



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE LA PLANTA REFORMADORA DE
NAFTAS CCR DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN, VER.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

DIANA YERALDINE NICOLÁS CERÓN



MÉXICO, D.F.

2015



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: MANUEL VÁZQUEZ ISLAS
VOCAL: CELESTINO MONTIEL MALDONADO
SECRETARIO: MARTÍN RIVERA TOLEDO
1er. SUPLENTE: CARLOS ÁLVAREZ MACIEL
2° SUPLENTE: ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS, CONJUNTO E DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

CELESTINO MONTIEL MALDONADO

SUPERVISOR TÉCNICO:

ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA

SUSTENTANTE:

DIANA YERALDINE NICOLÁS CERÓN

Resumen

Se llevó a cabo la simulación de la planta reformadora tipo CCR de la Refinería de Minatitlán, Ver a partir de la Ingeniería básica con la ayuda del simulador Aspen HYSYS V8.4 y se compararon los resultados obtenidos con los reportados en dicha ingeniería. De igual forma se evaluó la importancia del número de reactores en el proceso y la influencia de la simulación de las recirculaciones en las corrientes.

Para la simulación se utilizó la unidad *Calytic Reformer* que es una opción que contiene a grandes rasgos todas las secciones que intervienen en la planta, sin embargo únicamente se utilizó la sección de reacción para este propósito y las secciones de recontacto y estabilización se simularon por separado con los equipos correspondientes.

Se analizaron cuatro casos en total, la simulación con los factores de calibración predeterminados, un caso con los factores ajustados, la comparación de la simulación con y sin recirculaciones y la comparación de la simulación con tres y cuatro reactores. En el primer caso se obtuvo que la simulación era bastante representativa de los valores esperados en la corriente de LPG pero no así de los valores en el reformado. En el segundo caso se logró obtener una corriente de reformado más cercana a los valores esperados, sin embargo la corriente de LPG se vio afectada. En el tercer caso se observó que las recirculaciones son útiles en la simulación de la corriente de gases ligeros y en la del subproducto hidrógeno. En el cuarto caso se obtuvo que con 4 reactores la producción de aromáticos es 9% mayor que con 3 reactores, al igual que la composición de naftenos que es 1.5% más grande con 4 reactores, lo que demuestra que sigue habiendo una importante participación de las reacciones de deshidrogenación en el 4 reactor.

Índice

Introducción.....	8
1. Marco Teórico.	9
1.1. Reformado Catalítico.	9
1.1.1. Refinería de Minatitlán, Ver.	10
1.1.2. Características de la Nafta.	11
1.1.3. Número de octano.	14
1.1.4. Catalizador.	17
1.1.5. Reacciones en el reformador.	20
1.1.6. Modelos cinéticos	29
1.1.7. Desactivación por coque.	35
1.1.8. Configuración del reactor reformador.	36
1.1.9. Tipos de procesos de reformación catalítica.	39
1.1.10. Variables de operación.	44
1.2. Etapas del Proceso CCR Platforming.	46
2. Simulación.....	50
2.1. Método de simulación.	50
2.2. Reformador Catalítico de Naftas en Aspen HYSYS.....	52
2.2.1. Alimentación.	53
2.2.2. Reacciones.....	56
2.2.3. Expresiones de la cinética de reacción	57
2.2.4. Modelo de producción de coque.....	58
2.3. Características deseadas del producto.	59
2.4. Selección de equipos e Introducción de valores.	60
2.4.1. Composición de la Alimentación.....	60
2.4.2. Zona de reacción.....	64
2.4.3. Zona de recontacto.....	71
2.4.4. Simulación de la Zona de estabilización, Torre Debutanizadora.	71
2.5. Ajuste de los factores de calibración.....	75
3. Resultados y Análisis	76

4. Conclusiones.....	93
5. Bibliografía	95

Introducción

El petróleo y sus derivados se han conocido desde la época de la prehistoria y con el paso del tiempo fueron utilizados por diferentes culturas en algunas aplicaciones como son la generación de energía, la creación de lubricantes, pinturas y fármacos; sin embargo fue hasta el siglo XIX y con la invención del motor de combustión interna cuando se empezó a explotar y comercializar a gran escala para la producción de gasolinas y combustibles, convirtiéndose en uno de los principales indicadores de la riqueza de un país. Desde entonces se han buscado nuevos y mejores métodos para la obtención de gasolinas con los cuales se obtengan mayores rendimientos y se cumpla con los requerimientos de calidad que exigen generar el menor desgaste de motores y minimizar la contaminación del ambiente; uno de estos métodos es el reformado catalítico de naftas.

