumento de LHSV por encima del diseño, conducirá a relaciones de isomerización más bajas en el producto. Con la finalidad de evitar una severidad excesiva en el reactor, el valor de LHSV deberá mantenerse siempre por arriba de 0.5 hr^{-1} para ambos reactores, o bien al menos 1.0 hr^{-1} por cada reactor.

Relación molar Hidrógeno/Hidrocarburo^[11]:

Esta relación se define como el número de moles de hidrógeno en la salida del reactor dividido entre el número de moles de carga que fluyen sobre el catalizador, y esta especificado para la unidad de isomerización (Penex) un valor de 0.05 moles de H₂/mol de hidrocarburo. El propósito principal de mantener esta relación por encima del diseño, es para evitar que el carbón se deposite sobre el catalizador, y además mantener suficiente hidrógeno para que las reacciones se lleven a cabo. Sí es necesario, la carga al reactor deberá reducirse para mantener la relación hidrógeno/hidrocarburo en su valor de diseño. La relación hidrógeno/hidrocarburo es determinada por la medida de los moles totales de hidrógeno en el gas del domo de la estabilizadora dividido entre el total de moles de carga fresca.

Presión^[11]:

Las unidades de isomerización del tipo Penex, están normalmente diseñadas para operar a 31.6 kg/cm²g (450 psig) a la salida de los reactores. Los compuestos metil-ciclopentano y ciclohexano se adsorben en el catalizador y reducen la velocidad de las reacciones de isomerización. Presiones más altas ayudan a reducir este efecto de los componentes cíclicos. Disminuyendo la presión de la unidad u operando a un nivel ligeramente más bajo de presión, no afecta la vida del catalizador, pero la relación de isomerización podría ser influenciada.

2.7 Catalizador del Proceso.

La isomerización esquelética de parafinas puede ser catalizada solamente por ácidos fuertes. La primera generación de catalizadores de isomerización estuvo constituida por los catalizadores del tipo Friedel-Crafts, compuestos como los halogenuros de Aluminio (por ejemplo; tricloruro de aluminio AlCl₃) donde la capacidad para la isomerización del n-hexano y el n-octano habían sido demostradas desde 1933^[6]. Los catalizadores de isomerización empleados durante la segunda guerra mundial fueron todos del tipo Friedel-Crafts. Aquellos que contenían cloruro de aluminio únicamente fueron una mezcla compleja de hidrocarburo/cloruro de aluminio (proceso llamado Sludge) o fueron manufacturados en sitio por deposición dentro de un soporte de alúmina o bauxita. Estos catalizadores fueron intentados operar a muy bajas temperaturas (49–129°C), y de esta forma aproximarse a una composición al equilibrio más favorable por manejar estas temperaturas.

Estos catalizadores tendían a consumirse ya sea por la reacción con la alimentación y/o producto. Cuando la temperatura fue ligeramente incrementada en un esfuerzo para compensar las pérdidas de catalizador y tener más velocidad de reacción para un mayor efecto de isomerización, fracciones ligeras fueron formadas por el efecto de craqueo y estos fueron venteados, causando una excesiva pérdida del promotor ácido (HCl). Se presentó entonces el problema de corrosión en los equipos corriente arriba, debido a la solubilidad del cloruro de aluminio en el hidrocarburo, esto además de su alta volatilidad relativa y a la dificultad de removerlo del producto por medio de una columna lavadora con sosa caústica. El proceso presentó entonces problemas de disposición de residuos que se consideraban poco significativos antes de los factores ambientales desarrollados en el presente. Este proceso de lecho fijo algunas veces se basaba en cantidades no predecibles de isomerización, por este motivo, estos procesos fueron eliminados en breve tiempo.

Los problemas operacionales, los cuales eran característicos de las plantas de isomerización con catalizador del tipo Friedel–Crafts, la ventaja de la reformación catalítica, la cual no únicamente producía hidrógeno (generalmente disponible en las refinerías), sino que también demostraba prácticamente el uso de catalizadores conteniendo un metal noble, y el alcanzar un número de octano mayor con estos catalizadores, iniciaron el uso de los primeros procesos con catalizadores de hidroisomerización.

Los catalizadores de este tipo, generalmente contenían un metal noble y algún haluro, y los procesos eran operados a temperaturas de aproximadamente 300 °C, además empleaban una recirculación de hidrógeno para prevenir la carbonización del catalizador y no utilizaban promotores o trazas de estos. En general, no requerían de un secado especial de la alimentación, pero tenían el beneficio de un bajo contenido de azufre en la alimentación. Con la puesta en marcha de estos catalizadores llamados de segunda generación (consistentes en Platino sobre alúmina) se permitió disminuir los problemas de corrosión y de minimizar la sensibilidad al envenenamiento por contaminantes, de este modo se aumentó sensiblemente el ciclo de vida del catalizador, sin embargo, su operación a temperaturas altas (mayores de 300°C), llevaba a una limitación termodinámica de la conversión, obteniéndose una mezcla de producto de menor calidad al disminuir la relación de isomerización. Debido a sus altas temperaturas de operación, y a la baja conversión a isoparafinas que generaban estos procesos, este tipo de catalizadores fueron rápidamente reemplazados ^[6].

Lo anterior condujo al desarrollo de catalizadores bi-funcionales de tercera generación (consistentes en Platino sobre alúmina clorada de manera continua) [6]. Estos catalizadores, se conocen arbitrariamente como catalizadores de baja temperatura, los cuales operan a temperaturas menores de 199°C. Típicamente son catalizadores de lecho fijo que contienen un metal noble soportado y un componente que proporciona la acidez en el catalizador. Estos son operados en una atmósfera de hidrógeno, pudiendo emplear un promotor ácido cuya concentración en el reactor puede variar en un rango desde partes por millón (ppm) hasta niveles sustancialmente más altos. Generalmente requieren de una alimentación libre de humedad y de azufre, sin embargo, pueden diferir en forma importante en su tolerancia a hidrocarburos de otro tipo (naftenos y olefinas) y de pesos moleculares diferentes (C7+).

El hidrocraqueo a gases ligeros es generalmente menor con este tipo de catalizadores, de manera que los rendimientos líquidos son altos. A esta generación pertenecen la mayoría de las plantas operando en el mundo actualmente, siendo el proceso HOT (Hydrogen Once Through, de un solo paso) Penex-UOP el que tiene la mayoría de las unidades construidas.

Otra innovación la constituyeron los catalizadores del tipo zeolítico, que presentan una menor sensibilidad a los contaminantes, aunque muestran menor actividad y selectividad a la isomerización.

La última generación la constituyen los catalizadores superácidos constituidos por óxidos metálicos de elementos de transición promovidos con oxoaniones (por ejemplo; $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$, $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$) con agregado de Platino para evitar su desactivación. El catalizador basado en $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ constituye la base del proceso Par-Isom (nueva tecnología de UOP), mientras que $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ es el catalizador del proceso EMICT de Exxon [6]. Las ventajas de la isomerización frente a la reformación son un mayor rendimiento de isoparafinas debido a la menor temperatura de operación (factor termodinámico) y menores pérdidas por craqueo, sin embargo, tienen limitaciones por el volumen de carga que procesan.

En la actualidad existen muchos tipos de catalizador y de tecnologías para la isomerización de la gasolina ligera. Las tecnologías disponibles puede ser comparadas en base a su desempeño, medidas en cuanto al barril-octano y los costos del proceso. El desempeño de cualquier proceso de isomerización puede ser mejorado por la adición de esquemas con recirculación de componentes selectos.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Actualmente el proceso de isomerización con mayor rentabilidad, es un proceso basado por un catalizador con alumina clorada, que utiliza un esquema de recirculación del tipo columna deisohexanizadora (DIH). Las familias de los tipos de catalizador de isomerización ofrecen relativas ventajas y desventajas; el catalizador de alumina clorada ofrece una muy alta actividad y rendimiento, sin embargo, este tipo de catalizadores son muy sensibles al agua, de manera que requieren secadoras de alimentación que incrementan los requerimientos de capital significativamente, además estos catalizadores requieren de la inyección continua de un cloruro orgánico. La necesidad de inyectar este cloruro orgánico requiere de un costo de capital adicional por la necesidad de una columna lavadora con solución de hidróxido de sodio al 10% en peso.

Los catalizadores del tipo zeolítico son regenerables y relativamente tolerantes a contaminantes, sin embargo, estos tienen menor actividad y requieren de temperaturas de operación más elevadas, con las cuales se requiere el uso de un calentador a fuego directo. Los catalizadores de zirconia sulfatados tienen actividades significativamente mayores que los catalizadores zeolíticos, pero todavía tienen significativamente menor actividad que los catalizadores del tipo alumina clorada, sin embargo estos catalizadores del tipo zirconia sulfatados son regenerables y toleran contaminantes. Los catalizadores del tipo zeolítico y de zirconia sulfatados requieren de relaciones hidrógeno / hidrocarburo mayores y además, un compresor de recirculación y un separador son requeridos para las tecnologías basadas en estos catalizadores.

La isomerización de un solo paso de la corriente de alimentación de C5's / C6's produce una mezcla de isómeros con un índice de octano de investigación limpio de 82–84. Esto puede ser incrementado hasta valores de 90–92 octanos, utilizando un esquema con recirculación de C5's/C6's no convertidos hacia el reactor. La propensión de formar coque del catalizador de isomerización es baja, de esta forma, no hay necesidad para recircular hidrógeno. El único hidrógeno presente es el requerido para la saturación del benceno y un pequeño exceso para el ajuste de los cambios en la composición de la alimentación. La figura 16, muestra el índice de octano obtenido en diferentes esquemas del proceso de isomerización patentados por UOP, considerando una alimentación de nafta ligera (mezcla de pentanos y hexanos) con valores de octano comprendidos entre 60–70 unidades ^[7].

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

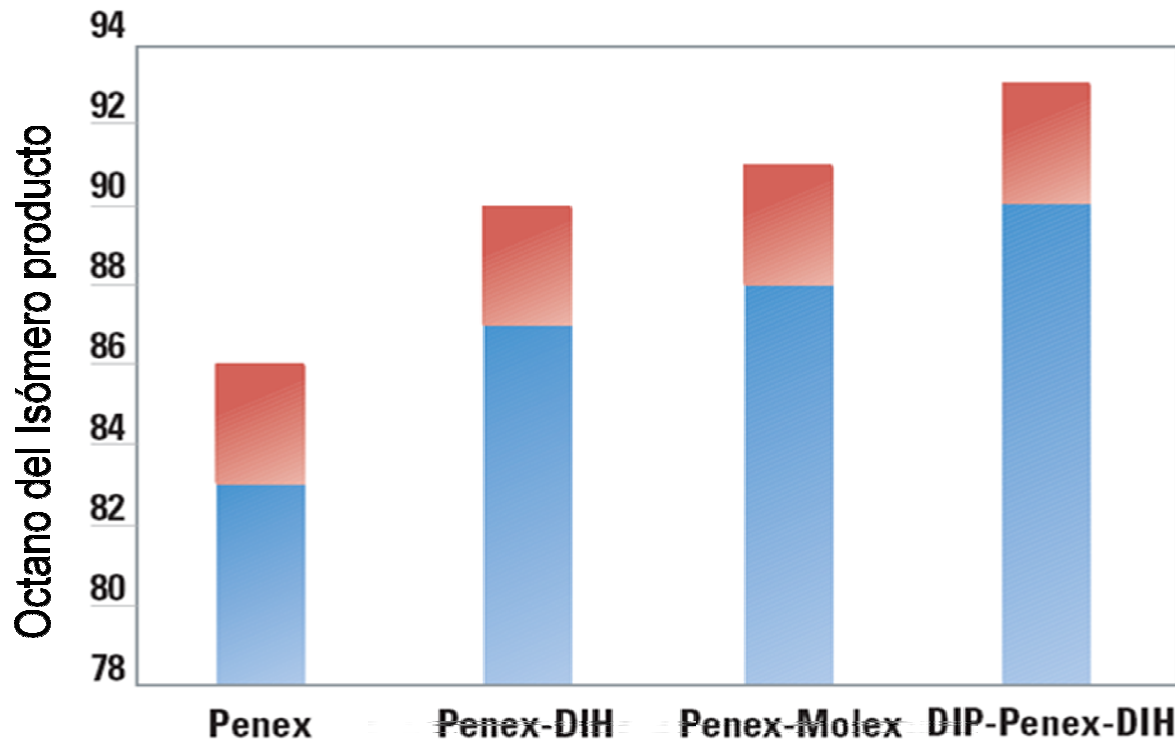


Figura 16.- Índice de Octano obtenido en el proceso de Isomerización con diferentes esquemas de proceso patentados por UOP ^[7].

2.8 Contaminantes del Proceso.

Existe la probabilidad de que la alimentación a la Unidad de Isomerización contenga compuestos contaminantes e indeseables, estos compuestos pueden ser los siguientes:

- Azufre
- Agua y otros compuestos oxigenados
- Nitrógeno
- Flúor

Así mismo, existen compuestos indeseables que pueden estar presentes en la alimentación, estos son:

- Olefinas
- Compuestos cíclicos
- Heptano (C7) y más pesados
- Butano

Debido a que la alimentación a la unidad Penex es hidrotratada y tiene un secado previo, es poco probable que cualquiera de estos contaminantes se manifieste en cualquier grado en la alimentación. Sin embargo, es posible que se presenten fallas o descuidos en la operación de la unidad, que impacten negativamente en el proceso de isomerización.

Contaminantes^[11]:

1.- Azufre: La presencia de azufre en la alimentación combinada disminuirá la actividad del catalizador. Esta disminución en la actividad es temporal y su recuperación normalmente es rápida una vez que el azufre en la alimentación ha sido removido. Un incremento en la temperatura del reactor para purgar el azufre que se queda en el catalizador más rápidamente es deseable después de que el azufre ha sido removido de la alimentación combinada. Mientras el azufre está presente en la alimentación, un incremento en la temperatura puede ayudar para compensar parcialmente la reducción de la actividad del catalizador.

2.- Agua y otros compuestos oxigenados: La desactivación ocasionada por estos compuestos es Permanente. Aproximadamente 1 libra de cualquier compuesto oxigenante desactivará 100 libras de catalizador. Los compuestos oxigenados reaccionan químicamente con el cloro activo del catalizador. Este cloro se encuentra químicamente ligado en la estructura de la alúmina durante su fabricación y/o manufactura. El agua, una vez que reacciona con el catalizador, expulsa el ácido clorhídrico (HCl), y es químicamente encontrado como un radical hidroxilo en la alúmina.

3.- Compuestos de Nitrógeno: Estos compuestos reaccionan normalmente con el cloro en el catalizador, y/o con el ácido clorhídrico para formar sales, las cuales desactivan el catalizador permanentemente al cubrir u obstruir los sitios activos del catalizador, por la pérdida de cloro y por la mala distribución de los sitios ácidos debido a los depósitos de sales.

4.- Compuestos de Flúor: Estos compuestos también son un Veneno Permanente del catalizador. Aproximadamente 1 libra de estos compuestos desactivará 100 libras de catalizador. Generalmente estos compuestos se presentan en las unidades de Isomerización de butanos, sobre todo si alimentación proviene del butano producido en la sección de alquilación, para lo cual se requiere el pre-tratamiento con defluorinadores.

Aunque el proceso de Isomerización Penex tolerará ciertos componentes indeseables de hidrocarburos, estos deberán ser minimizados en la alimentación para asegurar un desempeño óptimo de la unidad.

Hidrocarburos indeseables ^[11]:

1.- Olefinas: El proceso de Isomerización Penex ha sido operado con un contenido de olefinas de hasta 2 % Vol. La cantidad y los tipos de olefinas presentes, son una fracción de C5/C6 de un reformado catalítico que es aceptable, pero, corrientes con alto contenido de olefinas, procedentes de procesos térmicos y/o de la unidad FCC, no pueden ser manejados en la sección de isomerización, sin antes haber sido hidrogenadas para saturar los compuestos olefínicos. El efecto adverso de cantidades apreciables de olefinas conduce a un cubrimiento físico del catalizador, seguido de reacciones de polimerización, por lo que su impacto es muy significativo.

2.- Compuestos cíclicos: Aunque estos compuestos no son de efecto acumulativo, a presiones de operación normales, los compuestos cíclicos son absorbidos en el catalizador y de esta forma, reducen los sitios activos disponibles para la isomerización de parafinas. (Sí la cantidad de benceno en la carga de alimentación excediera el 5%, se necesitaría una cantidad adicional de catalizador en los reactores). Los hidrocarburos cíclicos no saturados, consumen cantidades considerables de hidrógeno, resultando en un gran incremento de la temperatura a la salida del reactor (reacciones exotérmicas), lo cual es indeseable desde el punto de vista del equilibrio químico de la reacción de isomerización. El benceno es rápidamente hidrogenado y después se comporta como una cantidad equivalente de ciclohexano. El ciclohexano y otros compuestos nafténicos C6's son convertidos a parafinas C6's (hexanos). Esto resulta en una disminución del número de octano para esta porción de la carga de alimentación. Sin embargo, con un fraccionamiento normal, cualquier intento para eliminar los compuestos cíclicos, resultará también en una exclusión en parte del hexano normal, es decir, se perderá algo de normal hexano con estos compuestos.

El diseño convencional del proceso HOT Penex, no contempla instalaciones especiales de fraccionamiento.

3.- Hidrocarburos C7 y más pesados: El contenido de heptano (C7) y más pesados en la alimentación al proceso de isomerización, es conveniente restringirlo a valores de 2–3 % máximo, usando los catalizadores para el proceso Penex.

Las parafinas C7's se hidrocraquean fácilmente a propano (C3) y butanos (C4's), y aquellas que no se hidrocraquean se isomerizan en una mezcla de hidrocarburos que tienen un número de octano más bajo, que el producido por la isomerización de parafinas C5's/C6's y de esta forma, degradan el número total de octano del producto final. Los naftenos del tipo C7's tienen el mismo efecto adverso a los naftenos del tipo C6's ya descritos pero en un grado mayor. Por supuesto, normalmente no se espera tener los niveles de hidrocarburos cíclicos y C7+ ya mencionados, a menos de que existan fallas en el equipo de fraccionamiento de la unidad de hidrotratamiento precedente.

4.- Butanos (C4's): El contenido de butanos en la carga no es particularmente preocupante por el efecto que puedan ocasionar en las reacciones del proceso. Un valor de 4% en volumen líquido normalmente es aceptable.

Tabla 1a.- Límites permisibles de contaminantes a la Unidad de Isomerización.

Carga Combinada a Unidad de Isomerización^[11].

Contaminante	Límite típico	Método de laboratorio
Azufre total	0.1 ppm (% peso)	UOP – 727
Nitrógeno total	0.1 ppm (% peso)	UOP – 384
Oxigenados totales	0.1 ppm (% peso)	*
Agua	0.05 ppm (% peso)	Analizador en línea
Cobre	---	UOP – 144
Arsénico	---	UOP – 296 / 387
Flúor	0.5 ppm (% peso)	UOP – 619
Número de Bromo	4	ASTM – 1159
Cloro Total	0.5 ppm (% peso)	UOP – 395

* El método a utilizar depende del tipo de oxigenado.

Tabla 1b: Hidrógeno de reposición a la unidad de Isomerización ^[11].

Contaminante	Límite típico	Método de laboratorio
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	1 ppm (% mol)	Tubo Draeger
Nitrógeno total	1 ppm (% peso)	UOP – 430
Agua	0.1 ppm (% peso)	Analizador en línea
HCl	5 ppm (% mol)	Tubo Draeger
Óxidos de Carbono totales	10 ppm (% mol)	UOP – 603
CO	1 ppm (% mol)	UOP – 603

2.9 Descripción de la planta y equipos principales.

En esta sección se presenta una descripción del equipo mayor de la planta, su función en el proceso y su ubicación en el flujo de proceso ^[12]:

Columna Deisopentanizadora DIP (DB-303)

La carga a la unidad, proveniente de las plantas hidrodesulfuradoras de naftas (U-400-I & U-400-II) contiene un volumen de isopentano, el cual es beneficioso remover antes de enviar la alimentación a la sección de reacción. La carga mezclada de ambas plantas se recibe a control de nivel (LIC-160) en el acumulador de carga a la DIP (FA-310) a una presión de 1.5 kg/cm²g y una temperatura de 36°C. Posteriormente es succionada por alguna de las bombas GA-311 A/B y es enviada a control de flujo (FIC-02) a través del intercambiador de calor de carga contra fondos (EA-314 A/B) de la columna deisopentanizadora, entrando a la columna en el plato número 40. Esta columna consta de 80 platos distribuidos para la separación eficiente del isopentano contenido en la mezcla de alimentación. Los vapores del domo (isopentano y más ligeros) pasan a través del control de presión del sistema (PIC-01, el cual opera a 3.5 kg/cm²g) y se condensan en los enfriadores con aire EC-304, para después recibirse en el acumulador de reflujo (FA-309), el líquido condensado rico en isopentano fluye hacia las bombas GA-310 A/B, la cual descarga a dos corrientes; una corriente de reflujo a control de flujo (FIC-06) y otra corriente de salida (a control de flujo con el controlador FIC-05), la cual se integra más adelante en el proceso con el producto isomerizado del fondo de la columna estabilizadora, enviándose al tanque o esfera de producto final.

El producto del fondo de la torre, pasa a las bombas GA-309 A/B, saliendo a control de flujo (FIC-03) pasando por el intercambiador de carga contra fondos (EA-314 A/B), para posteriormente fluir hacia el proceso como carga líquida a la sección de isomerización. El calentamiento de la columna se obtiene mediante un par de rehervidores calentados con vapor de baja presión (EA-315 A/B). Las condiciones de temperatura de la columna son de 105 °C en el fondo y 68 °C en el domo, con una temperatura de la corriente de alimentación de 79 °C.

Guarda Adsorbedora de azufre (FA-304)

El objeto de este equipo es proteger al catalizador del proceso Penex del azufre que pueda estar contenido en la alimentación líquida. Este equipo de adsorción reduce el azufre a un nivel de seguridad para la operación óptima del sistema de reacción. La guarda adsorbedora de azufre está cargada con un adsorbente a base de níquel (UOP ADS-11) el cual está diseñado químicamente para adsorber el azufre contenido en la carga líquida. La alimentación se calienta en los intercambiadores EA-304 y EA-305 (que intercambia calor con la corriente del fondo de la columna estabilizadora) a una temperatura de 121°C pasando por el adsorbente en flujo descendente. Después de más o menos 1 año de operación, el equipo debe recargarse con adsorbente nuevo (fresco). La sección de isomerización no necesita salir de operación durante el periodo de tiempo corto requerido para la recarga del adsorbente. La corriente que sale de la adsorbedora se enfría a 85°C en el intercambiador EA-304 y posteriormente hasta 55°C en los aereo-enfriadores EC-301 A/B, para finalmente enfriarse a 38°C en los equipos EA-306 A/B.