El reformado catalítico es un proceso dentro de una refinería, del cual se obtiene aproximadamente el 37% peso del total de un pool de gasolina. En dicho proceso se alimentan naftas pesadas, provenientes de la destilación directa, a tres o cuatro reactores conectados en serie que contienen un catalizador, de los cuales se obtienen una corriente de reformado con un valor de octanaje mayor que la alimentación, una corriente de gases ligeros (LPG) e hidrógeno. Al aumentar el octanaje se disminuye la capacidad antidetonante de los compuestos de la gasolina, lo que ocasiona un menor daño al motor de los automóviles, mayor aprovechamiento de la energía útil y una disminución en la emisión de contaminantes a la atmósfera.

En México la división de Petróleos Mexicanos, Pemex Refinación, en conjunto con otras empresas IPC y de ingeniería básica se encargan de llevar a cabo el diseño y la construcción de este tipo de plantas químicas en las refinerías. El objetivo de la presente tesis es simular, en AspenHYSYS V8.4., la planta Reformadora de Naftas CCR localizada en Minatitlán, Ver., y analizar cómo afecta el número de reactores utilizados y la modificación de las condiciones del proceso en la calidad del reformado. A partir de las condiciones de operación y descripción de proceso mencionados en la ingeniería básica es como se lleva a cabo la simulación y a la vez se compara esta misma con dicha ingeniería.

1. Marco Teórico.

1.1. Reformado Catalítico.

En el reformado catalítico la nafta, que típicamente tiene un bajo valor de octanaje, es transformada a través de reacciones que involucran un reacomodo en las moléculas de hidrocarburos, obteniéndose un producto llamado reformado, el cual es rico en compuestos aromáticos e isómeros de parafinas, los cuales son valiosos componentes de la gasolina por poseer un alto valor de octanaje. Una característica importante de este reformado es que no varía su rango de ebullición con respecto a la alimentación.

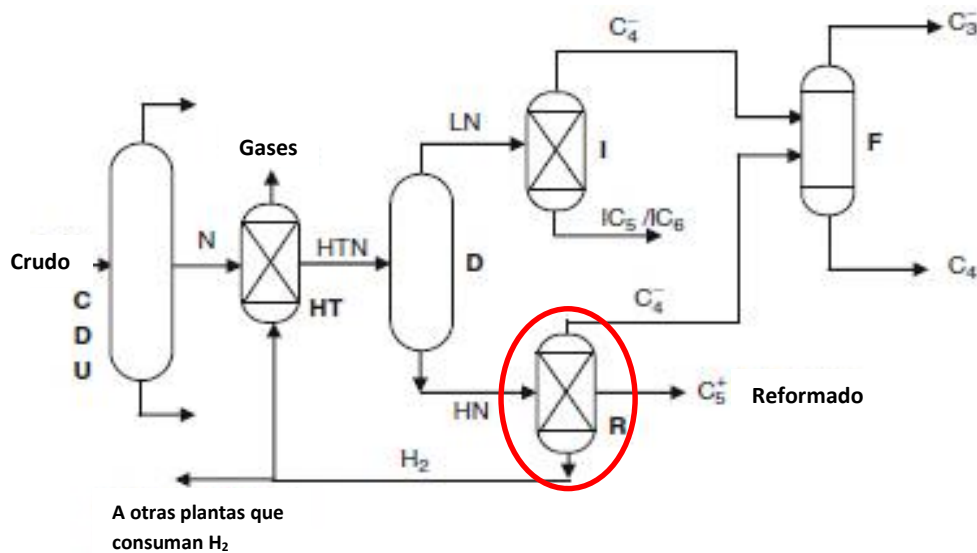


Figura 1. Rol del Reformado en el proceso de refinación del crudo.¹

Donde:

- *CDU: Unidad de destilación del crudo atmosférica.*
- *D: Destilación*

¹ Mohamed A. Fahim, *Fundamentals of Petroleum Refining: Figura 5.2, Role of reformer in the refinery*, Elsevier, Oxford, UK, 2010, página 97.

- *F: Separador*
- *I: Isomerización*
- *HN: Nafta pesada*
- *HT: Hidrotratador*
- *LN: Nafta ligera*
- *N: Nafta*
- *R: Reformador*

En este proceso también ocurre la hidrodeseintegración por el cual las moléculas se rompen en otras más pequeñas, generándose un subproducto constituido de gases ligeros como metano, etano, propano y butanos.

Debido a que la mayoría de las reacciones que se llevan a cabo involucran la separación de átomos de hidrógeno de los hidrocarburos, una significativa cantidad de este compuesto se obtiene y puede ser utilizado en el mismo proceso como una corriente de recirculación o ser enviado a otras plantas que ocupen de él.