Secadoras de Alimentación líquida (FA-305 A/B)

El objetivo de estos equipos, es asegurar que la corriente de hidrocarburo esté libre de humedad antes de entrar a la sección de reacción de isomerización, operando generalmente en serie, excepto cuando alguno de estos se encuentra en regeneración (durante el cual uno solo de estos se encuentra en servicio). La corriente de pentanos y hexanos entra por el fondo fluyendo en forma ascendente a través de las mallas moleculares (las cuales actúan como desecantes). La mezcla de alimentación libre de humedad pasa posteriormente hacia el tanque de balance de carga a la sección de reacción (FA-306). Después de algún periodo de tiempo, el secador que se encuentra en la primera posición llega a saturarse de humedad (para esto se tiene un analizador de humedad localizado entre las 2 secadoras), en este momento, será necesario la regeneración del secador de primera posición, quedando

el segundo en operación únicamente, una vez concluida la regeneración, esta secadora es puesta nuevamente en operación, quedando en la segunda posición y la otra secadora pasa a la primera posición. De esta forma, son operadas las secadoras de alimentación líquida, asegurando con esto, la eliminación de humedad del flujo continuo de proceso hacia la sección de reacción.

Secadoras de Hidrógeno de Alimentación (FA-303 A/B)

El hidrógeno de alimentación a la unidad, también debe estar libre de humedad, para proteger el catalizador, por esta razón, la unidad cuenta con 2 secadoras de hidrógeno, las cuales operan de la misma forma que las secadoras de carga líquida. Esta alimentación de hidrógeno es clave para un control de presión adecuado de la sección de reacción y una operación óptima de la columna estabilizadora.

Circuito de cambiadores de calor del sistema de reacción

La carga líquida contenida en el tanque de balance FA-306 es bombeada por una de las bombas de carga líquida GA-301 A/B a través del circuito de cambiadores de calor a control de flujo (FIC-12), la presión a la cual operan las descargas de estas bombas es de aproximadamente 33 kg/cm²g. El circuito de cambiadores del sistema de reacción consta de; Cambiadores de carga combinada fría (EA-307 A/B), cambiadores de carga combinada caliente (EA-308 A/B) y el calentador de carga a los reactores (EA-309). Antes de entrar la alimentación líquida a los cambiadores de carga combinada fría, la alimentación se mezcla con la corriente de hidrógeno (el cual se controla a través del controlador de flujo FIC-15) proveniente de las secadoras a una presión de 32.8 kg/cm²g. Los cambiadores de calor de carga combinada fría, están equipados con un directo (by-pass) que se utiliza para controlar la cantidad de carga combinada a precalentamiento, para esto, se cuenta con una válvula de control automático (HV-05). La carga combinada primero pasa a través de los cambiadores de carga combinada fría (EA-307 A/B) y se precalienta a una temperatura aproximada de 85-90 °C, posteriormente, pasa a través de los cambiadores de carga combinada caliente (EA-308 A/B) donde se incrementa la temperatura hasta 105-110 °C. Una vez que la carga combinada sale de estos equipos, una pequeña cantidad de promotor del catalizador (equivalente a 150 ppm en peso como cloruro basado en el flujo de alimentación) es inyectado de manera continua por medio de bombas de inyección (este promotor del catalizador, que es normalmente percloroetileno, se almacena en un pequeño acumulador con una atmósfera de nitrógeno).

La carga combinada se lleva finalmente a la temperatura de operación deseada en el calentador de carga (EA-309) el cual opera por medio de un controlador de temperatura que controla el flujo del medio de calentamiento (vapor de media presión) con el lazo de control entre el controlador TIC-72 & FIC-16. Este equipo se encuentra equipado con un sistema de paro automático que se activa por baja carga o baja alimentación del flujo de hidrógeno. Después de salir del calentador de carga, la corriente combinada fluye hacia el primer reactor. De la misma forma, la carga que entra al segundo reactor, tiene implícito un controlador de temperatura (TIC-70) el cual es operado con 2 válvulas automáticas que controlan la temperatura a través de los cambiadores de carga combinada caliente (EA-308 A/B).

Reactores de Isomerización (DC-301 A/B)

Los reactores son el corazón del proceso. Su operación es de tal manera que un reactor puede colocarse en serie con el otro reactor. Varias veces durante la operación de la unidad, un reactor puede estar en la primera posición y otras en la segunda posición. Dentro de la cama de catalizador de cada reactor, se cuenta con termopares que permiten evaluar la diferencial de temperaturas a través de cada cama y con esto tener información para la evaluación del nivel de actividad del catalizador en cada reactor. La carga que sale del primer reactor, pasa por el cambiador de carga combinada caliente, donde el calor de reacción del primer reactor se remueve parcialmente. La temperatura requerida se logra a través de un controlador de temperatura (TIC-70). La corriente parcialmente enfriada fluye hacia el segundo reactor, donde se completa la reacción final del proceso.

Los reactores están equipados con líneas de purga de hidrógeno, localizadas a la entrada de cada reactor. La purga de hidrógeno se utiliza para remover los hidrocarburos de un reactor que va a ser vaciado para cambio de catalizador y/o para el enfriamiento durante una emergencia.

Para casos de emergencia por alta temperatura, cada uno de los reactores está equipado con líneas para ser depresionados hacia el sistema de desfogue de la planta. Los reactores se depresionan por la línea de salida del segundo reactor. La línea de depresionamiento está equipada con 2 válvulas motorizadas, las cuales se operan desde el sistema de control distribuido de la planta.

Después de salir del segundo reactor, el efluente es enviado por el lado tubos del cambiador de carga combinada fría, posteriormente pasa a control de presión del sistema de reacción (PIC-09) hacia la columna estabilizadora. Cada reactor está empacado con 38 m³ de catalizador I-8 de UOP, el cual es un material a base de Pt-Pd soportado en alúmina.

Columna Estabilizadora (DB-301)

El objetivo de esta columna, es la de separar del producto isomerizado, el hidrógeno disuelto, el ácido clorhídrico y los gases ligeros producidos por las reacciones de hidrocrqueo de la alimentación (C1, C2, C3 y C4's).

La columna estabilizadora cuenta con 30 platos (tipo perforado). La alimentación se recibe en el plato 16 a través del control de presión de la sección de reacción (PIC-09) a una temperatura de entre 100–115 °C. La columna se calienta por medio de un recalentador (EA-311) que opera con un flujo de vapor de media presión. El calentamiento se controla por medio de un controlador de presión del vapor y un controlador de flujo de salida de condensado de media presión.

Los vapores del domo de la columna estabilizadora, que son hidrocarburos ligeros, pasan a través de condensadores enfriados por aire (EC-302) y posteriormente a los condensadores (EA-310 A/B) para ser condensados y fluir al acumulador de reflujo de la columna (FA-308). Para mantener la presión del sistema de la columna estabilizadora, los gases ligeros se envían a través del control de presión (PIC-12) hacia la torre lavadora de gases con solución de NaOH al 10% en peso. La presión del sistema se controla en 13.5 kg/cm²g. Todo el líquido condensado en el acumulador de reflujo se bombea a control de nivel del mismo a través de las bombas GA-304 A/B como reflujo hacia el plato 1 de la columna estabilizadora. La columna estabilizadora opera con una temperatura en el fondo de 161°C y una temperatura del domo de 78°C. El producto del fondo de la estabilizadora, se envía hacia almacenamiento, fluyendo a través del control de nivel (LIC-11) primero hacia el intercambiador de carga a la guarda de azufre (EA-305) y luego hacia los enfriadores (EC-303 & EA-312 A/B) para ser enfriados hasta 38°C y de esta forma enviarse hacia almacenamiento mezclándose con el flujo de isopentano extraído de la columna deisopentanizadora. Un pequeño flujo de esta corriente, es utilizado en los sistemas de regeneración de las secadoras, reincorporándose nuevamente después de la válvula de control de nivel LV-11 por medio de un control de presión.

Columna Neutralizadora de gas (DA-301)

El gas que sale del acumulador de reflujo de la columna estabilizadora entra a la torre neutralizadora por el fondo, fluyendo en forma ascendente y entrando en contacto a contra-corriente con la solución caústica para remover el ácido clorhídrico (por medio de reacciones de neutralización), saliendo por el domo hacia la red de gas combustible por medio de un control de presión (PIC-13). El contenido de hidrógeno en esta corriente de gas se analiza para determinar las moles de hidrógeno que salen del sistema, y calcular con esto la relación hidrógeno/hidrocarburo.

La solución de hidróxido de sodio al 10% en peso, que fluye a contracorriente es bombeada por medio de los equipos GA-305 A/B, a través de 2 líneas de recirculación a la columna neutralizadora. La velocidad de flujo de circulación de la solución caústica se controla con 2 indicadores locales de flujo.

Periódicamente (una vez por semana aproximadamente) y/o una vez que la solución caústica disminuya a una concentración de 2% en peso, se requiere el cambio de la solución (preparando solución de NaOH al 10% en peso nuevamente) para mantener la operación confiable de la columna de neutralización. La parte superior de la columna se encuentra empacada con anillos raschig, cuya finalidad es la de aumentar el contacto líquido-gas con el fin de hacer más eficiente la neutralización de la corriente de gas.

2.10 Definiciones importantes en el proceso de Isomerización ^[11].

Relación de Isomerización: Es un término usado para definir el grado de isomerización que se lleva a cabo en los reactores. Se determina por el porcentaje en peso o porcentaje mol de las isoparafinas valiosas encontradas en el producto de fondos de la columna estabilizadora. Entre mayor sea la relación de isomerización a la salida de los reactores, la calidad del producto isomerizado es mayor en términos del número de octano.

Número de Isomerización de Parafinas (PIN): Se define como la relación en porcentaje en peso del Isopentano con respecto a las parafinas C5's, además de la suma de la relación del 2,2-dimetil butano respecto a las parafinas C6's y del 2,3-dimetil butano respecto a las parafinas C6's. El valor mínimo para que el proceso de isomerización sea óptimo es de 115.0. La siguiente expresión define el PIN:

$$PIN = \left(\frac{IC_5}{C_5 \text{ 's}} + \frac{2,2 - DMB}{C_6 \text{ 's}} + \frac{2,3 - DMB}{C_6 \text{ 's}} \right)$$

Relación de equilibrio del producto: Como la reacción de isomerización es una reacción de equilibrio, en el efluente del reactor será alcanzado un equilibrio entre isoparafinas y normal parafinas. Cuando este equilibrio es alcanzado, una relación máxima de producto o una relación de equilibrio del producto será obtenido. Cualquier intento para exceder esta relación de equilibrio con la idea de producir más isoparafinas en el efluente del reactor puede únicamente resultar en un menor rendimiento de isoparafinas y en un incremento en el rendimiento de ligeros (C4's).

Factor “X”: Este término se utiliza para definir el contenido de compuestos cíclicos presentes en la alimentación a la sección de reacción de isomerización. La suma del porcentaje en peso de; metil-ciclopentano, ciclohexano, benceno y compuestos C7+ son considerados como el factor “X”. El valor de este factor puede variar de acuerdo al tipo de unidad, sin embargo, para las unidades del tipo HOT (Hydrogen Once Through, de un solo paso) los valores típicos van de 6–12 para el factor “X”. Cuando el factor “X” es mayor que los valores típicos, se afectan significativamente las reacciones de isomerización, ocasionando una menor calidad del producto isomerizado. El factor “X” Se define con la siguiente expresión:

$$Factor X = (MCP + CH_6 + Benceno + C_{7+})$$

Isomerización: Es el re-arreglo molecular de los componentes de hidrocarburos de cadena lineal, a componentes de hidrocarburos de cadena ramificada. Por ejemplo; el normal hexano (cadena lineal) mediante una reacción de isomerización forma el 2,2-dimetil butano (compuesto de cadena ramificada).

Hidrocracking (Hidrocraqueo): Es un tipo de reacción lateral que ocurre en los reactores de isomerización. Un ejemplo es; la formación de gases ligeros (C4's) debido a la desintegración de compuestos pesados bajo condiciones determinadas de temperatura.

Hidrogenación: Es la adición de hidrógeno a compuestos no saturados tales como olefinas o aromáticos. Un ejemplo es la reacción de conversión de benceno a ciclohexano.

CAPITULO III

3.- METODOLOGÍA

Para la realización del presente proyecto, se obtuvo información de las condiciones de operación del proceso de isomerización, a través del sistema de base de datos; PI Process Book (Instalado en la Refinería, durante su modernización en el proyecto Cadereyta 2000).

La unidad de Isomerización de pentanos y hexanos de la Refinería Cadereyta llevó a cabo su última reparación general programada durante el periodo Agosto–Octubre del año 2009, donde lo más relevante que se realizó fue lo siguiente:

- Cambio de Catalizador desactivado del Reactor DC–301 A por catalizador nuevo del tipo I–8 de UOP.
- Revisión y limpieza de acumuladores, columnas y equipos de importancia de la unidad (DIP, Guarda de Azufre, Secadoras de carga líquida y secadoras de hidrógeno de reposición, Columna estabilizadora y Columna Lavadora).
- Integración de una línea de recirculación de producto isomerizado, hacia la línea de recibo de alimentación externa de pentanos y hexanos al acumulador de carga de la columna deisopentanizadora, a través de una válvula de control.

Una vez concluida la reparación, la unidad reinició operaciones a partir del 27 de Octubre del 2009, quedando el sistema de reacción de la siguiente forma:

- Reactor DC–301 B Operando como primer reactor (Lead Reactor) conteniendo catalizador usado.
- Reactor DC–301 A Operando como segundo reactor (Lag Reactor) conteniendo catalizador nuevo.

De la misma forma, se inició la operación con carga de la unidad de Hidrodesulfuración U–400–I (por estar en fuera de especificación la corriente de alimentación de la U–400–II), por lo que se utilizó de manera semi–continua un flujo de recirculación (correspondiente al 32 % del total de producto isomerizado), siendo la carga promedio a la torre DIP de 11,750 BPD, con un carga neta a reacción de 9500 BPD y una producción neta de 8750 BPD (Isómero + IC5 del domo de la DIP).

Posteriormente a mediados del mes de Noviembre (2009), se normalizó la alimentación de la unidad U-400-II, quedando las 2 corrientes hacia la unidad de Isomerización, sin embargo, derivado de problemas (operativos) en la calidad de la corriente de la U-400-II, se ha utilizado la corriente de recirculación por etapas (baches) para mantener la operación de la unidad con un flujo de 11500 BPD constantes a la columna deisopentanizadora (DIP) y un promedio de 9000 BPD a la zona de reacción, con variación en la producción neta (isómero + IC5 del domo de la DIP) desde 8500 BPD hasta 10,000 BPD.

Se hace la descripción anterior, debido a que es muy importante especificar que durante la corrida operacional de la unidad desde el 27 de octubre de 2009 hasta la fecha, se ha hecho uso de esta recirculación, la cual cambia la composición de la mezcla que se alimenta a la columna deisopentanizadora, y derivado de que el muestreo (de rutina) realizado a la alimentación se lleva a cabo en la válvula de control que recibe la mezcla de alimentación, esta no es representativa para las 2 corrientes provenientes de las unidades de hidrodesulfuración. Por este motivo, la obtención de datos se realizó durante los días en que la unidad llevo a cabo su operación con alimentación externa únicamente, sin tener recirculación del producto isomerizado, para tener datos representativos de la variabilidad de la carga de pentanos y hexanos provenientes de las unidades de hidrodesulfuración. Con la información obtenida se realizó lo siguiente:

- Base de datos promedio de la composición de carga de cada una de las corrientes provenientes de las unidades de hidrodesulfuración (datos cromatográficos).
- Base de datos promedio de las condiciones de operación de la unidad, durante los días en que la unidad operó con carga externa únicamente (sin recirculación).
- Base de datos promedio de la composición de hidrógeno proveniente de la unidad de reformación número 1 (cromatográficos), para los días con carga externa.
- Datos de los resultados de laboratorio para estas fechas, respecto a la calidad del isómero producto (composición y número de octano).

Así mismo, para disponer de información más real de las características de la calidad de carga a la unidad de isomerización, se llevaron a cabo análisis de laboratorio específicos (del tipo P.I.A.N.O.) de las corrientes de alimentación (U-400-I y U-400-II) durante el periodo del 18 al 22 de Febrero de 2010, lo cual permite tener la información necesaria para comparar los datos obtenidos de los análisis cromatográficos de rutina, con estos análisis específicos. Para este periodo, también se obtuvo la información de las condiciones de operación y la calidad de producción.

Con base en lo descrito anteriormente, para el presente trabajo de tesis se contemplan 3 escenarios específicos para la unidad de isomerización, los cuales se describen a continuación:

Escenario 1

Esto contempla efectuar la simulación de la planta Isomerizadora de pentanos y hexanos, considerando que las corrientes de alimentación de carga son únicamente de las unidades de hidrodesulfuración (U-400-I y U-400-II) sin utilizar la recirculación de producto isomerizado (esquema original de la planta). En este escenario están contemplados 2 puntos: El análisis de proceso por medio de simulación con los datos promedio para las fechas consideradas sin el uso de recirculación, y el análisis por medio de simulación para los datos obtenidos de las pruebas cromatográficas del tipo PIANO, especificados para cada corriente. Así mismo, se consideran los datos promedio para las condiciones de operación y la comparación de datos del simulador con respecto a los obtenidos por el laboratorio de la refinería.

Escenario 2

En este escenario, se contempla que la unidad de isomerización opera únicamente con la corriente de alimentación de la planta U-400-I y se utiliza la recirculación de producto isomerizado, el cual representa un 35% del total de producto isomerizado, de la misma forma, están contemplados los puntos considerados en el escenario 1 y la comparación de datos del simulador con respecto a los datos de laboratorio.

Escenario 3

Por último, se contempla la operación de la unidad con las 2 corrientes de alimentación (U-400-I & U-400-II) sin el uso de la recirculación de producto isomerizado hacia la columna deisopentanizadora, pero considerando la propuesta de integración de la columna Deisohexanizadora (DIH), con el flujo de recirculación manejable a la zona de reacción, con el fin de incrementar la calidad del producto y además definir la máxima capacidad de procesamiento con el esquema propuesto. Se contemplan también los 2 puntos referidos anteriormente y la comparación de los resultados obtenidos por el simulador con respecto a los resultados de los escenarios 1 y 2 del presente trabajo de tesis.

3.1 Definición de la metodología a utilizar para el análisis del proceso

Para la realización del presente trabajo de tesis, se definió la forma de aplicar la metodología de análisis de proceso, con el fin de obtener datos representativos de la operación actual de la planta Isomerizadora, de tal forma que la propuesta para integrar la nueva columna deisohexanizadora sea factible y viable para los requerimientos de la refinería.

La metodología a utilizar se describe en los siguientes puntos:

1. Obtención de la información actual de proceso de la Planta Isomerizadora de pentanos y hexanos de la Refinería Cadereyta, la cual incluye: Datos de condiciones de operación de la última corrida operacional (Noviembre/2009–Marzo/2010), Datos de Laboratorio de las corrientes de proceso (Composición de la Carga, Composición del Hidrógeno, Composición del Isopentano separado del domo de la DIP, composición del isómero producto de los reactores, composición de los gases de la columna estabilizadora, composición de la mezcla Isomero + Isopentano, así como los resultados de octano de entrada y salida) para el periodo mencionado, la caracterización individual de cada una de las corrientes de alimentación por medio del análisis PIANO, los diagramas de proceso, instrumentación y tubería de los equipos principales de la planta, y las estimaciones de producción en los escenarios descritos con anterioridad. Toda esta información estadística fue confirmada para disponer de datos representativos para el análisis de proceso más adecuado, tanto del esquema original como el esquema propuesto del presente trabajo de tesis.
2. Elaboración de la propuesta de ingeniería conceptual, basada en el análisis de resultados obtenidos con el modelo de simulación y la información estadística recopilada para la corrida operacional de la unidad de Isomerización.

Para el cumplimiento de los puntos citados en la metodología descrita con anterioridad y de acuerdo a los estudios de formación recibidos en las instalaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México, específicamente en la Facultad de Química de la Institución en mención, se estableció el uso del Simulador de Procesos ASPEN-HYSYS Versión 7.0, justificando lo anterior, por tener la disponibilidad de esta herramienta en el Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos, ubicado en las instalaciones del conjunto “E” de la Facultad de Química de la UNAM.

3.2 Consideraciones para el desarrollo del proyecto

Las consideraciones y/o premisas para llevar a cabo el desarrollo del proyecto se enlistan a continuación:

- I. Para la evaluación del sistema de reacción de la unidad de Isomerización de pentanos y hexanos, se consideró el modelo de reactor del tipo Gibbs, debido a no conocer la constante de equilibrio para cada reacción, siendo este modelo, el que tiene mayor aproximación a las condiciones del equilibrio termodinámico, con la información estadística obtenida de la planta.
- II. En el primer reactor de isomerización (Lead Reactor), se consideró la hidrogenación del benceno y la reacción al equilibrio del metil–ciclopentano con el ciclohexano, al favorecerse de acuerdo a las condiciones de operación reales de la planta, estas reacciones. En el caso del segundo reactor (Lag Reactor) están consideradas las 5 reacciones de isomerización de la mezcla de alimentación, que también se favorecen por las condiciones reales de operación de la planta al operar con menor temperatura que el primer reactor y con esto tener una mejor aproximación al equilibrio químico.
- III. Las reacciones de apertura de anillo de naftenos, están consideradas únicamente la del metil–ciclopentano a n–hexano y la del ciclohexano a n–hexano, para el caso del ciclopentano, se considera que este componente no interviene en la sección de reacción (inerte).
- IV. Todas las reacciones químicas se consideran que son llevadas a cabo en fase líquida. Esto implica, respecto a la literatura, que la conversión al equilibrio en esta fase, es ligeramente menor a la conversión al equilibrio en fase vapor.
- V. En el modelo del sistema de reacción, no se consideraron las reacciones de hidrocraqueo a productos ligeros, este efecto es mínimo por el tipo de catalizador que se utiliza en la planta y sobre todo por la composición de la mezcla de alimentación a la unidad. Para el caso de la información obtenida de la Refinería Cadereyta, los valores de composición de pesados no están por el límite de 2%, por lo que el efecto de no considerar estas reacciones, es despreciable.
- VI. No se consideró la información de diseño de la Unidad, debido a que, el diseño original únicamente contempla la operación con la alimentación de gasolina ligera (pentanos y hexanos) de la unidad U–400–I, antes de la modernización de la refinería, con el proyecto Cadereyta 2000.

- VII. Así mismo, el proyecto de propuesta actual, considera la alimentación de ambas plantas (U-400-I & U-400-II) considerando además el efecto en la calidad de la mezcla de alimentación con la integración del procesamiento de la gasolina de coque en la U-400-II (derivado de la puesta en marcha del proyecto de operación de la guarda de sílice en el año 2007), la cual permite el manejo máximo de 7000 BPD de gasolina de coque en esta unidad.
- VIII. Para el caso de la alimentación de hidrógeno, se considera que se recibe de la unidad de reformación catalítica U-500-I (al ser la que comúnmente se alimenta a la unidad de Isomerización), sin embargo, el modelo de simulación también permite el cambiar la composición de alimentación de hidrógeno por el producido en la planta de hidrógeno (ubicada en el sector Hidros 2).
- IX. El flujo máximo de alimentación a la columna deisopentanizadora en los 3 escenarios evaluados se considera en 11,500 BPD. Para el caso de la zona de reacción de isomerización, se considera el flujo máximo de diseño de 12,000 BPD (con la propuesta de recirculación del corte selecto de hexanos de la columna deisohexanizadora) en el escenario 3. Para los escenarios 1 y 2, se consideran flujos de alimentación a la sección de reacción de 9,300 BPD y 8,850 BPD respectivamente.
- X. Respecto a la variable de proceso más importante, que es la temperatura de los reactores, se consideró la que se maneja actualmente en la última corrida operacional de la unidad, sin embargo, el modelo de simulación permite modificar esta variable para ver los efectos que se tienen al operar con una menor temperatura en el segundo reactor (Lag Reactor) y con esto tener mejor condición del equilibrio termodinámico. Así mismo, respecto a la presión de operación, esta se fijó en el valor actual de operación de 30.50 kg/cm²g. Para el espacio velocidad por hora de líquido (LHSV) este queda definido por los flujos de alimentación al reactor, quedando dentro del rango de 0.5 hr⁻¹ a 1.0 hr⁻¹ definido por el licenciador del proceso. En el presente proyecto, derivado de utilizar el reactor del tipo Gibbs, no se consideró el efecto del promotor del catalizador, suponiendo que este se lleva a cabo de forma continua y sin afectar su grado de actividad catalítica.
- XI. El modelo termodinámico utilizado para la simulación es el de PENG-ROBINSON, considerando que este modelo tiene un gran uso en aplicaciones de proceso donde se manejan hidrocarburos.