La Figura 1 muestra un esquema en el que se muestra el lugar que ocupa el reformado catalítico en una refinería típica.

1.1.1. Refinería de Minatitlán, Ver.

La refinería localizada en Minatitlán, Veracruz, lleva el nombre de “General Lázaro Cárdenas” y fue construida en 1906 convirtiéndose en la primera gran refinería de Latinoamérica. Procesa 78 mil barriles diarios de gasolinas y 67 mil barriles diarios de diésel. (Ver Figura 2).

Esta refinería abastece de combustible a las áreas sureste del país y parte de la demanda del Distrito Federal. Los estados que reciben energéticos de la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, son: Puebla, el sur de Veracruz, Tabasco, Campeche, Yucatán y Quintana Roo. (Pemex Refinación, 1999)

Actualmente la refinería se encuentra en un proyecto de reconfiguración, dentro del cual se plantea el cambio de una unidad reformadora de naftas de tipo semi-regenerativo por una tipo CCR (Regeneración Continua del Catalizador).

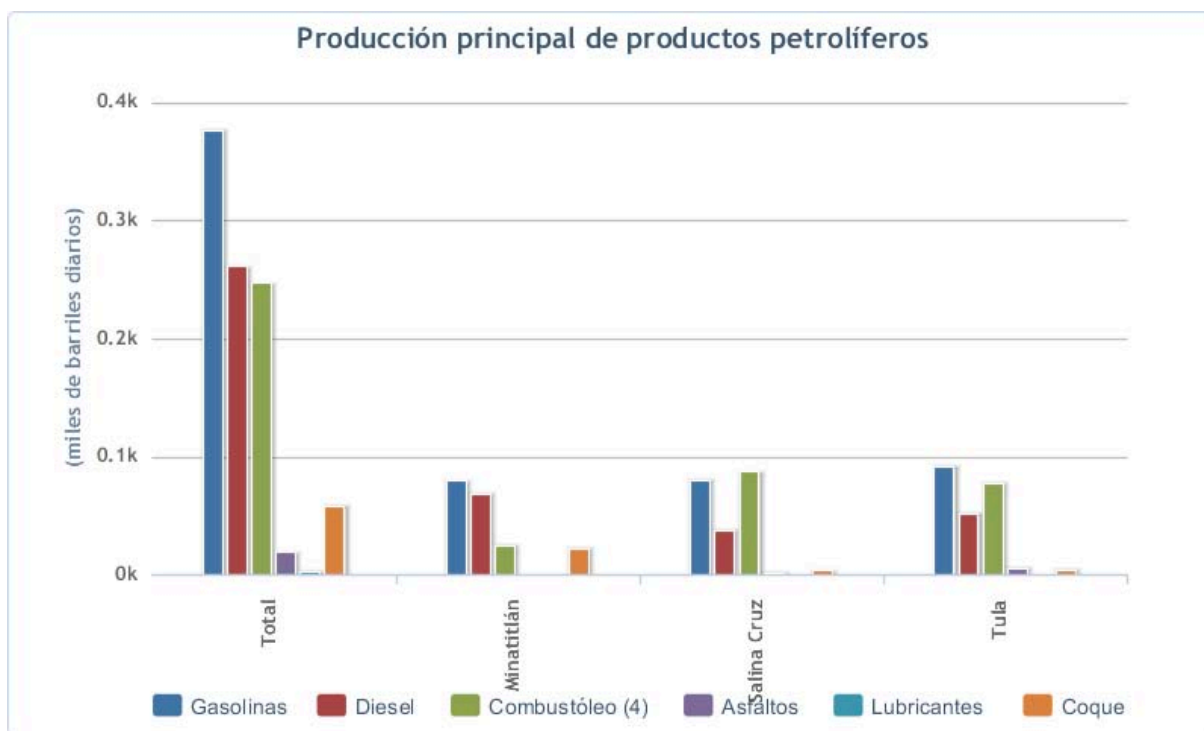


Figura 2. Producción de productos petrolíferos en las refinerías de Minatitlán, Salina Cruz y Tula.²

1.1.2. Características de la Nafta.

La nafta es la fracción del crudo cuyo punto de ebullición se encuentra entre 30°C y 200°C y típicamente constituye del 15 al 30% en peso del mismo. Está compuesta de hidrocarburos en el rango de 5 a 12 carbonos, azufre y pequeñas cantidades de compuestos de nitrógeno, oxígeno y agua (ver Tabla 1). La nafta que se obtiene directamente de la destilación atmosférica del crudo se denomina nafta de destilación directa, sin embargo, la nafta también se produce durante el procesamiento de partes más pesadas del crudo; algunos ejemplos son: la nafta de la desintegración


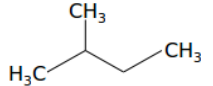
² Petróleos Mexicanos, BDI. Disponible en formato electrónico:
<http://ebdi.pemex.com/bdi/bdiController.do?action=cuadro&cvequa=REPETRE> >

catalítica, de la coquización y del visbreaking y al contrario de la nafta de destilación directa estas naftas suelen tener olefinas.