CAPITULO IV

4.- DESARROLLO

El desarrollo del presente proyecto, se llevó a cabo, con la validación de información obtenida directamente de la unidad de Isomerización, para lo cual se desarrolló en 4 etapas, las cuales son:

- A. Primero, se consideró el modelo para la simulación de la columna deisopentanizadora actual, con la información de composición promedio de ambas unidades de alimentación y los análisis PIANO específicos para cada corriente.
- B. Segundo, como continuación se realizó el desarrollo del modelo de simulación para la sección de reacción de la unidad de isomerización, evaluando los resultados obtenidos en la simulación, con respecto a los datos de laboratorio reales de la Planta.
- C. Tercero, posteriormente, se concluyó con el modelo de simulación completo para la planta, considerando los escenarios 1 y 2, con el fin de evaluar los resultados para cada caso.
- D. Cuarto, Finalmente, se desarrolló el modelo de simulación con la propuesta de adecuación e integración de la columna deisohexanizadora, considerando el escenario 3 del presente proyecto.

Como se mencionó anteriormente, la información de composición de las corrientes de alimentación de las unidades de hidrodesulfuración (U-400-I & U-400-II) fue considerada para una corrida operacional de 5 meses (Noviembre-2009 a Marzo-2010) para tener representatividad del corte de gasolina ligera que actualmente procesa la unidad de isomerización, así mismo, se realizaron análisis PIANO específicos para cada corriente de alimentación por separado, para tener la información más representativa y con esto poder realizar un proyecto acorde a las necesidades de la propia refinería. Los datos de información de las corrientes se muestran a continuación:

Tabla 2: Caso 1.- Información validada (corrida operacional de Noviembre–2009 a Marzo–2010).

Composición de Alimentación a columna Deisopentanizadora DB–303 (Mezcla):

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	0.020
PROPANO	0.035
ISOBUTANO	0.152
NORMAL BUTANO	2.254
NEOPENTANO	0.033
ISOPENTANO	14.560
NORMAL PENTANO	26.791
2,2-DIMETILBUTANO	0.371
CICLOPENTANO	2.374
2,3-DIMETIL BUTANO	2.526
2-METILPENTANO	13.046
3-METILPENTANO	7.850
NORMAL HEXANO	21.702
METIL CICLOPENTANO	4.597
BENCENO	2.330
CICLOHEXANO	1.217
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.322
TOTAL	100.180

Tabla 3: Flujo de alimentación a Columna Deisopentanizadora DB–303:

Carga	Flujo (m³/hr)	Flujo (BPD)
U–400–I	46.98	7,090.64
U–400–II	28.21	4,258.30
Total	75.19	11,348.94

Tabla 4: Composición del Hidrógeno de reposición a Isomerización:

COMPONENTE	% MOL
HIDROGENO	82.16
METANO	4.20
ETANO	4.55
PROPANO	4.23
ISOBUTANO	3.14
TOTAL	98.28

Tabla 5: Flujo de Hidrógeno de reposición a Isomerización:

Alimentación de H2	Flujo (STD m³/hr)	Flujo (BPD)
Hidrógeno de U-500-I	1,433.63	341.8
Hidrógeno de PSA	---	---

Tabla 6: Temperaturas de operación de Reactores de Isomerización.

REACTOR	Temp. Entrada (°C)
DC-301 B (Lead Reactor)	166.1
DC-301 A (Lag Reactor)	134.9

Caso 2.- Información de análisis PIANO del 21-Febrero-2010.

Composición de Alimentación a columna Deisopentanizadora DB-303.

Tabla 7a: Domo de columna DA-402 (U-400-I):

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	0.007
ISOBUTANO	0.075
NORMAL BUTANO	1.322
NEOPENTANO	0.028
ISOPENTANO	15.985
NORMAL PENTANO	26.455
2,2-DIMETILBUTANO	0.405
CICLOPENTANO	2.135
2,3-DIMETIL BUTANO	1.813
2-METILPENTANO	12.127
3-METILPENTANO	7.896
NORMAL HEXANO	22.036
METIL CICLOPENTANO	5.799
BENCENO	2.802
CICLOHEXANO	1.115
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	---
TOTAL	100.000

Tabla 7b: Domo de columna DA-2402 (U-400-II):

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	0.003
ISOBUTANO	0.194
NORMAL BUTANO	6.296
NEOPENTANO	0.032
ISOPENTANO	14.360
NORMAL PENTANO	26.722
2,2-DIMETILBUTANO	0.276
CICLOPENTANO	2.525
2,3-DIMETIL BUTANO	1.685
2-METILPENTANO	12.503
3-METILPENTANO	7.149
NORMAL HEXANO	20.795
METIL CICLOPENTANO	4.507
BENCENO	1.729
CICLOHEXANO	1.025
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.199
TOTAL	100.000

Tabla 8: Flujo de alimentación a Columna Deisopentanizadora DB-303:

Carga	Flujo (m³/hr)	Flujo (BPD)
U-400-I	50.24	7583.68
U-400-II	25.96	3918.94
Total	76.20	11502.62

Tabla 9: Composición del Hidrógeno de reposición a Isomerización:

COMPONENTE	% MOL
HIDROGENO	84.04
METANO	4.16
ETANO	4.26
PROPANO	3.98
ISOBUTANO	3.56
TOTAL	100.00

Tabla 10: Flujo de Hidrógeno de reposición a Isomerización:

Alimentación de H2	Flujo (STD m³/hr)	Flujo (BPD)
Hidrógeno de U-500-I	1,473.56	350.5
Hidrógeno de PSA	---	---

Tabla 11: Temperaturas de operación de Reactores de Isomerización.

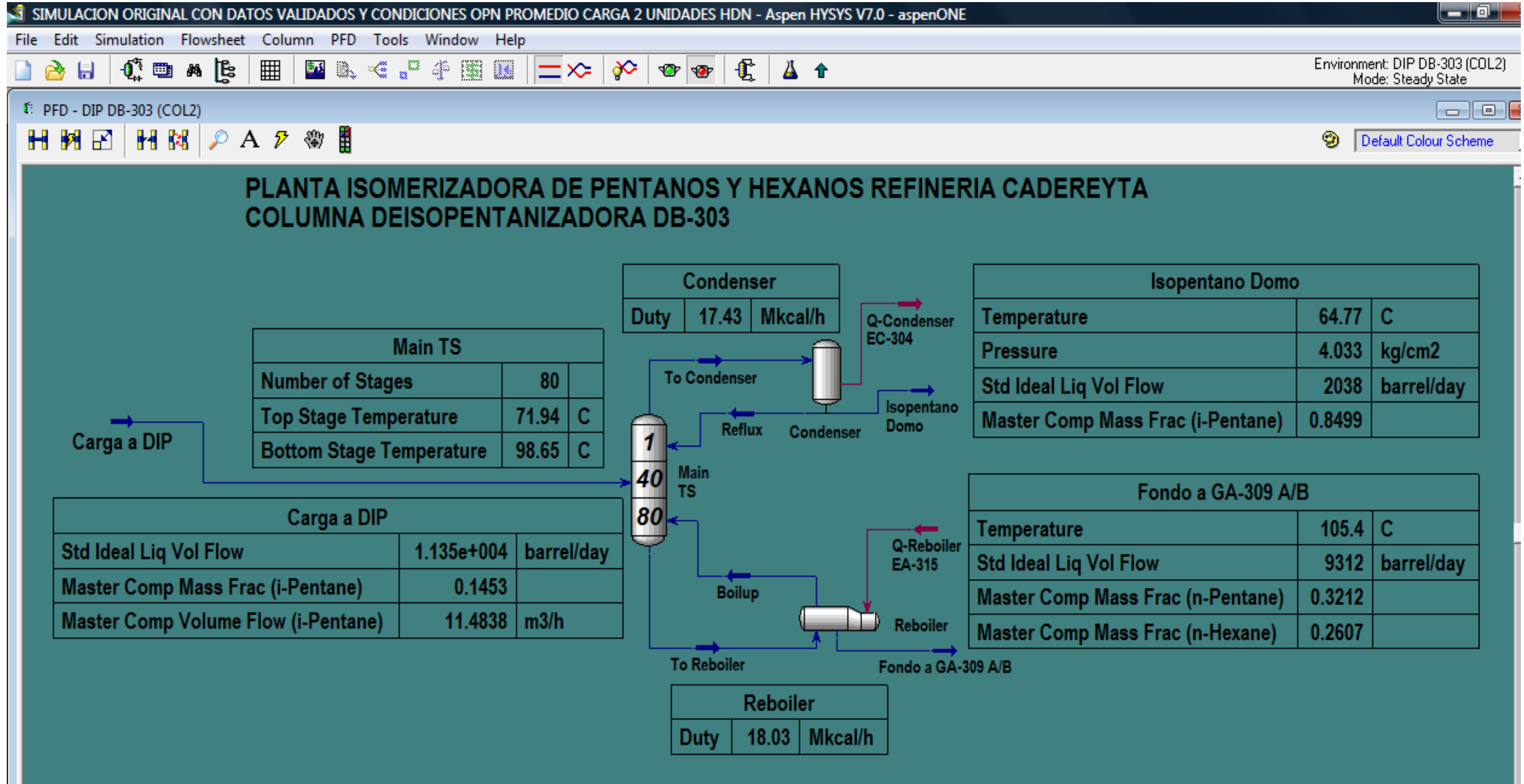
REACTOR	Temp. Entrada (°C)
DC-301 B (Lead Reactor)	169.2
DC-301 A (Lag Reactor)	141.1

La información anterior corresponde a los análisis de Laboratorio de gases de la Superintendencia de Química de la Refinería Cadereyta, y es la que se utiliza para los modelos de simulación. Así mismo, la información de datos operativos corresponde al sistema PI de la Planta Isomerizadora.

4.1 Modelo de Simulación para la Columna Deisopentanizadora DB-303.

El modelo de simulación para la columna DB-303 se presenta para ambos casos:

Caso 1:

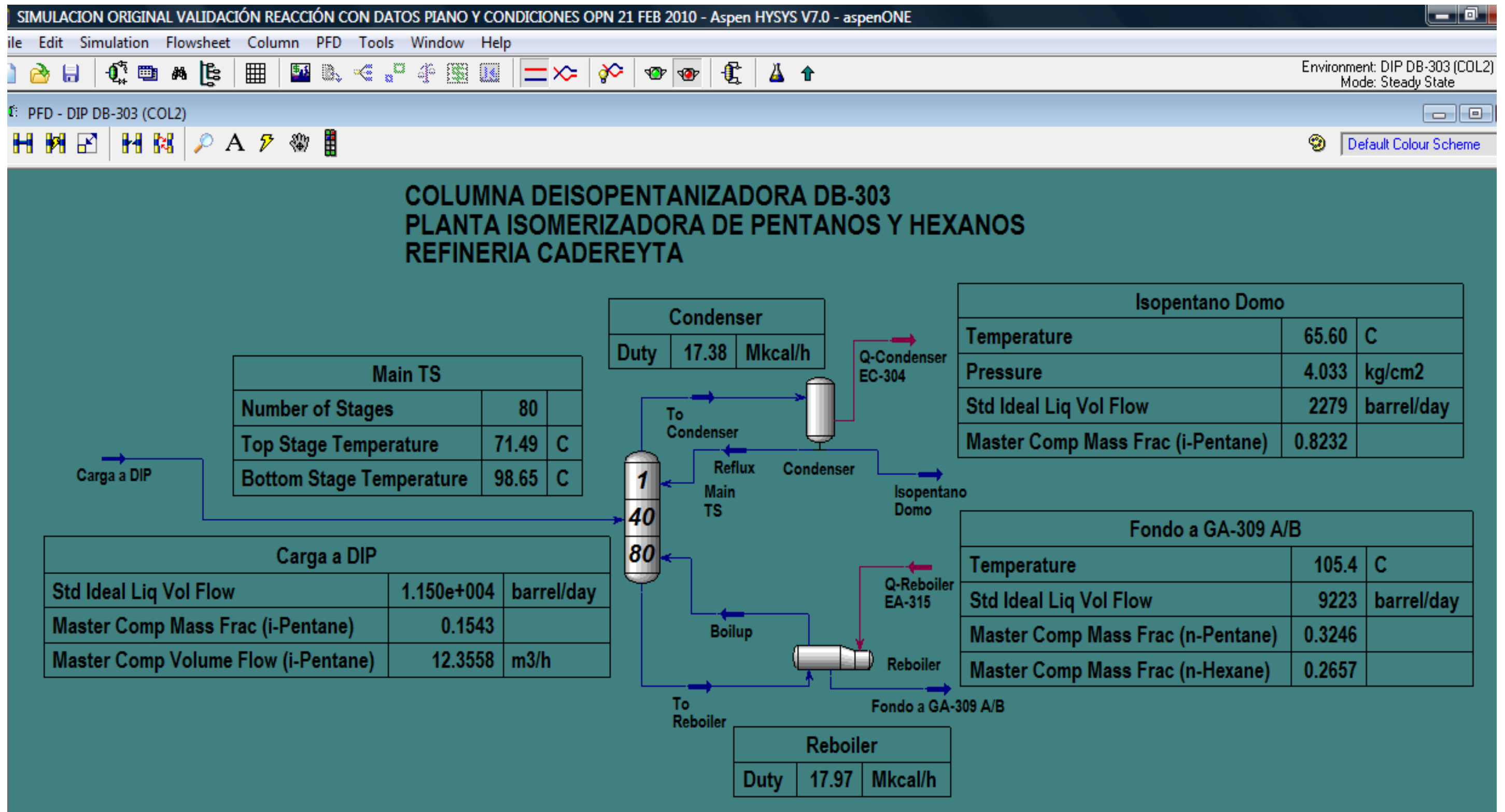


Como se puede observar, la columna DB-303 que consta de 80 platos, realiza la separación eficiente del Isopentano y los componentes más ligeros presentes en la alimentación. Para este caso, el flujo del fondo de la columna fue calculado con la convergencia de la columna, quedando en un valor de 9312 BPD de carga hacia la sección de isomerización, con la siguiente composición:

Tabla 12: Fondo de columna DB-303 (Escenario 1; Caso 1).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.213
NORMAL PENTANO	32.123
2,2-DIMETILBUTANO	0.445
CICLOPENTANO	2.851
2,3-DIMETIL BUTANO	3.034
2-METILPENTANO	15.669
3-METILPENTANO	9.428
NORMAL HEXANO	26.066
METIL CICLOPENTANO	5.521
BENCENO	2.798
CICLOHEXANO	1.462
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.386
TOTAL	100.000

Caso 2:



De la misma forma, la columna realiza la separación del Isopentano y el flujo de carga estimado hacia la sección de isomerización es de 9223 BPD, con la siguiente composición:

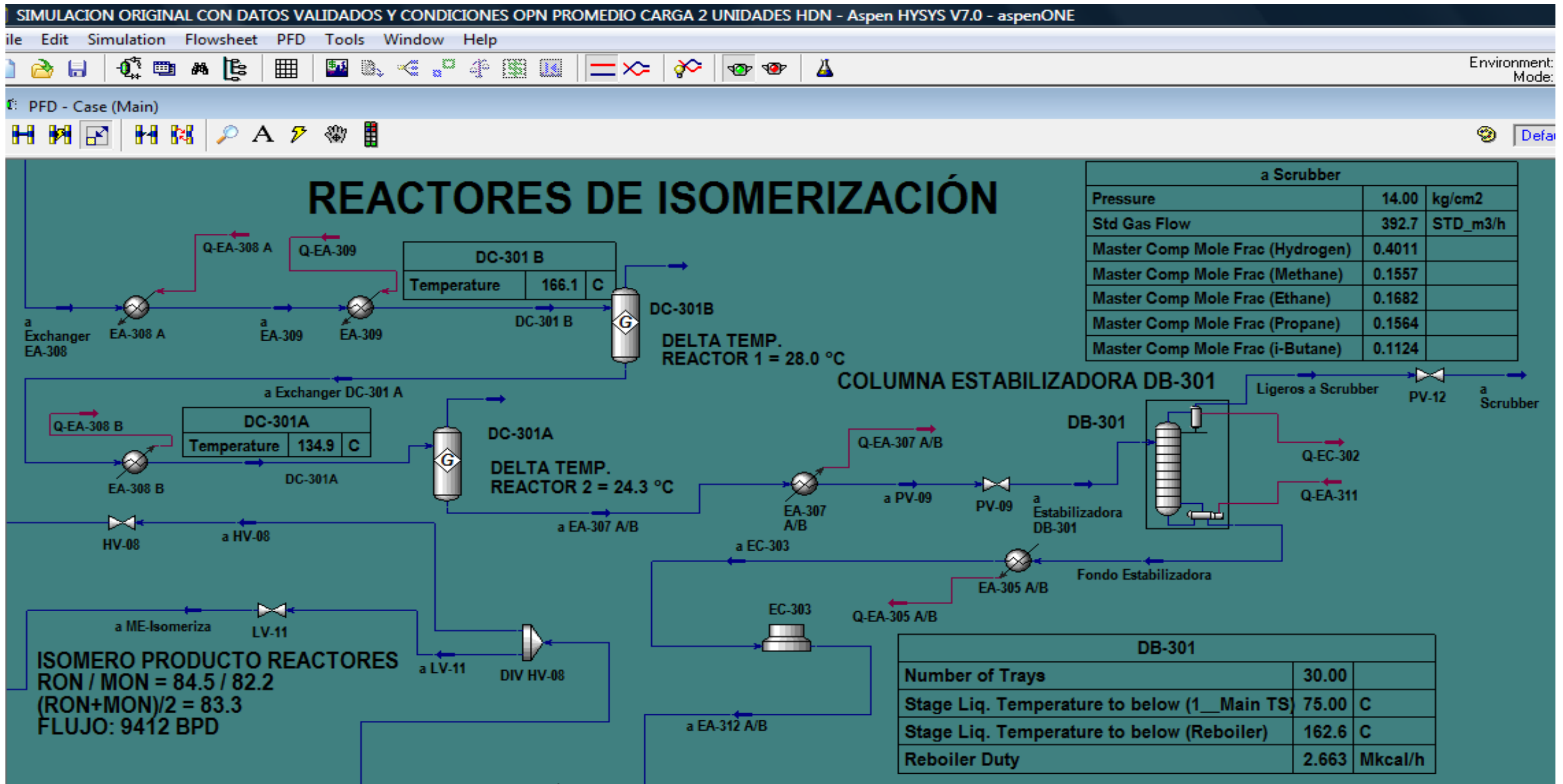
Tabla 13: Fondo de columna DB-303 (Escenario 1; Caso 2).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.108
NORMAL PENTANO	32.456
2,2-DIMETILBUTANO	0.444
CICLOPENTANO	2.786
2,3-DIMETIL BUTANO	2.175
2-METILPENTANO	15.062
3-METILPENTANO	9.394
NORMAL HEXANO	26.568
METIL CICLOPENTANO	6.590
BENCENO	2.997
CICLOHEXANO	1.333
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.082
TOTAL	100.000

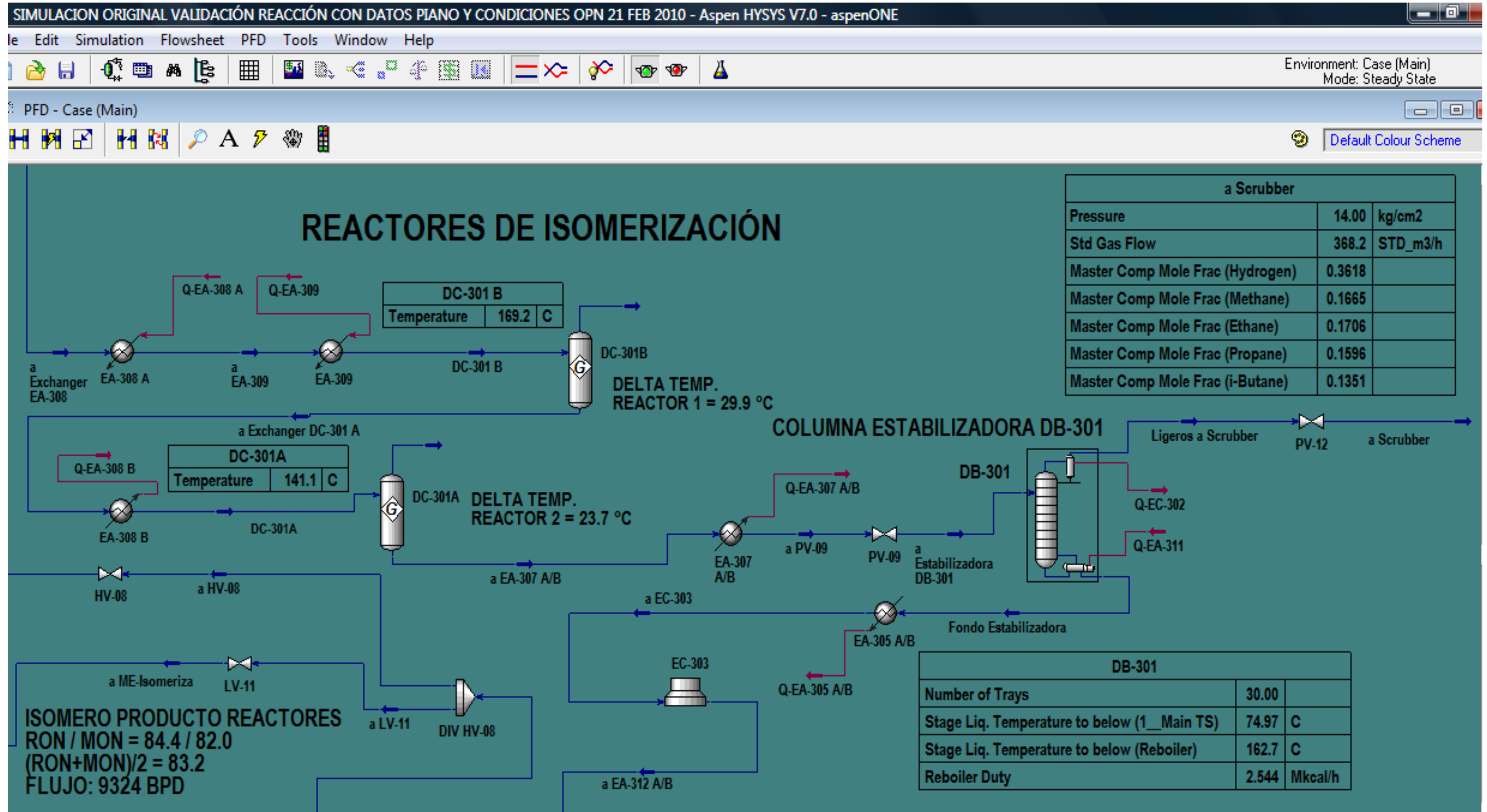
4.2 Modelo de Simulación para la sección de Reacción.

Para el modelo de simulación de la sección de reacción, se presentan de la misma forma, los 2 casos respectivos:

Caso 1:



Caso 2:

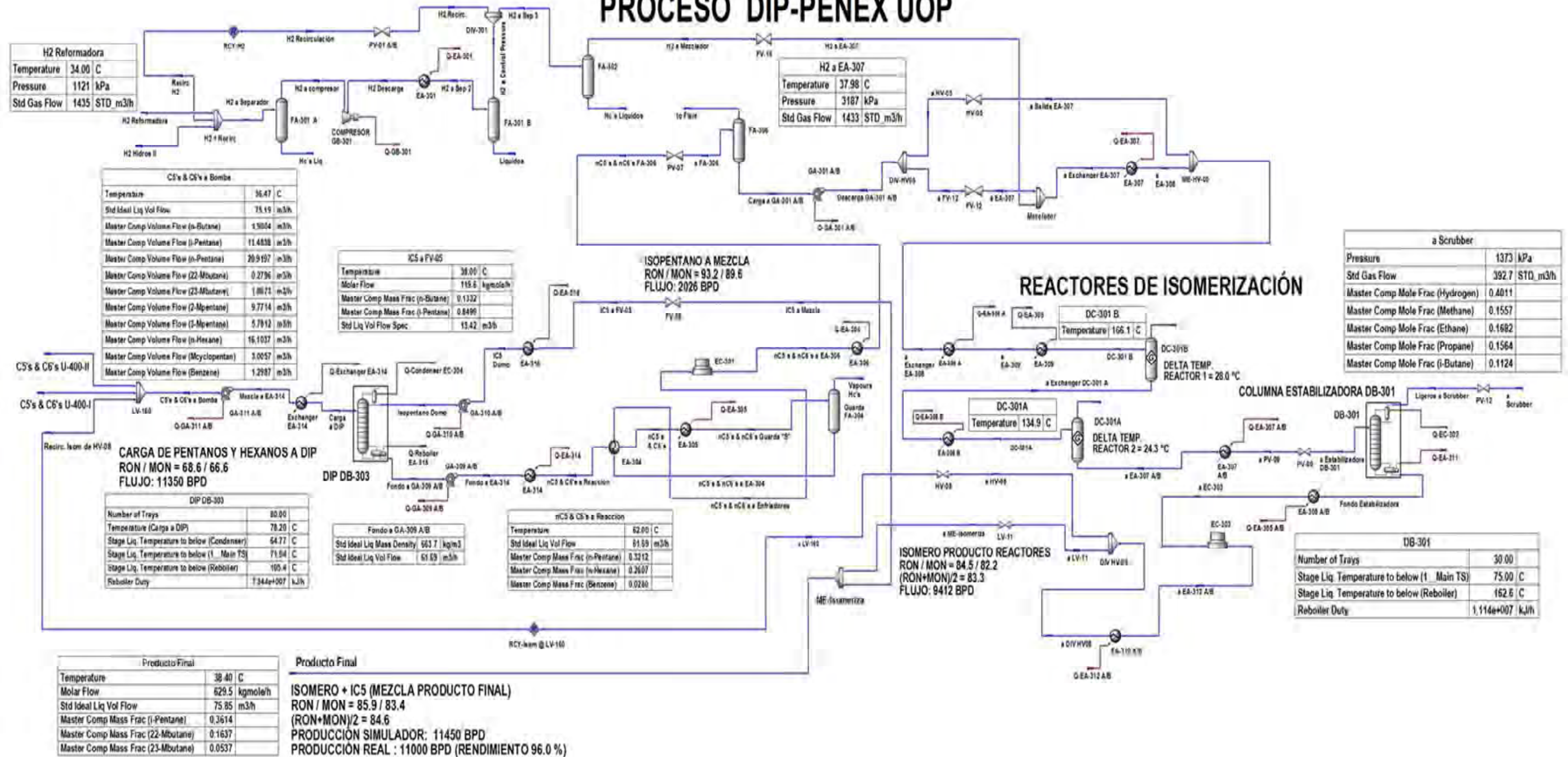


4.3 Simulación Completa de la Planta con esquema original

Para la simulación completa de la unidad de isomerización con su esquema actual, se consideran 2 escenarios, con los casos para c/u. A continuación se presentan.

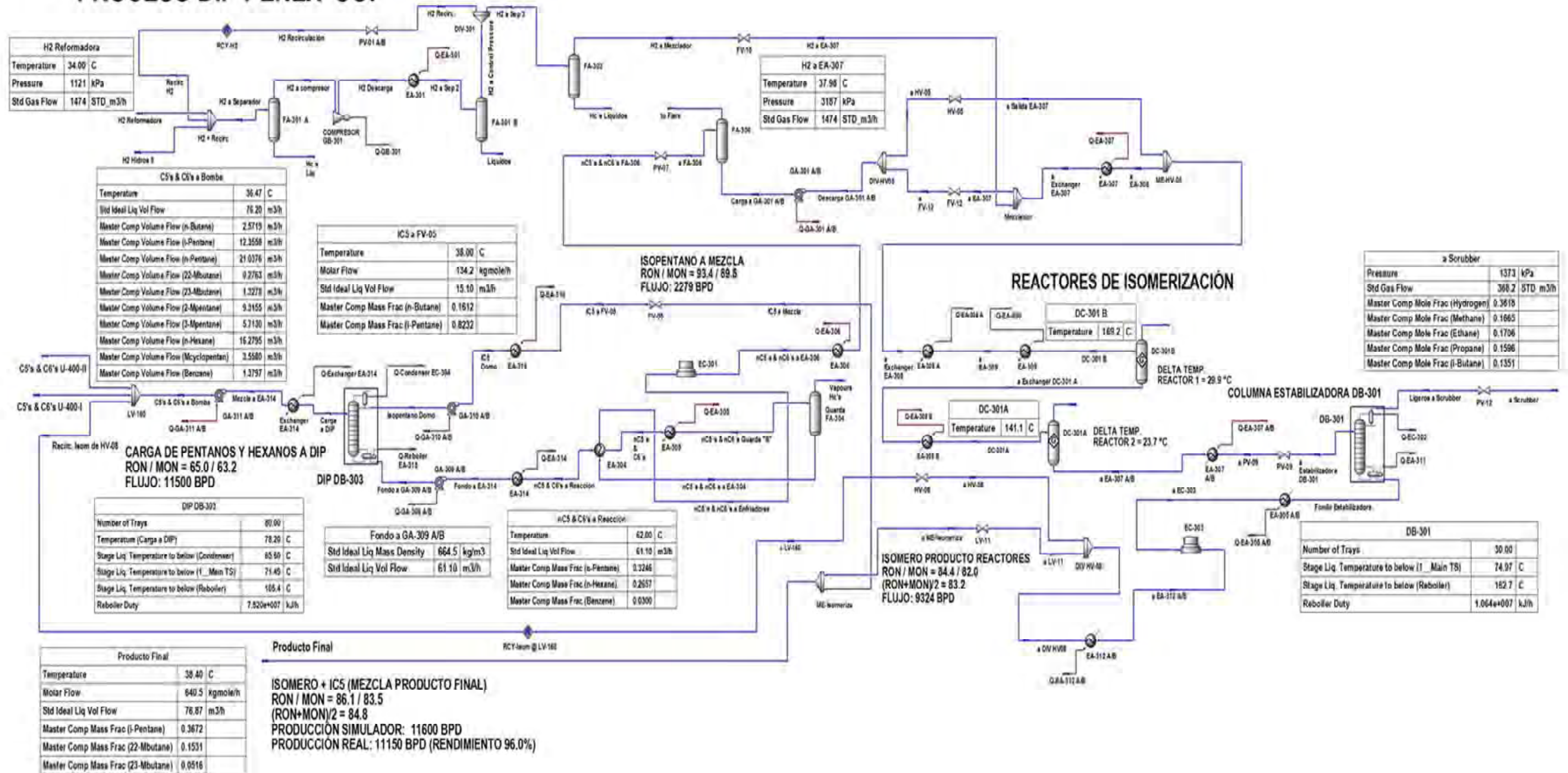
Escenario 1; Caso 1

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA PROCESO DIP-PENEX UOP



Escenario 1; Caso 2:

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA PROCESO DIP-PENEX UOP



Escenario 2:

Para este escenario, de la misma forma, se considera la información validada durante la corrida operacional de la planta (flujo de alimentación de la unidad U-400-I), con la composición establecida para el caso 1 (Tabla 14):

Carga	Flujo (m ³ /hr)	Flujo (BPD)
U-400-I	54.75	8,264.15
Recirculación HV-08	20.47	3,089.81
Total	75.22	11,353.96

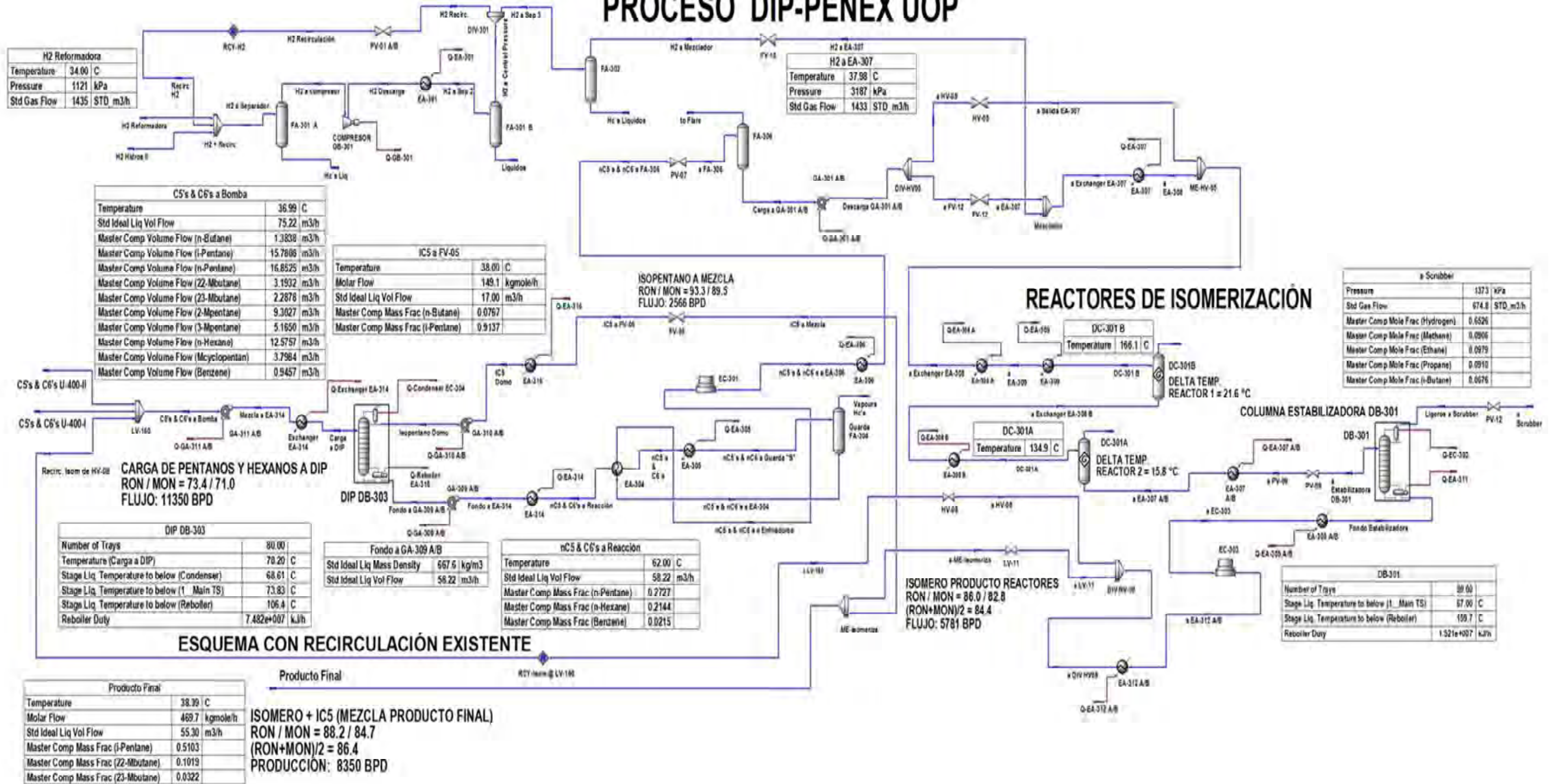
Ahora, el flujo del fondo de la columna para este escenario fue calculado con la convergencia de la torre incluyendo la recirculación de producto isomerizado, quedando el flujo de carga hacia la sección de isomerización en 8788 BPD, con la siguiente composición:

Tabla 15: Fondo de columna DB-303 (Escenario 2; Caso 1):

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.575
NORMAL PENTANO	27.267
2,2-DIMETILBUTANO	5.361
CICLOPENTANO	3.352
2,3-DIMETIL BUTANO	3.915
2-METILPENTANO	15.714
3-METILPENTANO	8.873
NORMAL HEXANO	21.442
METIL CICLOPENTANO	7.350
BENCENO	2.146
CICLOHEXANO	3.545
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.454
TOTAL	100.000

Escenario 2; Caso 1:

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA PROCESO DIP-PENEX UOP



Respecto al caso 2, el flujo de la U-400-I, se considera el mismo para el día del análisis PIANO del 21-Febrero-2010 (Tabla 16), los valores son:

Carga	Flujo (m³/hr)	Flujo (BPD)
U-400-I	55.45	8,369.81
Recirculación HV-08	20.75	3,132.07
Total	72.86	11,501.88

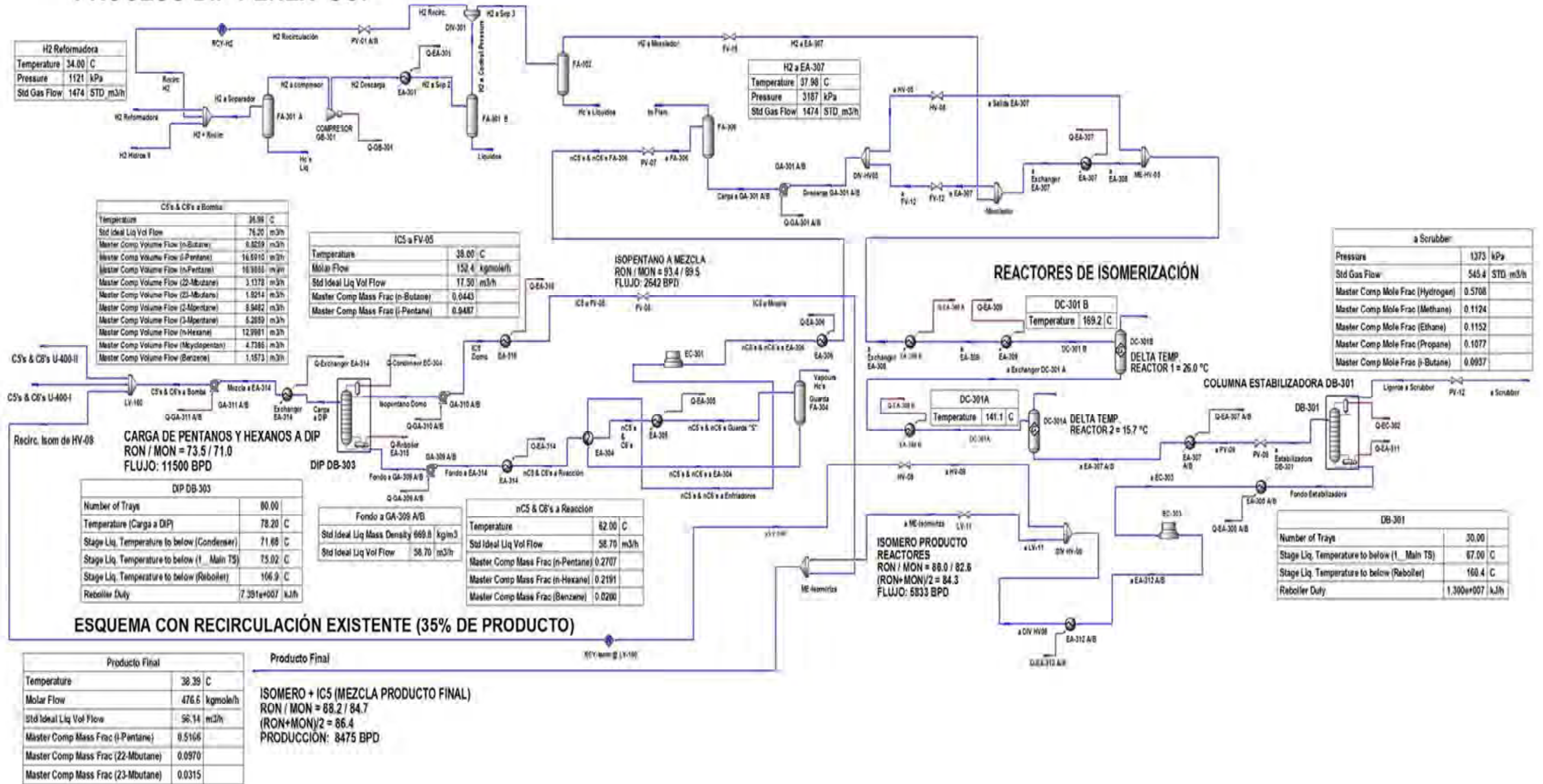
De la misma forma, el flujo del fondo de la columna fue calculado con la convergencia de la torre incluyendo la recirculación de producto isomerizado, quedando el flujo de carga hacia la sección de isomerización en 8860 BPD, con la siguiente composición:

Tabla 17: Fondo de columna DB-303 (Escenario 2; Caso 2):

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.231
NORMAL PENTANO	27.068
2,2-DIMETILBUTANO	5.208
CICLOPENTANO	3.040
2,3-DIMETIL BUTANO	3.250
2-METILPENTANO	14.942
3-METILPENTANO	8.977
NORMAL HEXANO	21.908
METIL CICLOPENTANO	9.064
BENCENO	2.596
CICLOHEXANO	3.712
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	---
TOTAL	100.000

Escenario 2; Caso 2:

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA PROCESO DIP-PENEX UOP



4.4 Simulación con Propuesta de integración de columna Deisohexanizadora (DIH).

Para el modelo de simulación con la propuesta de integración de la columna deisohexanizadora (DIH), se consideran los 2 casos, así como también, el flujo de recirculación óptimo calculado para mejorar la relación de isomerización en la zona de reacción de la planta.

Caso 1:

El flujo de alimentación a la columna deisopentanizadora es de **11350 BPD**, calculándose de la misma forma el flujo del fondo de la columna, siendo este valor de **9312 BPD** (la cual se integra con la recirculación selecta de la columna deisohexanizadora incluida en la propuesta), con la siguiente composición:

Tabla 18: Fondo de columna DB-303 hacia mezcla (Escenario 3 Caso 1).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.215
NORMAL PENTANO	32.122
2,2-DIMETILBUTANO	0.445
CICLOPENTANO	2.851
2,3-DIMETIL BUTANO	3.033
2-METILPENTANO	15.669
3-METILPENTANO	9.428
NORMAL HEXANO	26.065
METIL CICLOPENTANO	5.521
BENCENO	2.798
CICLOHEXANO	1.461
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.386
TOTAL	100.000

Ahora, de acuerdo a la propuesta de la nueva columna deisohexanizadora (DIH), se llevo a cabo la evaluación del modelo de simulación, determinándose que el flujo de recirculación óptimo del corte de hexanos es de **2550 BPD**, el cual se mezcla con el flujo proveniente del fondo de la columna deisopentanizadora (DIP) para ser alimentado a la sección de reacción. La composición de esta corriente de recirculación calculada es la siguiente:

Tabla 19: Recirculación de columna deisohexanizadora (propuesta).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	---
NORMAL PENTANO	---
2,2-DIMETILBUTANO	0.002
CICLOPENTANO	---
2,3-DIMETIL BUTANO	2.238
2-METILPENTANO	27.373
3-METILPENTANO	26.894
NORMAL HEXANO	20.144
METIL CICLOPENTANO	19.020
BENCENO	---
CICLOHEXANO	4.155
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.172
TOTAL	100.000

Las 2 corrientes anteriores se mezclan y son alimentadas a la sección de reacción de isomerización, el flujo total de alimentación calculado es de **11860 BPD (78.5 m³/hr)**, con la siguiente composición estimada por el modelo de simulación de la propuesta:

Tabla 20: Alimentación mezclada hacia zona de Reacción (propuesta).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.168
NORMAL PENTANO	25.067
2,2-DIMETILBUTANO	0.348
CICLOPENTANO	2.225
2,3-DIMETIL BUTANO	2.860
2-METILPENTANO	18.242
3-METILPENTANO	13.256
NORMAL HEXANO	24.753
METIL CICLOPENTANO	8.498
BENCENO	2.183
CICLOHEXANO	2.056
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.339
TOTAL	100.000

Con este flujo de alimentación, ahora se llevo a cabo el análisis para la sección de reacción, evaluando las temperaturas de entrada óptimas para cada reactor, con el fin de mejorar la relación de isomerización, de acuerdo con la carga mezclada considerando la recirculación del corte selecto de hexanos propuesto.