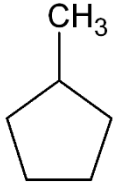

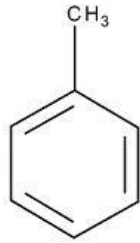
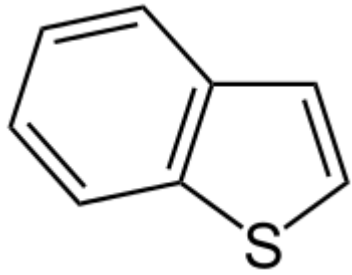
La nafta que se obtiene de la destilación atmosférica generalmente se vuelve a destilar para producir nafta ligera y pesada. La nafta ligera es la fracción con un punto de ebullición de 30°C a 90°C y contiene hidrocarburos de 6 carbonos y menores, la pesada tiene un rango de ebullición de 90°C a 200°C. Algunas veces se utiliza el término nafta mediana para referirse a la fracción de nafta pesada que ebulle de 90 a 150°C y contiene compuestos de 7-9 carbonos.

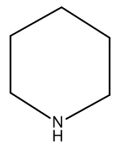
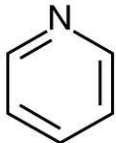
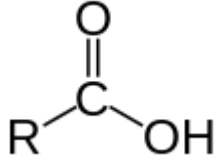
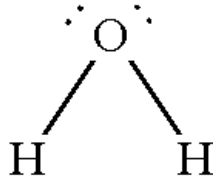
Preferentemente en el reformado catalítico se utiliza la nafta mediana hidrotratada (sin azufre) debido a las restricciones ambientales de formación de compuestos aromáticos contaminantes como el benceno, no obstante se puede utilizar como alimentación la fracción entera de naftas si lo que se desea obtener es este compuesto. Se debe tener en cuenta que en el mundo hay muchas fuentes de extracción del crudo y que cada una cuenta con su propia y única composición, por lo que en las refinerías no se procesa la misma nafta con las mismas características y éstas pueden variar de un lugar a otro. (Antos , y otros, 2004)

Tabla 1. Componentes de la nafta.³

Compuesto	Descripción	% peso en la nafta.	Ejemplos
Parafinas (Alcanos)	Hidrocarburos saturados con fórmula general C_nH_{2n+2} . Pueden ser lineales, <i>n</i> -parafinas o ramificadas, <i>i</i> -parafinas.	40- 70%	<p>n-pentano </p> <p>i-pentano </p>

³ Antos George, Aitani Abdullah, *Catalytic Naphta Reforming*, 2 ed., Marcel Dekker, NY, USA, páginas 1 -10.

<p>Naftenos (Cicloalcanos)</p>	<p>Hidrocarburos cíclicos saturados que contienen al menos una estructura de anillo. La fórmula general para mononaftenos es C_nH_{2n}.</p>	<p>20-50%</p>	<p>Metilciclopentano</p> 
<p>Olefinas (Alquenos)</p>	<p>Hidrocarburos insaturados, que pueden ser lineales o ramificados y contienen al menos un doble enlace C-C. Las monoolefinas tienen la fórmula general C_nH_{2n}.</p>	<p>0-2% 30-50%*</p>	<p>1-Hexeno</p> 
<p>Aromáticos</p>	<p>Contienen uno o más anillos polinsaturados (dobles enlaces conjugados). Estos anillos de benceno pueden tener cadenas parafínicas o estar unidos a otros anillos nafténicos o aromáticos. Tienen como fórmula general C_nH_{2n-6}.</p>	<p>5-20%</p>	<p>Tolueno</p> 
<p>Azufre</p>	<p>El azufre contamina el metal noble en los catalizadores y promueve la formación de SO_x en la combustión por lo que se remueve de la nafta por hidrotratamiento. Los compuestos de azufre comunes son: Sulfuros, tiofenos, sulfatos, óxidos de azufre y pequeñas</p>	<p>ppm</p>	<p>Benzotiofeno</p> 

	cantidades de ácido sulfúrico.		
Nitrógeno	Se divide en compuestos básicos como son la piridina, piperidina o indolina y los compuestos no básicos como el pirrol. El nitrógeno contamina el catalizador y se absorbe fuertemente en los sitios ácidos.	Sub-ppm	<p>Piperidina</p>  <p>Piridina</p> 
Oxígeno	Se encuentra en forma de fenoles, furanos, ácidos carboxílicos. Estos compuestos pueden ocasionar problemas de corrosión en la refinería.	Poco o nada.	<p>Ácido metanoico</p> 
Agua	Contenida en las naftas en forma de humedad. El agua neutraliza los sitios ácidos del catalizador.	Poco o nada.	