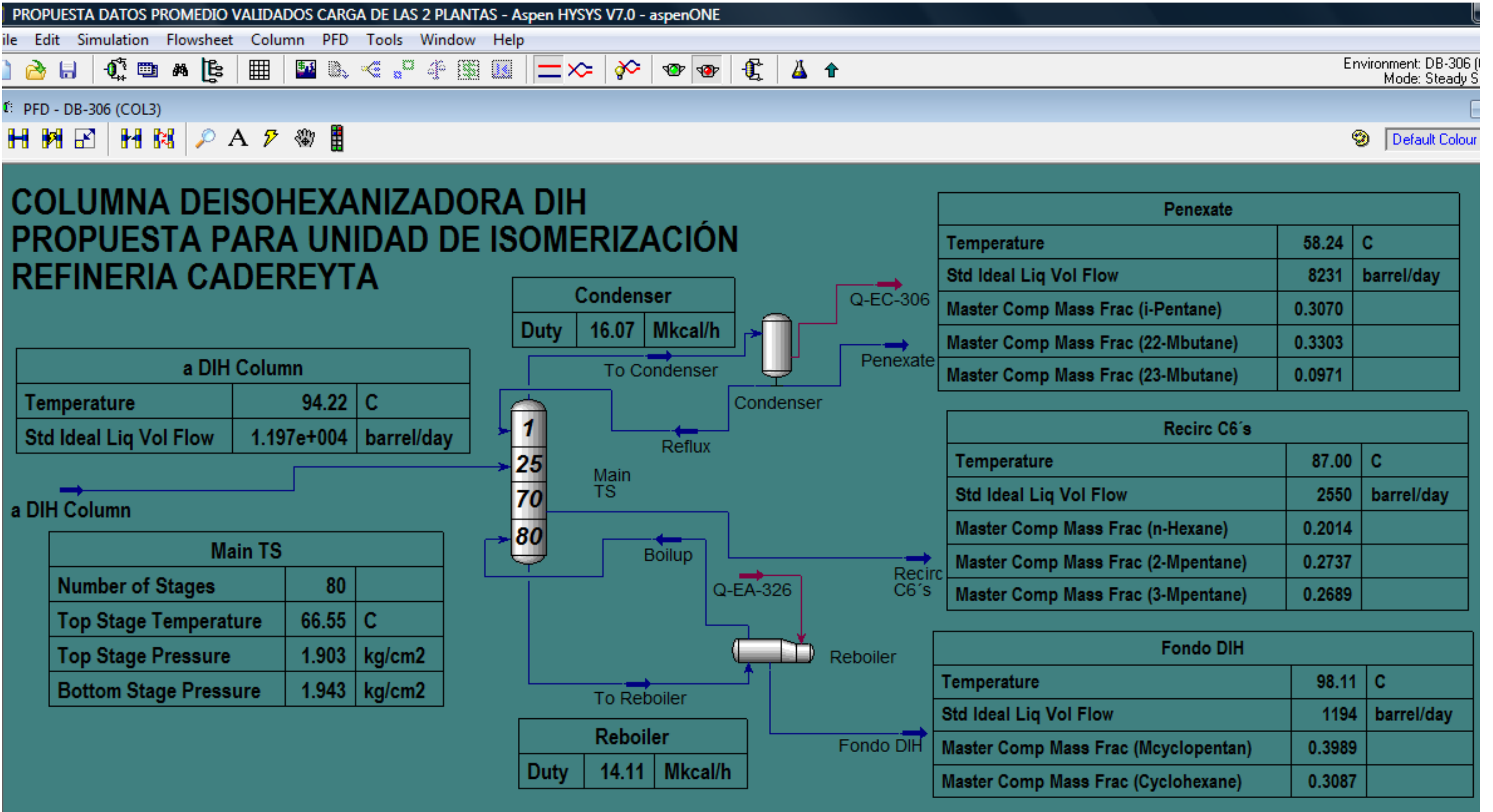
Las temperaturas de entrada a los reactores, que se consideran de acuerdo a la composición de alimentación las más adecuadas para la propuesta son (Tabla 21):

REACTOR	Temp. Entrada (°C)
DC-301 B (Lead Reactor)	168.0
DC-301 A (Lag Reactor)	128.0

Lo anterior está también basado en las condiciones actuales de la unidad de isomerización, al tener en cuenta que el reactor que se encuentra en primera posición tiene catalizador con uso de mínimo 1 año, en tanto que el reactor en segunda posición contiene catalizador nuevo (que fue adicionado en la más reciente reparación de la unidad), motivo por el cual, a esta menor temperatura se favorece el equilibrio a isoparafinas y por lo tanto se tiene una mejor relación de isomerización.

Con las condiciones dadas, la propuesta de la nueva columna deisohexanizadora queda de la siguiente forma:

Escenario 3; Caso 1:



Caso 2:

El flujo de alimentación a la columna deisopentanizadora es de **11500 BPD**, calculándose de la misma forma el flujo del fondo de la columna, siendo este valor de **9223 BPD** (la cual se integra con la recirculación selecta de la columna deisohexanizadora incluida en la propuesta), con la siguiente composición:

Tabla 22: Fondo de columna DB-303 hacia mezcla (Escenario 3 Caso 2).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.108
NORMAL PENTANO	32.456
2,2-DIMETILBUTANO	0.444
CICLOPENTANO	2.786
2,3-DIMETIL BUTANO	2.175
2-METILPENTANO	15.062
3-METILPENTANO	9.394
NORMAL HEXANO	26.568
METIL CICLOPENTANO	6.590
BENCENO	2.997
CICLOHEXANO	1.333
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.082
TOTAL	100.000

De la misma forma, se llevo a cabo la evaluación del modelo de simulación para la nueva columna deisohexanizadora (DIH), determinándose que el flujo de recirculación óptimo del corte de hexanos para este caso es de; **2650 BPD**, el cual se mezcla con el flujo proveniente del fondo de la columna deisopentanizadora (DIP) para ser alimentado a la sección de reacción. La composición de esta corriente de recirculación calculada es la siguiente:

Tabla 23: Recirculación de columna deisohexanizadora (propuesta).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	---
NORMAL PENTANO	---
2,2-DIMETILBUTANO	0.002
CICLOPENTANO	---
2,3-DIMETIL BUTANO	2.666
2-METILPENTANO	29.352
3-METILPENTANO	26.058
NORMAL HEXANO	18.857
METIL CICLOPENTANO	18.684
BENCENO	---
CICLOHEXANO	4.342
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.036
TOTAL	100.000

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Estas 2 corrientes se mezclan y son alimentadas a la sección de reacción de isomerización, el flujo total de alimentación calculado es de **11873 BPD (78.6 m³/hr)**, con la siguiente composición estimada por el modelo de simulación de la propuesta:

Tabla 24: Alimentación mezclada hacia zona de Reacción (propuesta).

COMPONENTE	% PESO
HIDROGENO	---
METANO	---
ETANO	---
PROPANO	---
ISOBUTANO	---
NORMAL BUTANO	---
NEOPENTANO	---
ISOPENTANO	0.084
NORMAL PENTANO	25.067
2,2-DIMETILBUTANO	0.343
CICLOPENTANO	2.152
2,3-DIMETIL BUTANO	2.288
2-METILPENTANO	18.319
3-METILPENTANO	13.185
NORMAL HEXANO	24.807
METIL CICLOPENTANO	9.347
BENCENO	2.315
CICLOHEXANO	2.019
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.072
TOTAL	100.000

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Para este caso y con este flujo de alimentación, se llevo a cabo el análisis para la sección de reacción, evaluando las temperaturas de entrada óptimas para cada reactor, con el fin de mejorar la relación de isomerización, de acuerdo con la carga mezclada considerando la recirculación del corte selecto de hexanos propuesto.

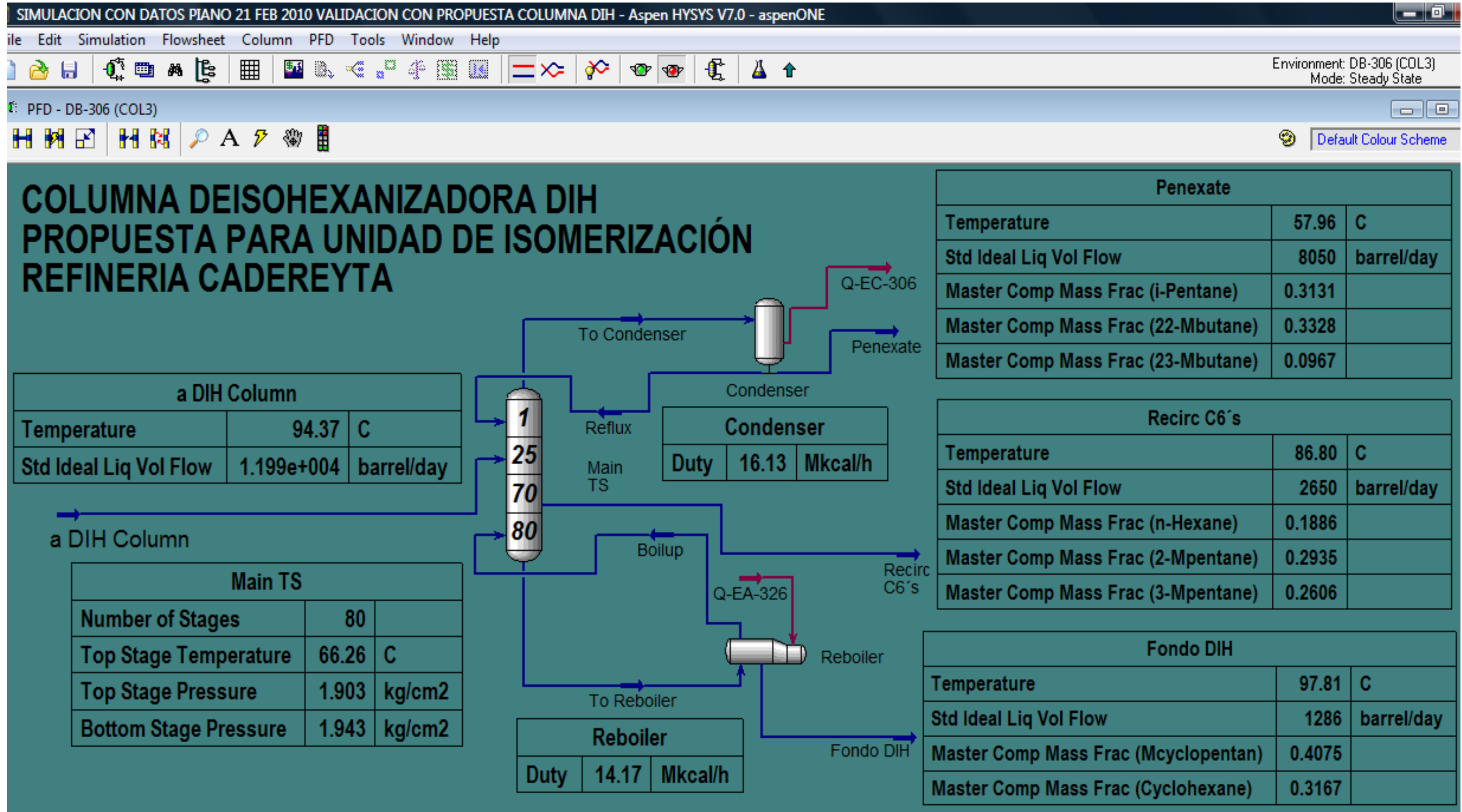
Las temperaturas de entrada a los reactores, que se consideran de acuerdo a la composición de alimentación las más adecuadas para la propuesta son (Tabla 25):

REACTOR	Temp. Entrada (°C)
DC-301 B (Lead Reactor)	163.0
DC-301 A (Lag Reactor)	130.0

Lo anterior está también basado en las condiciones actuales de la unidad de isomerización ya mencionadas para tener la mejor relación de isomerización posible.

Con las condiciones dadas, la propuesta de la nueva columna deisohexanizadora queda de la siguiente forma:

Escenario 3; Caso 2:



CAPITULO V

5.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos con los modelos de simulación, se muestran para cada escenario definido en la metodología (considerando los 2 casos para cada escenario, es decir, en total son 6 modelos). Para el manejo de la información, los resultados se reportan para cada escenario y finalmente se hace un comparativo de los 3 escenarios con su respectivo análisis.

5.1 Comparación de resultados del Simulador vs Real de la planta.

Escenario 1 (Caso 1):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11350 BPD (MEZCLA DE U-400-I / U-400-II, SIN RECIRC.POR HV-08).

CARGA A REACCIÓN: 9312 BPD. FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 10.16

PRODUCCION REAL: (72.9 m³/hr) 11000 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 26: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	0.019
PROPANO	0.034
ISOBUTANO	0.163
NORMAL BUTANO	2.245
NEOPENTANO	0.032
ISOPENTANO	36.144
NORMAL PENTANO	5.050
2,2-DIMETILBUTANO	16.367
CICLOPENTANO	2.365
2,3-DIMETIL BUTANO	5.369
2-METILPENTANO	12.726
3-METILPENTANO	5.723
NORMAL HEXANO	5.147
METIL CICLOPENTANO	5.584
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	2.709
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.321
TOTAL	100.000

Tabla 27: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) real de la planta:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.200
ISOBUTANO	1.359
NORMAL BUTANO	2.623
NEOPENTANO	0.034
ISOPENTANO	36.848
NORMAL PENTANO	9.213
2,2-DIMETILBUTANO	10.975
CICLOPENTANO	1.897
2,3-DIMETIL BUTANO	4.119
2-METILPENTANO	12.594
3-METILPENTANO	8.047
NORMAL HEXANO	5.572
METIL CICLOPENTANO	2.437
BENCENO	0.112
CICLOHEXANO	2.325
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	1.627
TOTAL	100.000

La comparación de los índices de octano (RON/MON) se muestra a continuación (Tabla 28):

CORRIENTE	SIMULADOR		DATO DE LABORATORIO		CALCULADO CON CROMATOGRÁFICO	
	RON	MON	RON	MON	RON	MON
Isómero de Reactores	84.5	82.2	81.9	80.3	81.8	79.7
Mezcla (Isómero + IC5)	85.9	83.4	84.0	82.1	83.5	81.2
Promedio Mezcla	84.7		83.1		82.3	

Escenario 1 (Caso 2):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11500 BPD (MEZCLA DE U-400-I / U-400-II, SIN RECIRC.POR HV-08).

CARGA A REACCIÓN: 9223 BPD. FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 11.00

PRODUCCION REAL: (73.86 m³/hr) 11150 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 29: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.005
ISOBUTANO	0.132
NORMAL BUTANO	2.999
NEOPENTANO	0.029
ISOPENTANO	36.723
NORMAL PENTANO	5.169
2,2-DIMETILBUTANO	15.309
CICLOPENTANO	2.262
2,3-DIMETIL BUTANO	5.156
2-METILPENTANO	12.379
3-METILPENTANO	5.604
NORMAL HEXANO	5.104
METIL CICLOPENTANO	6.195
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	2.860
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.067
TOTAL	100.000

Tabla 30: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) real de la planta:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.006
ISOBUTANO	0.345
NORMAL BUTANO	3.300
NEOPENTANO	0.043
ISOPENTANO	36.995
NORMAL PENTANO	7.007
2,2-DIMETILBUTANO	11.940
CICLOPENTANO	1.006
2,3-DIMETIL BUTANO	5.265
2-METILPENTANO	13.746
3-METILPENTANO	8.282
NORMAL HEXANO	5.868
METIL CICLOPENTANO	2.109
BENCENO	0.012
CICLOHEXANO	2.201
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	1.881
TOTAL	100.000

La comparación de los índices de octano (RON/MON) se muestra a continuación (Tabla 31):

CORRIENTE	SIMULADOR		DATO DE LABORATORIO		CALCULADO CON CROMATOGRÁFICO	
	RON	MON	RON	MON	RON	MON
Isómero de Reactores	84.4	82.0	81.2	79.4	81.0	79.0
Mezcla (Isómero + IC ₅)	86.1	83.5	83.1	82.0	83.9	81.8
Promedio Mezcla	84.8		82.6		82.9	

Escenario 2 (Caso 1):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11350 BPD (MEZCLA DE U-400-I Y RECIRCULACIÓN POR HV-08).

CARGA DE U-400-I: 8265 BPD. RECIRC. POR HV-08: 3090 BPD.

CARGA A REACCIÓN: 8788 BPD. FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 13.50.

PRODUCCION: (55.3 m³/hr) 8350 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 32: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	0.020
PROPANO	0.035
ISOBUTANO	0.154
NORMAL BUTANO	2.252
NEOPENTANO	0.033
ISOPENTANO	51.027
NORMAL PENTANO	5.370
2,2-DIMETILBUTANO	10.188
CICLOPENTANO	2.363
2,3-DIMETIL BUTANO	3.224
2-METILPENTANO	7.502
3-METILPENTANO	3.332
NORMAL HEXANO	2.941
METIL CICLOPENTANO	6.319
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	4.913
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.320
TOTAL	100.000

Tabla 33: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) real de la planta:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.026
ISOBUTANO	1.031
NORMAL BUTANO	4.970
NEOPENTANO	0.040
ISOPENTANO	43.143
NORMAL PENTANO	7.164
2,2-DIMETILBUTANO	10.963
CICLOPENTANO	1.704
2,3-DIMETIL BUTANO	3.968
2-METILPENTANO	11.011
3-METILPENTANO	6.406
NORMAL HEXANO	4.896
METIL CICLOPENTANO	1.612
BENCENO	0.055
CICLOHEXANO	1.812
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	1.223
TOTAL	100.000

La comparación de los índices de octano (RON/MON) se muestra a continuación (Tabla 34):

CORRIENTE	SIMULADOR		DATO DE LABORATORIO		CALCULADO CON CROMATOGRÁFICO	
	RON	MON	RON	MON	RON	MON
Isómero de Reactores	86.0	82.8	81.9	80.4	81.8	79.9
Mezcla (Isómero + IC ₅)	88.2	84.7	85.1	83.2	85.4	83.0
Promedio Mezcla	86.4		84.1		84.2	

Escenario 2 (Caso 2):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11500 BPD (MEZCLA DE U-400-I Y RECIRCULACIÓN POR HV-08).

CARGA DE U-400-I: 8370 BPD. RECIRC. POR HV-08: 3132 BPD.

CARGA A REACCIÓN: 8860 BPD. FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 15.37.

PRODUCCION: (56.1 m³/hr) 8475 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 35: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.007
ISOBUTANO	0.084
NORMAL BUTANO	1.320
NEOPENTANO	0.028
ISOPENTANO	51.664
NORMAL PENTANO	5.398
2,2-DIMETILBUTANO	9.696
CICLOPENTANO	2.129
2,3-DIMETIL BUTANO	3.152
2-METILPENTANO	7.433
3-METILPENTANO	3.331
NORMAL HEXANO	2.984
METIL CICLOPENTANO	7.402
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	5.367
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.000
TOTAL	100.000

Tabla 36: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) real de la planta:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.008
ISOBUTANO	0.997
NORMAL BUTANO	4.864
NEOPENTANO	0.036
ISOPENTANO	39.086
NORMAL PENTANO	5.549
2,2-DIMETILBUTANO	11.664
CICLOPENTANO	1.332
2,3-DIMETIL BUTANO	4.417
2-METILPENTANO	12.706
3-METILPENTANO	7.494
NORMAL HEXANO	5.162
METIL CICLOPENTANO	2.212
BENCENO	0.073
CICLOHEXANO	2.903
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	1.536
TOTAL	100.000

La comparación de los índices de octano (RON/MON) se muestra a continuación (Tabla 37):

CORRIENTE	SIMULADOR		DATO DE LABORATORIO		CALCULADO CON CROMATOGRÁFICO	
	RON	MON	RON	MON	RON	MON
Isómero de Reactores	86.0	82.6	81.9	80.9	82.2	80.2
Mezcla (Isómero + IC5)	88.2	84.7	85.7	84.3	85.2	82.8
Promedio Mezcla	86.4		85.0		84.0	

Propuesta (Escenario 3; Caso 1):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11350 BPD (MEZCLA DE U-400-I / U-400-II, SIN RECIRC.POR HV-08).

CARGA A REACCIÓN: 11860 BPD. CON RECIRCULACION DE 2550 BPD (PROPUESTA).

FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 13.07.

PRODUCCION: (68 m³/hr) 10270 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 38: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	0.022
PROPANO	0.039
ISOBUTANO	0.191
NORMAL BUTANO	2.544
NEOPENTANO	0.037
ISOPENTANO	41.065
NORMAL PENTANO	5.605
2,2-DIMETILBUTANO	26.725
CICLOPENTANO	2.679
2,3-DIMETIL BUTANO	7.853
2-METILPENTANO	12.223
3-METILPENTANO	0.987
NORMAL HEXANO	0.019
METIL CICLOPENTANO	0.005
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	0.000
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.000
TOTAL	100.000

El índice de octano (RON/MON) calculado para la propuesta se muestra (Tabla 39):

Corriente	Índice de Octano (RON)	Índice de Octano (MON)
Mezcla (Isómero + IC ₅)	90.4	88.7
Promedio Mezcla	89.6	

Propuesta (Escenario 3; Caso 2):

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA.

CARGA A DIP: 11500 BPD (MEZCLA DE U-400-I / U-400-II, SIN RECIRC.POR HV-08).

CARGA A REACCIÓN: 11870 BPD. CON RECIRCULACION DE 2650 BPD (PROPUESTA).

FACTOR “X” DE LA ALIMENTACIÓN: 13.75.

PRODUCCION: (68.4 m³/hr) 10330 BPD (MEZCLA IC₅ + ISOMERO).

Tabla 40: Composición de la mezcla de Producto (IC₅ + Isómero) del Simulador:

COMPONENTE	% PESO
ETANO	---
PROPANO	0.006
ISOBUTANO	0.155
NORMAL BUTANO	3.427
NEOPENTANO	0.033
ISOPENTANO	42.158
NORMAL PENTANO	5.719
2,2-DIMETILBUTANO	26.204
CICLOPENTANO	2.585
2,3-DIMETIL BUTANO	7.616
2-METILPENTANO	11.228
3-METILPENTANO	0.843
NORMAL HEXANO	0.015
METIL CICLOPENTANO	0.004
BENCENO	0.000
CICLOHEXANO	0.000
DESCONOCIDOS	---
PESADOS	0.000
TOTAL	100.000

El índice de octano (RON/MON) calculado para la propuesta se muestra (Tabla 41):

Corriente	Índice de Octano (RON)	Índice de Octano (MON)
Mezcla (Isómero + IC ₅)	90.6	88.8
Promedio Mezcla	89.7	

Tabla 42: Resultados Comparativos de los 3 escenarios planteados para la Unidad de Isomerización (simulador).

Modelo	Carga a DIP (BPD)	Carga a Reacción (BPD)	Temp. 1er. Reactor (°C)	ΔT 1er. Reactor (°C)	Temp. 2do. Reactor (°C)	ΔT 2do. Reactor (°C)	Flujo de Recirc. (BPD)	Producción Calculada (BPD)	Octano del Producto (RON)	Octano del Producto (MON)
Escenario 1 (Caso 1)	11,350	9,312	166.1	28.0	134.9	24.3	---	11,450	85.9	83.4
Escenario 1 (Caso 2)	11,500	9,223	169.2	29.9	141.1	23.7	---	11,600	86.1	83.5
Escenario 2 (Caso 1)	11,350	8,788	166.1	21.6	134.9	15.8	3,090 *	8,350	88.2	84.7
Escenario 2 (Caso 2)	11,500	8,860	169.2	26.0	141.1	15.7	3,132 *	8,475	88.2	84.7
Escenario 3 (Caso 1)	11,350	11,860	168.0	23.0	128.0	24.9	2,550 **	10,270	90.4	88.7
Escenario 3 (Caso 2)	11,500	11,870	163.0	24.5	130.0	24.8	2,650 **	10,330	90.6	88.8

* Corresponde a la recirculación existente a través de la válvula HV-08 hacia la columna DIP.

** Corresponde a la recirculación propuesta para el corte selecto de hexanos a la zona de reacción.

Tabla 43:Comparativo de cargas y producciones en los 3 escenarios para la unidad de isomerización (simulador).

Modelo	Carga a DIP (BPD)	Producto Domo DIP (BPD)	Fondo de DIP (BPD)	Flujo de Recirc. (BPD)	Carga a Reacción (BPD)	Producto salida de LV-11 (BPD)	Producción total Calculada (BPD)	Octano promedio del Producto (RON+MON/2) Simulador	Octano promedio del Producto (RON+MON/2) Laboratorio
Escenario 1 (Caso 1)	11,350	2,038	9312	---	9,312	9,012	11,450	84.7	83.1
Escenario 1 (Caso 2)	11,500	2,279	9,223	---	9,223	9,041	11,600	84.8	82.9
Escenario 2 (Caso 1)	11,350	2,567	8,788	3,090 *	8,788	5,781	8,350	86.4	84.2
Escenario 2 (Caso 2)	11,500	2,642	8,860	3,132 *	8,860	5,833	8,475	86.4	85.0
Modelo	Carga a DIP (BPD)	Producto Domo DIP (BPD)	Fondo de DIP (BPD)	Flujo de Recirc. (BPD)	Carga a Reacción (BPD)	Domo DIH (BPD)	Producción total Calculada (BPD)	Octano promedio del Producto (RON+MON/2) Simulador	Octano promedio del Producto (RON+MON/2) Laboratorio
Escenario 3 (Caso 1)	11,350	2,039	9,312	2,550 **	11,860	8,231	10,270	89.6	---
Escenario 3 (Caso 2)	11,500	2,280	9,223	2,650 **	11,870	8,050	10,330	89.7	---

* Corresponde a la recirculación existente a través de la válvula HV-08 hacia la columna DIP.

** Corresponde a la recirculación propuesta para el corte selecto de hexanos a la zona de reacción.

5.2 Análisis de Resultados.

Realizando el análisis de los resultados obtenidos con los 6 modelos de simulación propuestos en el desarrollo del presente trabajo de tesis, observamos los siguientes puntos:

- I. Respecto al esquema original de la unidad de Isomerización para el primer escenario, los resultados obtenidos para los 2 casos, comparados con los resultados reales de la planta, tienen una diferencia mínima cuyo porcentaje de variabilidad corresponde a +/- 3 % (variación de 1.8 unidades de octano), esto indica muy claramente la validez de utilizar el modelo de simulación para este escenario.
- II. En el caso del segundo escenario, se tiene un porcentaje ligeramente mayor de variabilidad correspondiente a +/- 5 % (2.2 unidades de octano), sin embargo, la validez del modelo es muy aceptable, considerando que en este escenario se maneja un flujo de recirculación hacia la columna deisopentanizadora correspondiente a un 35% del flujo de producto isomerizado (del fondo de la columna estabilizadora).
- III. Referente al tercer escenario, en el cual se considera la propuesta del presente trabajo, se observa claramente el incremento significativo en el índice de octano del producto total. Esto corresponde a un aumento de 3.0–3.5 unidades de octano en el caso más sensible a la variabilidad de +/- 3 %, y un incremento de 4.5–5.0 unidades en el caso más favorable, con respecto al esquema original de la unidad de isomerización. Así mismo, respecto al esquema con recirculación hacia la columna deisopentanizadora, que tiene actualmente la planta, el incremento es de aproximadamente 1.5–2.0 unidades de octano para el caso de una variabilidad de +/- 5 % y de 3.0–3.5 unidades de octano en la condición más favorable.
- IV. Derivado del análisis de los resultados, se puede determinar que con la propuesta de integración de la columna deisohexanizadora (DIH), el índice de octano mínimo obtenido para el producto final estaría en el orden de 88.0–88.2 unidades de octano promedio, en tanto que el octano considerando el caso más favorable sería del orden de 89.5–89.7, lo cual, impactaría significativamente la operación de la refinería, al poder integrar directamente esta corriente en el sistema de mezclado en línea para la preparación de gasolinas finales, obviamente, considerando las condiciones actuales de la unidad de isomerización respecto a la composición de carga que se procesa en la planta y las variables de proceso y operación manejadas en la última corrida operativa de la unidad.

- V. Con estos resultados, se realiza la estimación económica de los beneficios obtenidos con la propuesta de integrar la columna deisohexanizadora (DIH), en términos del barril – octano, debido a que con el esquema de recirculación que se tiene actualmente, el volumen de producción disminuye considerablemente al recircular 35% del total de volumen del isómero producto de los reactores, y con el esquema sin recirculación el número de octano promedio del isómero producido es aproximadamente menor en un rango de 3.0–5.0 unidades. La estimación económica se muestra en el siguiente capítulo del presente proyecto.
- VI. Respecto al rendimiento volumétrico estimado por los 2 primeros modelos de simulación (escenario 1), estos corresponden a 100% para los 2 casos (verificándose en el modelo de simulación el cumplimiento del balance de masa), sin embargo, en la operación real de la unidad de isomerización, los rendimientos volumétricos se encuentran en el orden del 96 %, lo cual nos indica que los modelos de simulación utilizados son confiables, la mínima diferencia entre los rendimientos reales de la planta y los calculados con el simulador de procesos, se deben al hecho de no considerar el cracking de los componentes C_{7+} en los sistemas de reacción, las cuales en la práctica comercial se llevan a cabo en forma mínima debido a presencia de componentes pesados en la alimentación, sin embargo, esta muy pequeña diferencia no impacta significativamente en la evaluación económica de la unidad.

CAPITULO VI

6.- INGENIERIA CONCEPTUAL DE PROPUESTA

Para el desarrollo de la ingeniería conceptual de propuesta del presente proyecto, se debe considerar la operación actual de la planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos, así como la adecuación de los equipos y líneas de tubería existentes, con el fin de poder garantizar la operación óptima y confiable de la Planta.

6.1 Ingeniería Conceptual de la nueva Columna Deisohexanizadora.

El propósito fundamental de integrar la columna deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de la Refinería Cadereyta, es el de poder recuperar los compuestos más valiosos (isómeros de; pentanos y hexanos con mayor índice de octano) provenientes del fondo de la columna estabilizadora DB-301 (corriente de los productos de reacción, libre de componentes ligeros). El flujo de alimentación a esta columna se lleva a cabo a través del control de nivel del fondo de la columna estabilizadora. Así mismo, la operación de la columna deisohexanizadora (DIH) permite el corte lateral de una corriente selecta de hexanos (normal hexano y metil-ciclopentanos), que se recircula al sistema de secadoras de alimentación líquida (proveniente del fondo de la columna deisopentanizadora) para enviarse hacia la zona de reacción, con el fin de incrementar la relación de isomerización en los reactores (mayor contenido de dimetil-butanos) y con esto, obtener un efluente de reacción con mayor contenido de isoparafinas, lo cual mejora la calidad del producto (índice de octano) de forma significativa.

Normalmente, el calor del fondo de la columna es proporcionado por un rehervidor que utiliza vapor como servicio de calentamiento, el cual es suministrado a través de un control de presión (con servicio de vapor de baja a $3.7 \text{ kg/cm}^2\text{g}$) o por medio de un control de flujo (FIC) de salida de condensado. El servicio de calentamiento hacia este equipo, debe ser ajustado para generar un reflujo adecuado a la columna deisohexanizadora. El flujo de vapores del domo de la columna es totalmente condensado por medio de intercambiadores del tipo aéreo-enfriadores (soloaires) fluyendo primero a través del control de presión (PIC) de la columna (operado por una válvula automática). Una pequeña parte de este flujo de vapores del domo es desviado a través de un by-pass hacia el control de presión diferencial del domo de la columna (PDIC). La presión de operación en la línea de vapores del domo de la columna se opera típicamente en un valor de $0.7 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ (10 psig).

La corriente condensada fluye entonces hacia el acumulador receptor de la columna para proporcionar un reflujo adecuado al domo de la misma y con esto rectificar la corriente, para obtener la calidad deseada. De la misma forma, parte de esta corriente (que contiene principalmente isopentano y dimetilbutanos) es enviada hacia almacenamiento por medio de un lazo de control de flujo que se encuentra en cascada con un control de temperatura localizado en uno de los platos superiores de la columna (generalmente en el plato número 5), así mismo, el control de flujo de salida se encuentra relacionado con el control de nivel del acumulador receptor. El acumulador cuenta también con un control de nivel que opera como lazo de control del flujo de reflujo al domo de la columna. Un incremento en la temperatura del plato que contiene el control de temperatura indicará el movimiento de compuestos más pesados (metilciclopentanos) hacia la zona superior de la columna, lo cual requerirá que el flujo de reflujo sea incrementado. Este incremento de temperatura en el controlador origina que el flujo de salida del producto sea disminuido, causando que el nivel del acumulador receptor se incremente, lo cual automáticamente incrementará el flujo de reflujo al domo de la columna para controlar el nivel del recipiente. En algunos casos, la instrumentación para el control del producto del domo y el reflujo a la columna son sintonizados por medio de un dispositivo que ajusta los cambios en el flujo de reflujo con el fin de mantener el mismo flujo de salida de producto hacia almacenamiento. En este caso, el reflujo es ajustado con los cambios en el control de temperatura del plato superior (diseñado) de la columna, antes de que exista variación en el nivel del acumulador receptor, haciendo que el reflujo responda a la indicación del control de temperatura del plato de una forma más rápida. El producto del domo es enviado directamente hacia almacenamiento. Con frecuencia, una pequeña parte de este líquido es utilizado en el sistema de regeneración de secadoras de carga líquida (como fluido regenerante), como se tiene en el diseño actual de la unidad de isomerización.

El líquido del fondo de la columna deisohexanizadora es enviado hacia almacenamiento junto con el producto del domo o puede ser alimentado a la unidad de reformación catalítica. El producto del fondo de la columna es generalmente un flujo pequeño y sale de la columna a través de un control de flujo (FIC) que opera en cascada con el lazo de control de nivel del fondo (LIC). La operación de la columna DIH es muy fácil de entender y además confiable. El propósito básico consiste en remover todos los pentanos y dimetilbutanos por el domo, mientras se minimiza el contenido del 3 metilpentano. La composición de la corriente del domo es ajustada por el control de temperatura definido (TIC) en la parte superior de la columna (plato seleccionado).

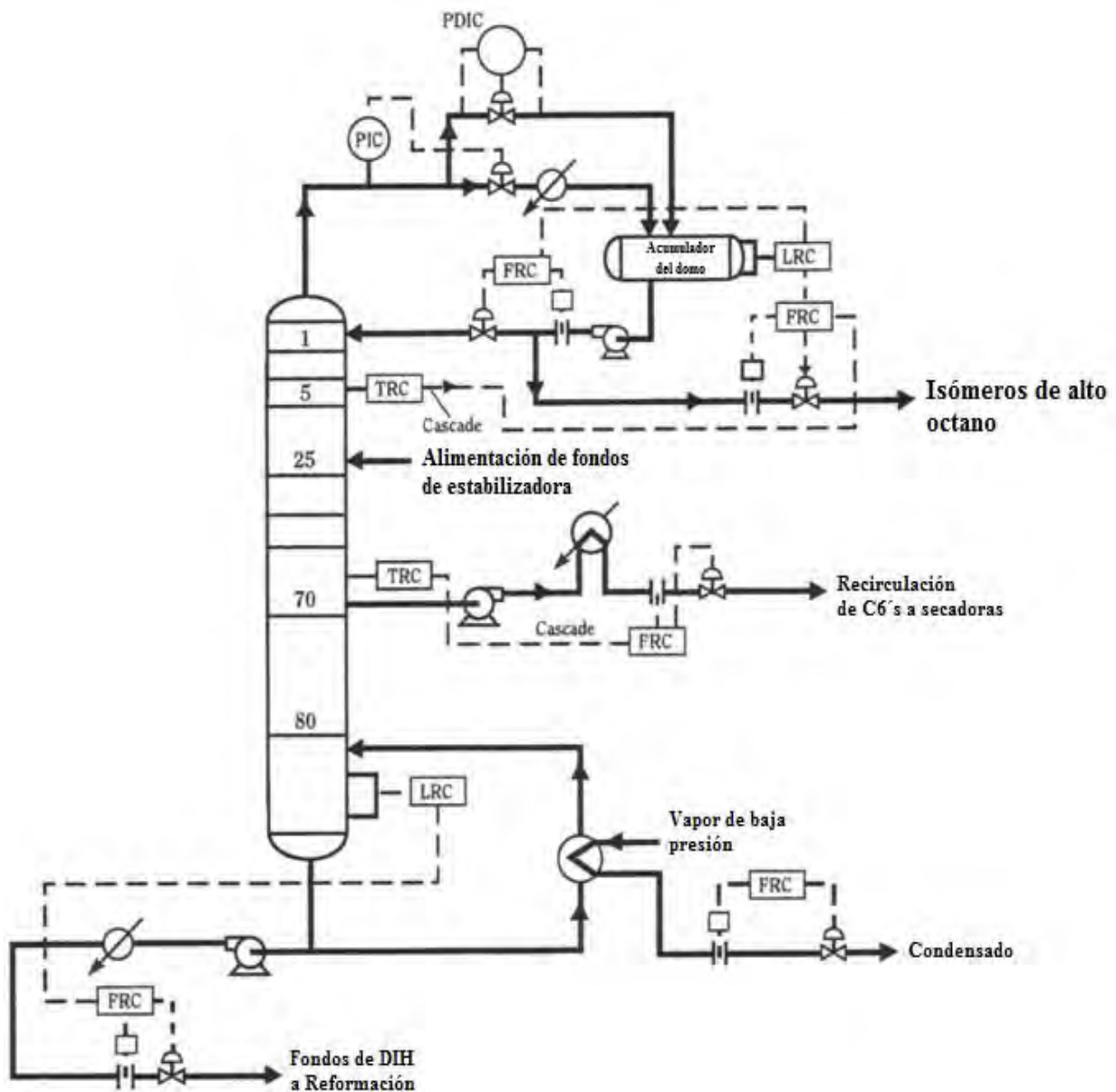
El calor es suministrado a la columna de forma tal que se optimiza el reflujo, mientras el contenido de metil-pentano en el domo se mantiene al mínimo. La presión de la columna debe ser controlada a su valor de diseño. La corriente de recirculación de la columna deisohexanizadora sale de la misma como un corte lateral (generalmente en el plato número 70). Este corte lateral es bombeado hacia el sistema de secadoras de alimentación líquida por medio de un control de flujo que típicamente se encuentra asociado con el controlador de temperatura ubicado en esta parte de la columna. El contenido de compuestos más pesados en esta corriente lateral debe ser minimizado para obtener el mejor desempeño en la sección de reacción de isomerización. La mayoría del ciclohexano y los componentes C_{7+} deben salir por la parte del fondo de la columna. Cuando la temperatura en el fondo de la torre se incrementa, esto indica que la composición presente es más pesada. El controlador de temperatura (TIC) ubicado debajo del plato de extracción lateral causa que el flujo de salida de recirculación sea reducido. De esta forma, un incremento en el contenido de pesados aumentará el nivel del fondo de la columna, originando que el control de flujo de salida de esta corriente se incremente, al tener asociado el control de nivel del fondo. El índice de octano del producto que sale por el domo de la columna es ajustado por 2 variables independientes:

- 1) La composición de normal pentano en el domo. La cantidad total de normal pentano en esta corriente, está determinada por la composición de alimentación a la unidad de isomerización. El contenido de isopentano (IC_5) se encuentra entonces determinado por el grado de isomerización del normal pentano en los reactores. Para una composición de alimentación definida, el octano de la corriente del domo es mejorado maximizando la relación de isomerización de los componentes C_5 's en la sección de reacción. Entonces, debido a que los componentes C_5 's son procesados una sola vez en los reactores, un mayor contenido de compuestos C_5 's (sobre todo isopentano) en la alimentación a los mismos, disminuirá el octano del producto que sale del domo de la columna deisohexanizadora (debido a la limitación por el equilibrio termodinámico).
- 2) La cantidad de 2-metil pentano y 3-metil pentano en la corriente del domo. Debido a que estos componentes tienen un valor de octano de aproximadamente 75 unidades promedio, una mayor concentración de estos en el domo de la columna, disminuirá el octano de la corriente de salida. De esta forma, poder eliminar totalmente los metil-pentanos podría requerir de; a) utilizar más platos en la columna, b) incrementar la relación de reflujo y c) manejar un mayor flujo de recirculación a la sección de reacción.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Para definir la estrategia a seguir, se debe realizar una evaluación económica con el fin de ajustar los requerimientos de octano versus el consumo de servicios requeridos. Generalmente, cerca del 80% de los metil-pentanos son recuperados en la corriente de recirculación que se envía a la sección de reacción. Si un mayor octano en el producto se requiere, entonces el reflujo a la columna debe ser incrementado, disminuyendo el flujo de salida del domo e incrementando el flujo de recirculación (extracción lateral) hacia la sección de reacción. La columna deisohexanizadora propuesta consta de 80 platos con la alimentación entrando en el plato número 25.

Fig. 17.- Propuesta de Columna Deisohexanizadora (DIH).



6.2 Propuesta de Integración.

La presente propuesta de integración de la nueva columna deisohexanizadora (DIH) contempla los siguientes equipos:

1. Columna Deisohexanizadora de 80 Platos; que opera con las siguientes condiciones:
 - a) Entrada de alimentación: Plato número 25, a una temperatura de 94.2 °C y una presión de 3.5 kg/cm²g.
 - b) Temperatura del domo: 66.5 °C con una presión de 1.903 kg/cm²g.
 - c) Corte lateral selecto de hexanos en el plato número 70, con una temperatura de 87.0°C y una presión de 1.938 kg/cm²g.
 - d) Temperatura del fondo: 98.11°C con una presión de 2.093 kg/cm²g.
 - e) Relación de reflujo a la columna: 4.70.
2. Reboiler de calentamiento del fondo de la columna (tipo Kettle):
 - a) Duty estimado: 14.11 Mkcal/h (5.595 x 10⁷ BTU/hr).
 - b) Caída de Presión: 0.15 kg/cm² (2.134 psi).
 - c) Temperatura entrada a Reboiler: 94.28 °C. Temperatura de retorno a columna: 98.11°C.
3. Sistema de condensación total del domo de la columna (tipo aéreo–enfriadores):
 - a) Duty estimado: 16.07 Mkcal/h (6.373 x 10⁷ BTU/hr).
 - b) Caída de Presión: 0.17 kg/cm² (2.418 psi).
 - c) Temperatura de entrada a condensadores: 66.55°C. Temperatura de salida hacia acumulador de reflujo: 58.24 °C.
4. Acumulador del domo de Columna Deisohexanizadora (requiere calcularse en la Ingeniería básica).
5. Bomba de Reflujo a columna deisohexanizadora:
 - a) Con flujo de reflujo máximo de: 295 m³/hr.
 - b) La potencia de la bomba requiere calcularse en la Ingeniería básica.
6. Bomba de recirculación a zona de reacción:
 - a) Con flujo de recirculación máximo de: 19.87 m³/hr (3,000 BPD).
 - b) Presión de succión: 1.938 kg/cm²g. Presión de descarga: 10.20 kg/cm²g.
 - c) La potencia de la bomba requiere calcularse en la Ingeniería básica.
7. Banco de enfriadores para la corriente de recirculación a la zona de reacción:
 - a) Duty estimado: 0.3098 Mkcal/h (1.228 x 10⁶ BTU/hr).
 - b) Caída de Presión: 0.30 kg/cm² (4.267 psi).
 - c) Temperatura de entrada a enfriadores: 87.56°C. Temperatura de salida hacia zona de reacción: 38.00 °C.

8. Bomba de salida de producto isomerizado de alto octano hacia línea de mezclado:
 - a) Con flujo máximo de salida de: $66.25 \text{ m}^3/\text{hr}$ (10,000 BPD).
 - b) Presión de succión: $1.733 \text{ kg/cm}^2\text{g}$. Presión de descarga: $8.00 \text{ kg/cm}^2\text{g}$.
 - c) La potencia de la bomba requiere calcularse en la Ingeniería básica.
9. Banco de enfriadores para la corriente de producto isomerizado a mezcla:
 - a) Duty estimado: 0.4127 M kcal/h ($1.637 \times 10^6 \text{ BTU/hr}$).
 - b) Caída de Presión: 0.50 kg/cm^2 (7.112 psi).
 - c) Temperatura de entrada a enfriadores: 58.68°C . Temperatura de salida hacia mezcla: 36.00°C .
10. Bomba de salida de producto del fondo hacia unidad de reformación:
 - a) Con flujo máximo de salida de: $16.56 \text{ m}^3/\text{hr}$ (2,500 BPD).
 - b) Presión de succión: $2.093 \text{ kg/cm}^2\text{g}$. Presión de descarga: $10.00 \text{ kg/cm}^2\text{g}$.
 - c) La potencia de la bomba requiere calcularse en la Ingeniería básica.
11. Banco de enfriadores para la corriente de producto del fondo:
 - a) Duty estimado: 0.1717 M kcal/h ($6.809 \times 10^5 \text{ BTU/hr}$).
 - b) Caída de Presión: 0.50 kg/cm^2 (7.112 psi).
 - c) Temperatura de entrada a enfriadores: 98.63°C . Temperatura de salida hacia mezcla: 40.00°C .
12. Instrumentación requerida para la operación confiable y estable de la nueva columna deisohexanizadora, esto incluye:
 - a) Controlador de Presión del domo de la columna (PIC).
 - b) Controlador de Presión diferencial del domo de la columna (PDIC).
 - c) Controlador de Nivel (LIC) del acumulador con lazo de control del flujo de reflujo (FIC) a la columna y control de flujo de salida del producto (FIC).
 - d) Controlador de temperatura (TIC) del plato número 5 de la columna enlazado (cascada) con el control de flujo de salida del producto.
 - e) Controlador de temperatura (TIC) del plato número 70 de la columna enlazado (cascada) con el control de flujo (FIC) de recirculación del corte selecto de hexanos.
 - f) Controlador de nivel del fondo de la columna (LIC) enlazado (cascada) con el control de flujo de salida de producto del fondo.
 - g) Controlador de flujo (FIC) de salida de condensado de baja presión del reboiler del fondo de la columna hacia el sistema de recuperación de condensado de la unidad.

6.3 Beneficios esperados con la integración.

El beneficio económico obtenido para el presente proyecto, fue estimado basado en el cálculo del barril – octano para los 3 escenarios considerados. Para la realización de este punto, se consideró la información interna del catálogo de precios para los resultados de operación de Pemex–Refinación correspondientes a la Refinería Cadereyta, considerando los precios promedio desde Enero hasta Mayo de 2010. La Tabla 44 muestra los beneficios esperados con la propuesta:

Modelo	Carga total (BPD)	Producción total (BPD)	Barril–Octano/D (RON)	Barril–Octano/D (MON)	Margen Bruto Promedio (USD/D)	Beneficio (USD/D)
Escenario 1 (Caso 1)	11,350	11,000	145,390	147,190	308,926	---
Escenario 1 (Caso 2)	11,500	11,150	179,065	187,500	387,045	---
Escenario 2 (Caso 1)	11,350	8,350	143,675	144,338	304,103	--- *
Escenario 2 (Caso 2)	11,500	8,475	182,258	185,459	388,260	1,215
Escenario 3 (Caso 1)	11,350	10,270	149,798	155,039	321,868	12,942
Escenario 3 (Caso 2)	11,500	10,330	188,398	190,504	400,071	13,026
Escenario 3 menos favorable	11,500	10,330	184,657	186,723	392,129	5,084

* De acuerdo al cálculo realizado al operar con la recirculación por la HV–08 hacia la DIP, se tiene una ligera disminución en el margen bruto (en USD/D) de la Unidad.

6.4 Evaluación económica para la integración respecto al escenario propuesto.

La evaluación económica considerando el escenario 3 de propuesta se muestra en la siguiente tabla:

Modelo	Carga total (BPD)	Producción total (BPD)	Margen Bruto (USD/D)	Beneficio esperado	
				(USD/D)	(USD/Año)
Escenario menos favorable	11,500	10,330	392,129	5,084	1,855,664
Escenario normal Propuesto	11,500	10,330	400,071	13,026	4,754,584

De lo anterior, se puede observar muy claramente que el beneficio esperado al integrar la propuesta de una nueva columna deisohexanizadora (DIH) impactaría de manera significativa la rentabilidad de la refinería, aún cuando este cálculo se basa en el margen bruto de ganancia de la Unidad de isomerización, el cual contempla únicamente los costos de producción. Así mismo, derivado de la evaluación considerando el caso menos favorable del escenario propuesto (tomando como base una disminución del índice de octano promedio calculado por el simulador, reduciendo el valor promedio del producto final en 1.5 unidades hasta un valor promedio de 88.0 octanos), se tiene aún un beneficio significativo con la propuesta, obteniendo un margen de aproximadamente 5000 USD/día (62,500 \$/día M/N). De la misma forma, al llevarse a cabo la ejecución del presente proyecto, únicamente se tendría una inversión en cuanto a los equipos fijos considerados en la ingeniería conceptual, ingeniería básica y de detalle, así como también los servicios principales que se requieren, debido a que derivado de la operación confiable y segura de esta nueva columna, no se requiere de personal operativo adicional para su manejo, por lo que no se tienen costos de operación por mano de obra directa.

Ahora, si consideramos el incremento promedio de 3.0 unidades de octano, con un precio del barril–octano de 2.0 USD/Barril, el beneficio obtenido sería el siguiente:

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

Modelo	Carga total (BPD)	Producción total (BPD)	Precio Barril-Octano (USD/BI)	Beneficio esperado por incremento de 3 unidades de octano	
				(USD/D)	(USD/Año)
Propuesta con Integración de Columna DIH	11,500	10,330	2.0	61,980	22,622,700

Con la estimación anterior se puede comprobar claramente el beneficio económico de la propuesta, tomando en cuenta que la primera evaluación realizada considera los costos de producción para calcular los márgenes respecto a las cargas y producciones, sin embargo, si consideramos únicamente el beneficio estimado por el incremento de unidades de octano, con el precio de cada barril-octano se puede confirmar que el beneficio es aún mayor, lo cual determina la viabilidad económica de realizar esta propuesta de mejora en la Unidad de Isomerización de la Refinería Cadereyta.

El esquema de propuesta de integración para la unidad de Isomerización, se muestra a continuación:

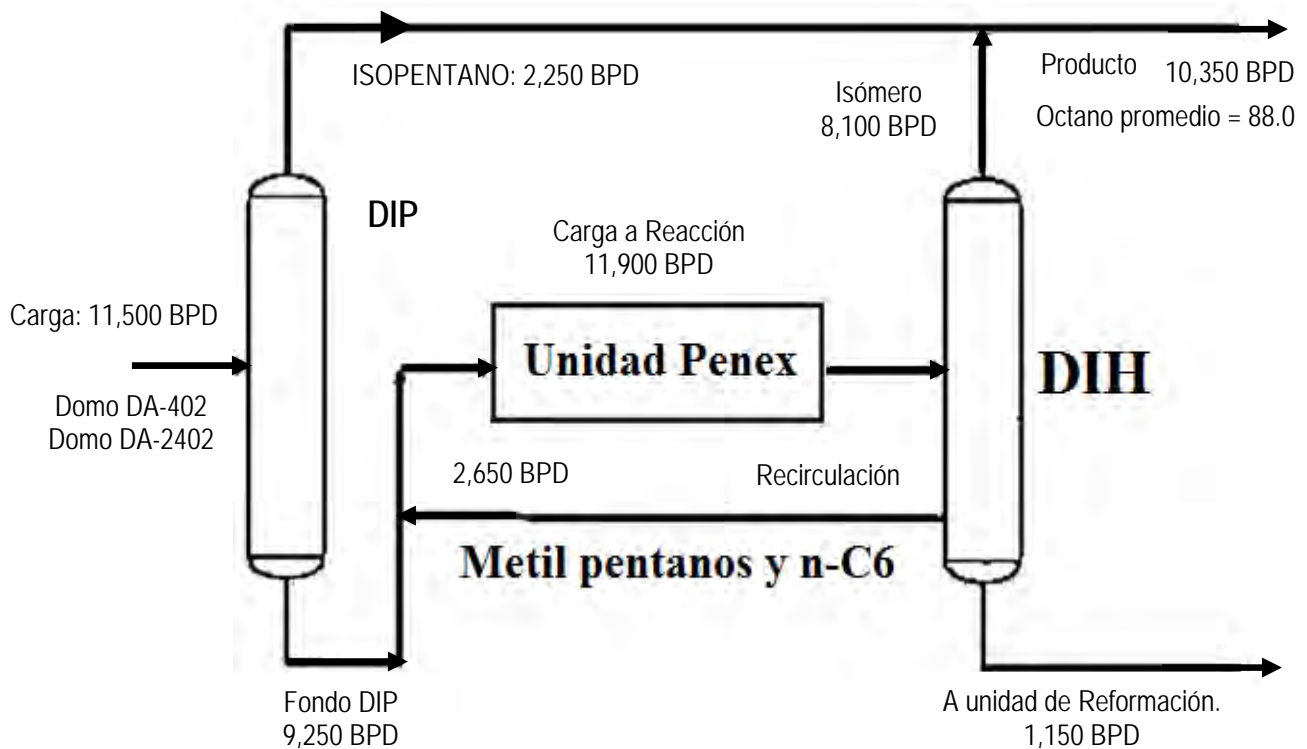


Fig. 18.- Esquema de integración de columna DIH Propuesto para la Ref. Cadereyta.

CAPITULO VII

7.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a la elaboración del presente trabajo de tesis, se pueden emitir conclusiones derivadas de los análisis y evaluación de los modelos de simulación considerados, así como de la evaluación económica realizada para verificar la factibilidad y viabilidad con el fin de llevar a cabo el desarrollo de la Ingeniería básica y de detalle para la ejecución del proyecto en una segunda etapa.

7.1 Conclusiones finales del Proyecto.

Las conclusiones derivadas del presente proyecto son las siguientes:

- * El desarrollo del presente proyecto, contempló únicamente el análisis de proceso para la propuesta de mejora en la unidad de isomerización con la integración de la nueva columna deisohexanizadora (DIH) aguas abajo de la sección de reacción, así como también, el análisis económico y de viabilidad del proyecto para su justificación técnica y económica, con el fin de llevar a cabo su ejecución en una segunda etapa. Obviamente para la realización de esta segunda etapa, se requerirá la participación de un grupo multidisciplinario de especialistas en las diferentes ramas de ingeniería y/o la participación de una firma de ingeniería para el desarrollo de las modificaciones propuestas.
- * De acuerdo con los resultados obtenidos para los modelos de simulación de la propuesta de integración de la nueva columna DIH, se determinó que es factible y económicamente rentable llevar a cabo este proyecto de mejora, siendo su ejecución en un plazo corto (próxima reparación general de la unidad de isomerización) y además el retorno de la inversión se llevaría a cabo en un periodo de tiempo menor a 1.5 años.
- * Así mismo, basado en los resultados obtenidos, se concluye que el incremento neto de octano con la propuesta de integración es de 4.5 unidades promedio respecto al esquema original y de 3.0 unidades promedio respecto al esquema con recirculación existente. De esta forma, el índice de octano promedio $[(RON+MON)/2]$ mínimo obtenido para la propuesta es de 88.0 unidades, obteniéndose el beneficio de integrar directamente esta corriente de producto en el sistema de mezclado en línea de preparaciones finales de gasolinas, en lugar de enviarse a una esfera de almacenamiento (como se realiza actualmente).

- * Además de obtener el beneficio por el incremento de octano en el producto isomerizado con la integración de la nueva columna deisohexanizadora (DIH), se tiene un beneficio adicional, debido a que la calidad de la corriente producida se incrementa para su uso en la preparación de gasolinas finales, esto debido a que el producto obtenido tiene una menor Presión de Vapor Reid (PVR) al incrementarse la concentración de dimetil–butanos con respecto al isopentano en el producto final, siendo esta mezcla más adecuada para la preparación de gasolinas por su menor PVR, impactando además en el uso de mayor cantidad de butanos en el ajuste de la presión de vapor, de acuerdo a los requerimientos de la refinería respecto a este parámetro. La presión de vapor Reid del producto final obtenido para la propuesta está en el rango de 11.5–12.0 lb/pulg² (psi), en tanto que los valores del producto actual en la unidad se encuentran en el intervalo de 14.5–15.0 lb/pulg² (psi). Lo anterior también representa el beneficio de tener un mejor manejo por parte del área de movimiento de productos en las preparaciones finales de gasolinas, al tener margen para el manejo de otras corrientes por una PVR más aceptable del producto obtenido para la propuesta de mejora mencionada.
- * Los resultados obtenidos para los modelos de simulación son muy aceptables, respecto a los resultados reales de planta, tomando en cuenta que se consideraron las reacciones al equilibrio químico con un modelo de reactor de equilibrio. En caso de involucrar la constantes de velocidad de las reacciones químicas (modelo de reactor cinético), se obtendrían resultados más precisos, sin embargo, los porcentajes de desviación respecto a los resultados reales son menores del 5%, por lo que el uso de este modelo es válido. De hecho en las aplicaciones de simulación específicas para procesos de refinación como en el caso del simulador PetroSIM, se hace uso de un modelo similar con reactor de equilibrio para el proceso de isomerización.
- * De la misma forma, el desarrollo de estos modelos de simulación, representa una ventaja para el área de procesos de la refinería Cadereyta, al contar con una herramienta indispensable para el análisis real del proceso de isomerización actual, debido a que los modelos requieren únicamente los datos de composición de carga de gasolina ligera (pentanos y hexanos), y ajustar la variable más importante del proceso (temperatura de reacción), para ver el comportamiento de los reactores respecto a la isomerización y poder realizar los ajustes en las variables de operación, con el fin de optimizar el desempeño de la planta e incrementar su rentabilidad.

- * De acuerdo al análisis de proceso realizado en el presente proyecto, el flujo máximo de procesamiento para la unidad de isomerización con el esquema de recirculación propuesto es de 12,000 BPD de carga a la columna deisopentanizadora (DIP) y 12,000 BPD máximo de carga a la sección de reacción (considerando un flujo de recirculación del corte selecto de hexanos en el rango de 2200–2700 BPD), con lo cual, se estaría procesando el 90% de la disponibilidad actual de carga (13,250 BPD de pentanos y hexanos) que se tiene en la refinería, además de que actualmente con el esquema original, solo se procesan 11,750 BPD de carga a la columna deisopentanizadora (DIP) y 10,000 BPD de carga a la sección de reacción.

CAPITULO VIII

8.- BIBLIOGRAFIA.

1. E.A. Yasakova, A.V. Sitdikova, A.F. Achmetov, Tendency of Isomerization Process Development in Russia and Foreign Countries, 2010, © Oil and Gas Business, Ufa State Petroleum Technological University.
2. Scott Graeme & Michel van der Laan, Butane and light naphtha isomerisation, 2003, Akzo Nobel Catalysts, The Netherlands.
3. Scott Graeme & Jay Ross, Advanced Solutions for Paraffin Isomerization, 2004, NPRA Annual Meeting, Axens IFP Group Technologies.
4. Laurent Watrion & Bruno Domergue, Advanced Solutions for Paraffin Isomerization, 18 & 19 February 2003, Axens IFP Group Technologies, 4th European Catalyst Technology Conference Hilton Hotel, Prague.
5. Christian Dupraz, Refinery Upgrading for Clean Fuel Production Focus on Gasoline Pool, 27 & 28 February 2006, Axens IFP Group Technologies, 7th Annual Middle East Refining Conference, Dubai.
6. V.M. Benitez, C.R. Vera*, J.M. Grau, J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, Conversión de Benceno de corrientes parafínicas en reactores de isomerización conteniendo catalizadores Pt/WO₃-ZrO₂, 2002, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET) Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina.
7. P.J. Kuchar*, J.C. Briker, M.E. Reno and R.S. Haizmann, Paraffin isomerization innovations, 1993, Universal Oil Products, Amsterdam Netherlands.
8. S.A. Simpson, Sub-Saharan Refiners' Meeting, Gasoline Upgrading, 2003, Universal Oil Products, Somerset West, RSA.
9. Jafar Sadeghzadeh Ahari*, Seyed Javad Ahmadpanah, Alireza Khaleghinasab, Majid Kakavand, Investigation of the effects of methyl-cyclopentane in feed of isomerization unit, 2005, Process Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, (RIPI), Teheran-Iran.

10. Manuales del Simulador Aspen-HYSYS y Aspen Energy Analyzer.
11. PenexTM Process Hydrogen Once Through General Operating Manual, PEMEX – Cadereyta Refinery, June 25–29 2005, Universal Oil Products (UOP a Honeywell Company).
12. Manual de Operación Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos (PENEX) de la Refinería Cadereyta, 1993. Rio San Juan Construcciones S.A. de C.V.
13. J.H. Sinfelt, H. Hurwitz and J.C. Rohrer, Kinetics of n-Pentane Isomerization over Pt-Al₂O₃ Catalyst, 1960, Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey.
14. Manual de Operación de la Unidad Isomerizadora de pentanos y hexanos de la Refinería de Salina Cruz, Oax., 1996. Proyecto FB–8434, Instituto Mexicano del Petróleo.

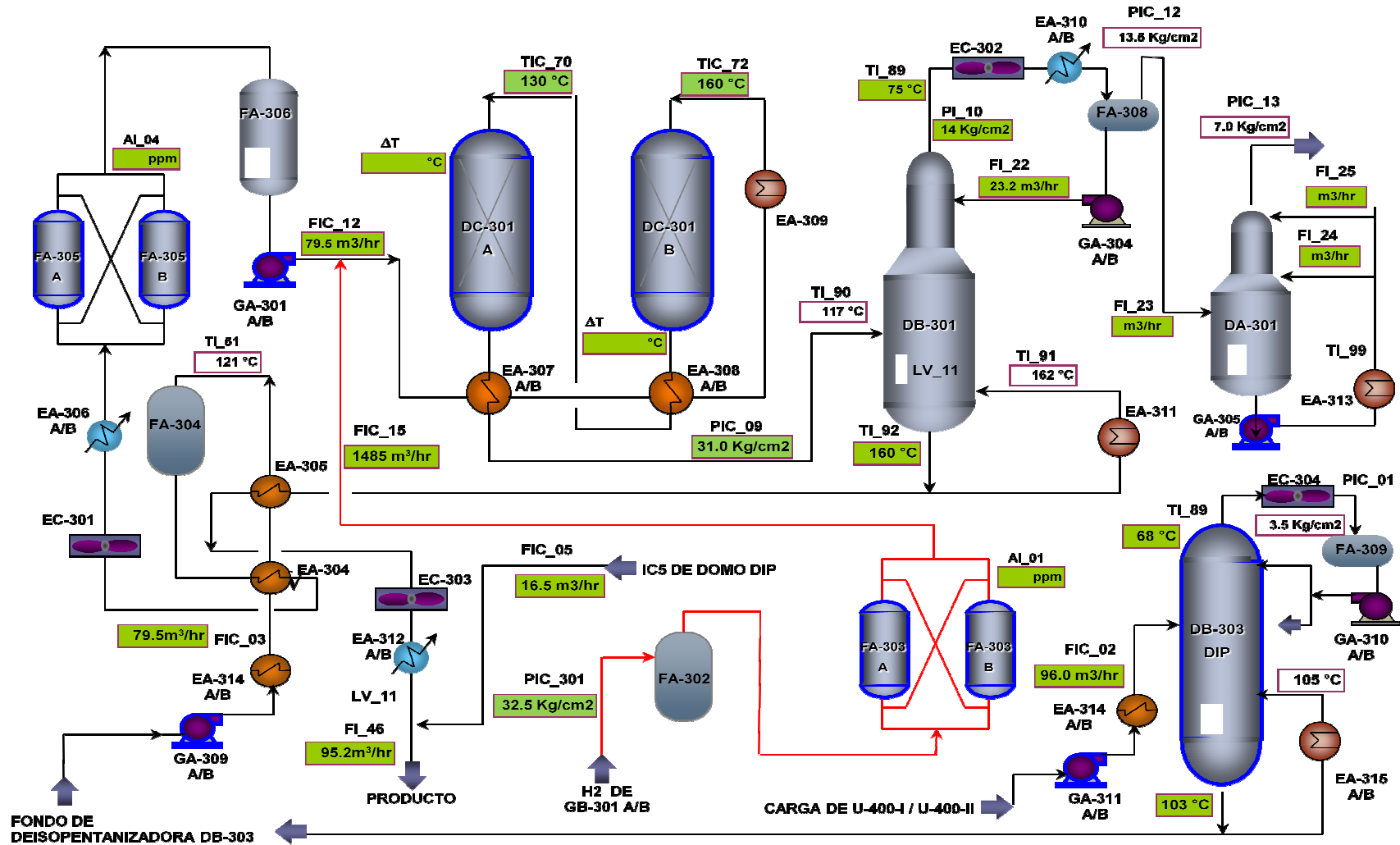
Sitios WEB.

- www.pemex.com
- www.ref.pemex.com
- www.sener.gob.mx
- www.uop.com/refining
- www.axens.net

CAPITULO IX

9.- ANEXOS

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA



Propiedades para la predicción de la calidad del Producto Isomerizado.

Componente	Sp. Gr. 60F/60F	RVP psi	Molecular Weight	Octane RON-0	Octane RON+3	Octane MON-0	Octane MON+3
Isobutano	0.5631	71.90	58.120	100.2	106.7	97.6	120.0
n-butano	0.5844	51.50	58.120	95.0	105.0	93.5	106.0
Isopentano	0.6248	18.93	72.146	93.5	104.5	89.5	106.9
n-pentano	0.6312	14.42	72.146	61.7	84.7	61.3	83.8
ciclopentano	0.7505	9.18	70.130	102.3	111.1	85.0	95.2
2,2 Dimetilbutano	0.6540	9.13	86.172	94.0	104.5	95.5	114.5
2,3 Dimetilbutano	0.6664	6.85	86.172	105.0	112.0	104.3	110.0
2 Metilpentano	0.6579	6.27	86.172	74.4	92.2	74.9	92.4
3 Metilpentano	0.6690	5.56	86.172	75.5	92.3	76.0	92.6
n-Hexano	0.6640	4.59	86.172	31.0	65.3	30.0	63.5
Metilciclopentano	0.7535	4.17	84.156	96.0	104.5	85.0	91.1
Ciclohexano	0.7834	3.02	84.156	84.0	97.4	77.2	87.3
Benceno	0.8846	2.98	78.108	120.0	120.0	114.8	114.8
C7+ (Carga)	0.6915	1.97	100.198	55.0	78.0	55.0	79.0
C7+ (Producto)	0.6830	2.10	100.198	82.0	88.0	71.0	88.0

Notas: 1 – Los valores de octano deben ser calculados basados en el % en volumen líquido

2 – La presión de vapor Reid debe ser calculada basado en el % mol de la preparación.

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 9312 BPD.

PRODUCCIÓN: 11,000 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 1: CASO 1

Temp. 1er Reactor	166.1 °C				Planta DIP-Penex	PIN (simulador)	Sin Propuesta DIH
Temp. 2do Reactor	134.9 °C						
COMPONENTE (fracción peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod	Isómero + IC5 (mezcla)	Rel. Isomerización	Isómero Producto
HIDROGENO	0.00247	0.00032	0.00032	0.00000	0.00000		0.00000
METANO	0.00100	0.00100	0.00100	0.00000	0.00000		0.00000
ETANO	0.00203	0.00203	0.00203	0.00000	0.00020		0.00000
PROPANO	0.00277	0.00277	0.00277	0.00000	0.00035		0.00000
ISOBUTANO	0.00273	0.00273	0.00273	0.00011	0.00161		0.00011
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.02246		0.00000
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00033		0.00000
ISOPENTANO	0.00211	0.00211	0.26014	0.26230	0.36139	81.33	0.26230
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
NORMAL PENTANO	0.31770	0.31770	0.05967	0.06020	0.05051		0.06020
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
2,2-DIMETILBUTANO	0.00441	0.00441	0.19511	0.19687	0.16367	36.10	0.19687
CICLOPENTANO	0.02820	0.02820	0.02820	0.02845	0.02366		0.02845
2,3-DIMETILBUTANO	0.03001	0.03001	0.06401	0.06458	0.05369	11.84	0.06458
2-METILPENTANO	0.15497	0.15497	0.15171	0.15307	0.12726		0.15307
3-METILPENTANO	0.09325	0.09325	0.06824	0.06885	0.05724		0.06885
NORMAL HEXANO	0.25779	0.25779	0.06137	0.06192	0.05148		0.06192
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
METIL CICLOPENTANO	0.05461	0.06659	0.06659	0.06719	0.05586		0.06719
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
BENCENO	0.02768	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
CICLOHEXANO	0.01446	0.03230	0.03230	0.03259	0.02709		0.03259
2-METILHEXANO	0.00382	0.00382	0.00382	0.00386	0.00321		0.00386
						129.28	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 9312 BPD.

PRODUCCIÓN: 11,000 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 1: CASO 1

COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	Calculado para		Calculado para	
			Isómero salida Reactores	RON-0	MON-0	RON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.011	0.011	0.161	0.157
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	2.134	2.100
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	24.525	23.476	33.790	32.344
normal-PENTANO	61.7	61.3	3.714	3.690	3.116	3.096
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	18.505	18.801	15.385	15.630
CICLOPENTANO	102.3	85.0	2.911	2.419	2.420	2.011
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	6.781	6.736	5.638	5.600
2-METILPENTANO	74.4	74.9	11.389	11.465	9.468	9.532
3-METILPENTANO	75.5	76.0	5.198	5.233	4.322	4.350
normal HEXANO	31.0	30.0	1.919	1.858	1.596	1.544
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	6.450	5.711	5.362	4.748
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	2.738	2.516	2.276	2.092
DESCONOCIDOS PESADOS	82.0	71.0	0.316	0.274	0.263	0.228
ÍNDICE DE OCTANO			84.5	82.2	85.9	83.4

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	SIMULADOR	83.3	84.7
---------------------------	-----------	------	------

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	REPORTADO POR LAB.	81.1	83.1
---------------------------	--------------------	------	------

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 9223 BPD.

PRODUCCIÓN: 11,150 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 1: CASO 2

Temp. 1er Reactor	169.2 °C						
Temp. 2do Reactor	141.1 °C						
COMPONENTE (fracc. peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod	Planta DIP-Penex Isómero + IC5 (mezcla)	PIN (simulador) Rel. Isomerización	Sin Propuesta DIH Isómero Producto
HIDROGENO	0.00257	0.00028	0.00028	0.00000	0.00000		0.00000
METANO	0.00101	0.00101	0.00101	0.00000	0.00000		0.00000
ETANO	0.00195	0.00195	0.00195	0.00000	0.00000		0.00000
PROPANO	0.00267	0.00267	0.00267	0.00000	0.00006		0.00000
ISOBUTANO	0.00314	0.00314	0.00314	0.00017	0.00129		0.00017
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03000		0.00000
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00029		0.00000
ISOPENTANO	0.00107	0.00107	0.26070	0.26291	0.36717	80.96	0.26291
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
NORMAL PENTANO	0.32089	0.32089	0.06126	0.06181	0.05170		0.06181
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
2,2-DIMETILBUTANO	0.00439	0.00439	0.18642	0.18813	0.15312	35.15	0.18813
CICLOPENTANO	0.02755	0.02755	0.02755	0.02780	0.02263		0.02780
2,3-DIMETILBUTANO	0.02151	0.02151	0.06279	0.06337	0.05158	11.84	0.06337
2-METILPENTANO	0.14891	0.14891	0.15075	0.15212	0.12382		0.15212
3-METILPENTANO	0.09288	0.09288	0.06824	0.06887	0.05605		0.06887
NORMAL HEXANO	0.26268	0.26268	0.06216	0.06273	0.05106		0.06273
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
METIL CICLOPENTANO	0.06516	0.07544	0.07544	0.07613	0.06196		0.07613
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
BENCENO	0.02964	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.00000
CICLOHEXANO	0.01318	0.03483	0.03483	0.03515	0.02861		0.03515
2-METILHEXANO	0.00082	0.00082	0.00082	0.00083	0.00067		0.00083
						127.95	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 9223 BPD.

PRODUCCIÓN: 11,150 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 1: CASO 2

COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	Calculado para		Calculado para	
			Isómero salida Reactores		la Mezcla IC5 + Isómero	
			RON-0	MON-0	RON-0	MON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.017	0.016	0.129	0.125
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	2.850	2.805
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	24.582	23.530	34.330	32.862
normal-PENTANO	61.7	61.3	3.814	3.789	3.190	3.169
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	17.684	17.966	14.393	14.623
CICLOPENTANO	102.3	85.0	2.844	2.363	2.315	1.923
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	6.654	6.609	5.416	5.379
2-METILPENTANO	74.4	74.9	11.318	11.394	9.212	9.274
3-METILPENTANO	75.5	76.0	5.199	5.234	4.232	4.260
normal HEXANO	31.0	30.0	1.945	1.882	1.583	1.532
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	7.308	6.471	5.948	5.267
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	2.952	2.713	2.403	2.208
DESCONOCIDOS						
PESADOS	82.0	71.0	0.068	0.059	0.055	0.048
ÍNDICE DE OCTANO			84.4	82.0	86.1	83.5
OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	SIMULADOR		83.2		84.8	
OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	REPORTADO POR LAB.		80.3		82.6	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I & RECIRCULACION POR HV-08 (35.0% PRODUCTO) CARGA A REACCIÓN: 8788 BPD.

PRODUCCIÓN: 8,350 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 2: CASO 1

Temp 1er Reactor	166.1 °C						
Temp 2do Reactor	134.9 °C						
COMPONENTE (fracc. peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod	Planta DIP-Penex Isómero + IC5 (mezcla)	PIN (simulador) Rel. Isomerización	Sin Propuesta DIH Isómero Producto
HIDROGENO	0.00260	0.00095	0.00095	0.000000	0.000000		0.000000
METANO	0.00106	0.00106	0.00106	0.000000	0.000000		0.000000
ETANO	0.00214	0.00214	0.00214	0.000000	0.000200		0.000000
PROPANO	0.00291	0.00291	0.00291	0.000000	0.000350		0.000000
ISOBUTANO	0.00288	0.00288	0.00288	0.000026	0.001546		0.000026
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.022524		0.000000
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000330		0.000000
ISOPENTANO	0.00569	0.00569	0.33903	0.342418	0.510272	81.94	0.342418
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
NORMAL PENTANO	0.26952	0.26952	0.07470	0.075452	0.053709		0.075452
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
2,2-DIMETILBUTANO	0.05300	0.05300	0.14285	0.144278	0.101886	37.47	0.144278
CICLOPENTANO	0.03313	0.03313	0.03313	0.033465	0.023633		0.033465
2,3-DIMETILBUTANO	0.03870	0.03870	0.04521	0.045662	0.032246	11.86	0.045662
2-METILPENTANO	0.15533	0.15532	0.10519	0.106240	0.075025		0.106240
3-METILPENTANO	0.08771	0.08771	0.04673	0.047196	0.033329		0.047196
NORMAL HEXANO	0.21194	0.21194	0.04125	0.041660	0.029419		0.041660
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
METIL CICLOPENTANO	0.07265	0.08612	0.08860	0.089491	0.063196		0.089491
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
BENCENO	0.02122	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
CICLOHEXANO	0.03504	0.04443	0.06888	0.069572	0.049131		0.069572
2-METILHEXANO	0.00449	0.00449	0.00449	0.004539	0.003205		0.004539
						131.27	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I & RECIRCULACION POR HV-08 (35.0% PRODUCTO) CARGA A REACCIÓN: 8788 BPD.

PRODUCCIÓN: 8,350 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 2: CASO 1

			Calculado para		Calculado para	
			Isómero salida Reactores		la Mezcla IC5 + Isómero	
COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	RON-0	MON-0	RON-0	MON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.003	0.002	0.155	0.151
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	2.140	2.106
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	32.016	30.646	47.710	45.669
normal-PENTANO	61.7	61.3	4.655	4.625	3.314	3.292
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	13.562	13.779	9.577	9.730
CICLOPENTANO	102.3	85.0	3.424	2.845	2.418	2.009
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	4.795	4.763	3.386	3.363
2-METILPENTANO	74.4	74.9	7.904	7.957	5.582	5.619
3-METILPENTANO	75.5	76.0	3.563	3.587	2.516	2.533
normal HEXANO	31.0	30.0	1.291	1.250	0.912	0.883
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	8.591	7.607	6.067	5.372
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	5.844	5.371	4.127	3.793
DESCONOCIDOS PESADOS	82.0	71.0	0.372	0.322	0.263	0.228
ÍNDICE DE OCTANO			86.0	82.8	88.2	84.7
OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2		SIMULADOR	84.4		86.5	
OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2		REPORTADO POR LAB.	81.2		84.1	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I & RECIRCULACION POR HV-08 (35.0% PRODUCTO) CARGA A REACCIÓN: 8860 BPD.

PRODUCCIÓN: 8,475 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 2: CASO 2

Temp 1er Reactor	169.2 °C				Planta DIP-Penex	PIN (simulador)	Sin Propuesta DIH
Temp 2do Reactor	141.1 °C						
COMPONENTE (fracc. peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod	Isómero + IC5 (mezcla)	Rel. Isomerización	Isómero Producto
HIDROGENO	0.00265	0.00067	0.00067	0.000000	0.000000		0.000000
METANO	0.00105	0.00105	0.00105	0.000000	0.000000		0.000000
ETANO	0.00201	0.00201	0.00201	0.000000	0.000000		0.000000
PROPANO	0.00276	0.00276	0.00276	0.000000	0.000070		0.000000
ISOBUTANO	0.00324	0.00324	0.00324	0.000084	0.000840		0.000084
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.013204		0.000000
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000280		0.000000
ISOPENTANO	0.00229	0.00229	0.33000	0.333206	0.516640	81.52	0.333206
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
NORMAL PENTANO	0.26752	0.26752	0.07481	0.075534	0.053989		0.075534
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
2,2-DIMETILBUTANO	0.05147	0.05147	0.13681	0.138139	0.096968	36.46	0.138139
CICLOPENTANO	0.03005	0.03005	0.03005	0.030343	0.021299		0.030343
2,3-DIMETILBUTANO	0.03213	0.03213	0.04447	0.044904	0.031521	11.85	0.044904
2-METILPENTANO	0.14767	0.14767	0.10488	0.105902	0.074338		0.105902
3-METILPENTANO	0.08872	0.08872	0.04700	0.047457	0.033313		0.047457
NORMAL HEXANO	0.21652	0.21652	0.04210	0.042511	0.029841		0.042511
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
METIL CICLOPENTANO	0.08958	0.10404	0.10443	0.105449	0.074020		0.105449
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
BENCENO	0.02566	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
CICLOHEXANO	0.03669	0.04988	0.07573	0.076470	0.053679		0.076470
2-METILHEXANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.000000		0.000000
						129.83	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP).

CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I & RECIRCULACION POR HV-08 (35.0% PRODUCTO) CARGA A REACCIÓN: 8860 BPD.

PRODUCCIÓN: 8,475 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 2: CASO 2

COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	Calculado para		Calculado para	
			Isómero salida Reactores		la Mezcla IC5 + Isómero	
			RON-0	MON-0	RON-0	MON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.008	0.008	0.084	0.082
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	1.254	1.235
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	31.155	29.822	48.306	46.239
normal-PENTANO	61.7	61.3	4.660	4.630	3.331	3.310
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	12.985	13.192	9.115	9.260
CICLOPENTANO	102.3	85.0	3.104	2.579	2.179	1.810
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	4.715	4.684	3.310	3.288
2-METILPENTANO	74.4	74.9	7.879	7.932	5.531	5.568
3-METILPENTANO	75.5	76.0	3.583	3.607	2.515	2.532
normal HEXANO	31.0	30.0	1.318	1.275	0.925	0.895
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	10.123	8.963	7.106	6.292
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	6.423	5.903	4.509	4.144
DESCONOCIDOS						
PESADOS	82.0	71.0	0.000	0.000	0.000	0.000
ÍNDICE DE OCTANO			86.0	82.6	88.2	84.7

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	SIMULADOR	84.3	86.4
---------------------------	-----------	------	------

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	REPORTADO POR LAB.	81.4	85.0
---------------------------	--------------------	------	------

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP). CON PROPUESTA DIH (RECIRC. 2550 BPD).

CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 11,860 BPD.

PRODUCCIÓN: 10,270 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 3: CASO 1

Temp 1er Reactor	168.0 °C						
Temp 2do Reactor	128.0 °C			Fondo DB-301	Penexate	PIN (simulador)	Con Propuesta DIH
COMPONENTE (fracc. peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod.	Domo DIH	Rel. Isomerización	Mezcla Penexate + IC5
HIDROGENO	0.00194	0.00026	0.00026	0.00000	0.00000		0.000000
METANO	0.00076	0.00076	0.00076	0.00000	0.00000		0.000000
ETANO	0.00147	0.00147	0.00147	0.00000	0.00000		0.000226
PROPANO	0.00201	0.00201	0.00201	0.00000	0.00000		0.000396
ISOBUTANO	0.00237	0.00237	0.00237	0.00016	0.00024		0.001910
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.025441
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000372
ISOPENTANO	0.00167	0.00167	0.20447	0.20584	0.30697	81.72	0.410659
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
NORMAL PENTANO	0.24853	0.24853	0.04572	0.04603	0.06865		0.056053
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
2,2-DIMETILBUTANO	0.00345	0.00345	0.22003	0.22152	0.33034	37.32	0.267256
CICLOPENTANO	0.02206	0.02206	0.02206	0.02221	0.03312		0.026796
2,3-DIMETILBUTANO	0.02836	0.02836	0.06965	0.07012	0.09707	11.81	0.078532
2-METILPENTANO	0.18086	0.18086	0.16254	0.16364	0.15109		0.122233
3-METILPENTANO	0.13143	0.13143	0.07275	0.07325	0.01221		0.009879
NORMAL HEXANO	0.24542	0.24542	0.06456	0.06499	0.00024		0.000191
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
METIL CICLOPENTANO	0.08426	0.08513	0.08513	0.08571	0.00007		0.000056
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
BENCENO	0.02165	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
CICLOHEXANO	0.02039	0.04285	0.04285	0.04314	0.00000		0.000000
2-METILHEXANO	0.00337	0.00337	0.00337	0.00339	0.00000		0.000000
						130.86	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP). CON PROPUESTA DIH (RECIRC. 2550 BPD).
 CARGA A DIP: 11,350 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 11,860 BPD.
 PRODUCCIÓN: 10,270 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).
ESCENARIO 3: CASO 1

COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	Calculado para		Calculado para	
			Penexate Domo de DIH		la Mezcla IC5 + Penexate	
			RON-0	MON-0	RON-0	MON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.024	0.023	0.191	0.186
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	2.417	2.379
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	28.702	27.474	38.397	36.754
normal-PENTANO	61.7	61.3	4.236	4.208	3.458	3.436
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	31.052	31.548	25.122	25.523
CICLOPENTANO	102.3	85.0	3.388	2.815	2.741	2.278
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	10.192	10.124	8.246	8.191
2-METILPENTANO	74.4	74.9	11.241	11.316	9.094	9.155
3-METILPENTANO	75.5	76.0	0.922	0.928	0.746	0.751
normal HEXANO	31.0	30.0	0.007	0.007	0.006	0.006
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	0.007	0.006	0.005	0.005
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	0.000	0.000	0.000	0.000
DESCONOCIDOS PESADOS	82.0	71.0	0.000	0.000	0.000	0.000
ÍNDICE DE OCTANO			89.8	88.5	90.42	88.66

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	SIMULADOR	89.1	89.5
----------------------------------	------------------	-------------	-------------

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP). CON PROPUESTA DIH (RECIRC. 2650 BPD).

CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 11,870 BPD.

PRODUCCIÓN: 10,330 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).

ESCENARIO 3: CASO 2

Temp 1er Reactor	163.0 °C						
Temp 2do Reactor	130.0 °C			Fondo DB-301	Penexate	PIN (simulador)	Con Propuesta DIH
COMPONENTE (fracc. peso)	Carga a Rx	Salida 1er. React	Salida 2do React	Isómero Prod.	Domo DIH	Rel. Isomerización	Mezcla Penexate + IC5
HIDROGENO	0.00199	0.00021	0.00021	0.00000	0.00000		0.000000
METANO	0.00078	0.00078	0.00078	0.00000	0.00000		0.000000
ETANO	0.00151	0.00151	0.00151	0.00000	0.00000		0.000000
PROPANO	0.00207	0.00207	0.00207	0.00000	0.00000		0.000065
ISOBUTANO	0.00243	0.00243	0.00243	0.00020	0.00031		0.001558
NORMAL BUTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.034279
NEOPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000335
ISOPENTANO	0.00083	0.00083	0.20342	0.20480	0.31311	81.60	0.421578
1,3-TRANS-PENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
NORMAL PENTANO	0.24847	0.24847	0.04588	0.04619	0.07062		0.057193
1,3-CICLOPENTADIENO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
2,2-DIMETILBUTANO	0.00341	0.00341	0.21619	0.21768	0.33280	37.00	0.262045
CICLOPENTANO	0.02133	0.02133	0.02133	0.02148	0.03284		0.025856
2,3-DIMETILBUTANO	0.02268	0.02268	0.06902	0.06950	0.09673	11.81	0.076165
2-METILPENTANO	0.18158	0.18158	0.16175	0.16287	0.14261		0.112287
3-METILPENTANO	0.13069	0.13069	0.07259	0.07309	0.01071		0.008435
NORMAL HEXANO	0.24590	0.24590	0.06470	0.06515	0.00020		0.000157
2,2-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
METIL CICLOPENTANO	0.09265	0.09025	0.09025	0.09087	0.00006		0.000048
2,4-DIMETILPENTANO	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
BENCENO	0.02295	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		0.000000
CICLOHEXANO	0.02002	0.04714	0.04714	0.04747	0.00000		0.000000
2-METILHEXANO	0.00071	0.00071	0.00071	0.00072	0.00000		0.000000
						130.41	

“Estudio de adecuación e integración de una torre deisohexanizadora (DIH) en el proceso de isomerización de pentanos y hexanos, para el incremento de octano del isómero producto en la Refinería Cadereyta”

PLANTA ISOMERIZADORA DE PENTANOS Y HEXANOS REFINERIA CADEREYTA (DIP-PENEX-UOP). CON PROPUESTA DIH (RECIRC. 2650 BPD).
 CARGA A DIP: 11,500 BPD MEZCLA DE UNIDADES U-400-I / U-400-II (SIN RECIRCULACION POR HV-08) CARGA A REACCIÓN: 11,870 BPD.
 PRODUCCIÓN: 10,330 BPD DE MEZCLA (IC5 + ISOMERO). REACTOR LEAD (SET-1: HIDROGENACIÓN). REACTOR LAG (SET-2: ISOMERIZACIÓN).
ESCENARIO 3: CASO 2

			Calculado para		Calculado para	
			Penexate Domo de DIH		la Mezcla IC5 + Penexate	
COMPONENTES	RON PURO	MON PURO	RON-0	MON-0	RON-0	MON-0
ISO-BUTANO	100.2	97.6	0.031	0.030	0.156	0.152
normal-BUTANO	95.0	93.5	0.000	0.000	3.257	3.205
neo-PENTANO	0.0		0.000	0.000	0.000	0.000
iso-PENTANO	93.5	89.5	29.276	28.024	39.418	37.731
normal-PENTANO	61.7	61.3	4.358	4.329	3.529	3.506
2,2-DIMETILBUTANO	94.0	95.5	31.283	31.783	24.632	25.025
CICLOPENTANO	102.3	85.0	3.359	2.791	2.645	2.198
2,3-DIMETILBUTANO	105.0	104.3	10.157	10.089	7.997	7.944
2-METILPENTANO	74.4	74.9	10.610	10.681	8.354	8.410
3-METILPENTANO	75.5	76.0	0.809	0.814	0.637	0.641
normal HEXANO	31.0	30.0	0.006	0.006	0.005	0.005
METIL CICLOPENTANO	96.0	85.0	0.006	0.005	0.005	0.004
BENCENO	120.0	114.0	0.000	0.000	0.000	0.000
CICLOHEXANO	84.0	77.2	0.000	0.000	0.000	0.000
DESCONOCIDOS PESADOS	82.0	71.0	0.000	0.000	0.000	0.000
ÍNDICE DE OCTANO			89.9	88.6	90.63	88.82

OCTANO PROMEDIO (F1+F2)/2	SIMULADOR	89.2	89.7
---------------------------	-----------	------	------

CAPITULO X

10.- GLOSARIO DE TÉRMINOS

[A].- **Relación del producto:** Es un término usado para definir el grado de isomerización que se lleva a cabo en los reactores. Se determina por el porcentaje en peso o porcentaje mol de las isoparafinas valiosas encontradas en el producto de fondos de la columna estabilizadora. Entre mayor sea la relación de isomerización a la salida de los reactores, la calidad del producto isomerizado es mayor en términos del número de octano, también se conoce como Relación de Isomerización.

[B].- **Relación de equilibrio del producto:** Como la reacción de isomerización es una reacción de equilibrio, en el efluente del reactor será alcanzado un equilibrio entre isoparafinas y normal parafinas. Cuando este equilibrio es alcanzado, una relación máxima de producto o una relación de equilibrio del producto será obtenido. Cualquier intento para exceder esta relación de equilibrio con la idea de producir más isoparafinas en el efluente del reactor puede únicamente resultar en un menor rendimiento de isoparafinas y en un incremento en el rendimiento de ligeros (C4's).

[C].- **Actividad del Catalizador:** La actividad del catalizador específico para la unidad de isomerización (en el caso de la refinería Cadereyta es el I-8), es una medida de la habilidad para convertir las normal parafinas en isoparafinas. Como el tiempo de vida del catalizador influye en su actividad, al inicio de la corrida operacional la actividad estará presente desde el inicio de la cama en el reactor, conforme pase el tiempo, la actividad disminuirá, lo cual ocasionará que las reacciones se muevan hacia el espacio de la cama que contenga catalizador activo, cuando la actividad de todo el catalizador en el lecho haya disminuido, este deberá ser reemplazado con un nuevo lote de catalizador fresco.

[D].- **Diferencial de Temperaturas:** La Delta “T” como se conoce comúnmente, se utiliza para referencia de la diferencia de temperaturas que existe entre cada punto a lo largo del reactor o de ambos reactores.

[E].- **Espacio Velocidad del Líquido por hora (LHSV):** La velocidad espacial por hora de líquido es un término el cual describe la tasa de alimentación sobre el catalizador, con referencia en el volumen del catalizador en el reactor. Las unidades dimensionales que se utilizan son volumen de carga / volumen de catalizador.

[F].- **Relación molar Hidrógeno/Hidrocarburo:** La relación hidrógeno a hidrocarburo, es una relación de moles de hidrógeno que sale de los reactores de isomerización con respecto a los moles de carga combinada al primer reactor. La relación H₂/HC en la salida de los reactores de isomerización típicamente debe ser mantenida entre valores de 0.05 a 0.10. El flujo continuo de gas de hidrógeno de reposición debe ajustarse para asegurar una relación H₂/HC de 0.05 o mayor.

[G].- **Promotor del catalizador:** El promotor del catalizador (que normalmente es percloro-etileno) es un componente del tipo cloruro inyectado continuamente con la corriente de alimentación al primer reactor, con el propósito de mantener un nivel apropiado de cloro en el catalizador de isomerización.

[H].- **Perfil de Temperaturas a través del Reactor:** El perfil de temperaturas a través de los reactores de isomerización, es una gráfica de la temperatura del reactor contra la distancia (en pies) debajo de la superficie del catalizador en el reactor. Para llevar a cabo esto, la unidad de isomerización cuenta con varios termómetros instalados dentro del reactor (termo-coples), con el propósito de medir las temperaturas en varios puntos del reactor, de manera tal, que pueda ser ejecutada esta gráfica del perfil de temperaturas.

[I].- **Isomerización:** Es el re-arreglo molecular de los componentes de hidrocarburos de cadena lineal, a componentes de hidrocarburos de cadena ramificada. Por ejemplo; el normal hexano (cadena lineal) mediante una reacción de isomerización forma el 2,2-dimetil butano (compuesto de cadena ramificada).

[J].- **Hidrocracking (Hidrocraqueo):** Es un tipo de reacción lateral que ocurre en los reactores de isomerización. Un ejemplo es; la formación de gases ligeros (C₄'s) debido a la desintegración de compuestos pesados bajo condiciones determinadas de temperatura.

[K].- **Hidrogenación:** Es la adición de hidrógeno a compuestos no saturados tales como olefinas o aromáticos. Un ejemplo es la reacción de conversión de benceno a ciclohexano.

[L].- **Índice de Octano:** Se le conoce también como número de octano y se define como la medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Este valor es obtenido en una prueba física comparativa entre la gasolina y una mezcla de hidrocarburos de composición conocida que resulta en una medida o índice de la calidad antidetonante de la gasolina, es decir, de su capacidad de resistir la detonación durante la combustión, en un motor mono-cilíndrico de prueba, con relación de compresión variable a determinadas condiciones de temperatura y velocidad. La prueba se efectúa en una máquina especial que mide la intensidad de detonación. Para calibrarla se utilizan dos hidrocarburos cuyo índice de octano es conocido; uno es el iso-octano, y el otro es el n-heptano, con valores de 100 y 0 octanos respectivamente. La máquina se calibra utilizando diversas mezclas de estos dos compuestos, los cuales, al ser de composición conocida, permiten conocer el índice o número de octano de la mezcla, en función del porcentaje de iso-octano que se encuentre. La gasolina, cuyo octanaje se trata de determinar, se introduce a la máquina de pruebas, donde de acuerdo con la intensidad de su detonación, se determina el octanaje. Por ejemplo, una mezcla con 90 partes de iso-octano y 10 partes de n-heptano, tendrá un número de octano de 90. Por esta razón, las gasolinas, de acuerdo con la composición de los hidrocarburos que contienen, tendrán diferentes números de octano, los cuales deberán coincidir con el requerido por las especificaciones de control de calidad del producto.

Existen dos pruebas para determinar el octano. A la primera se le denomina Número de Octano de investigación (**Research Octane Number**, RON) y se efectúa en un motor que simula condiciones bajas de velocidad y aceleraciones frecuentes, semejantes a las que se observan en el tráfico dentro de una ciudad. A la segunda se le llama Número de Octano de Motor (**Motor Octane Number**, MON) que trata de reproducir las condiciones de alta velocidad y carga, como las existentes en las carreteras. La diferencia en el resultado de ambas es una indicación de los cambios en el comportamiento bajo diferentes condiciones de manejo.

Para una gasolina determinada, el RON es mayor que el MON. En algunos casos, para evitar confusiones, se ha acordado reportar el promedio de las mismas, que es igual a: $(RON + MON) / 2$, que se conoce como Índice de Octano (Road Octane).