*Composición de olefinas para naftas provenientes de la desintegración catalítica, visbreaking o coquización.

1.1.3. Número de octano.

Como se mencionó anteriormente en una reformadora se busca aumentar el número de octano u octanaje de los componentes de las naftas, el cual es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas, y así 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.

La escala que se utiliza para medir el número de octano es arbitraria y se dio un índice de octano de 100 al iso-octano (que es poco detonante); y un índice de octano de cero al n-heptano (que es muy detonante).

La prueba de determinación del octanaje de una gasolina se efectúa en un motor especial de un sólo cilindro, aumentando progresivamente la compresión hasta que se manifiesten las detonaciones. Posteriormente, se hace funcionar el motor sin variar la compresión anterior, con una mezcla de iso-octano y una cantidad variable de n-heptano, la cual tendrá la misma capacidad antidetonante que la gasolina en cuestión. El número de octano se asigna como el porcentaje en volumen de iso-octano en esta mezcla.

En la práctica se miden dos números de octano:

- El Número de Octano de Investigación (RON por sus siglas en inglés): Representa el comportamiento de un motor a bajas velocidades. Se determina a una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 125°F (51.7°C).
- El Número de Octano del Motor (MON por sus siglas en inglés): Es representativo de un motor a altas velocidades. Se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 300°F (149°C). (Barroso Castillo)

Comercialmente y para la distribución de gasolinas el octanaje comercial se obtiene como:

$$\text{Número de octano comercial} = \frac{RON + MON}{2}$$

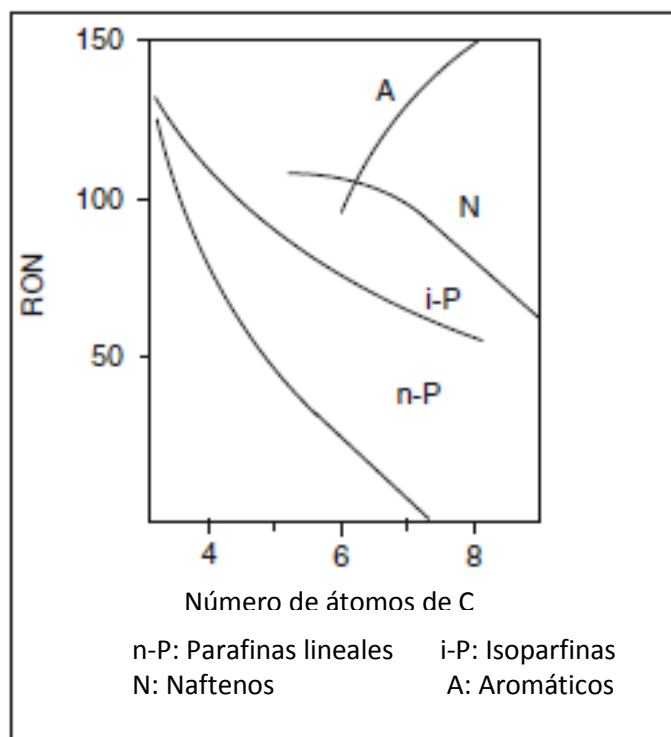


Figura 3. Variación del RON en diferentes hidrocarburos.⁴

Como se muestra en la Figura 3, los aromáticos generalmente tienen un número de octano mucho mayor a los naftenos, olefinas y parafinas, por lo tanto son los hidrocarburos principalmente deseados en el reformado. En resumen, se puede obtener un mayor número de octano transformando los naftenos en aromáticos y las parafinas lineales en parafinas ramificadas o aromáticos, siendo estas reacciones clave en el proceso de reformado. En la Tabla 2 se muestran los RON de algunos compuestos puros.

Tabla 2. Números de Octano de Investigación para Hidrocarburos Puros.⁵

Hidrocarburos puros	RON	Hidrocarburos puros	RON	Hidrocarburos puros	RON
n-Butano	113	1-Penteno	91	Etilbenceno	124

⁴ Mohamed A. Fahim, *Fundamentals of Petroleum Refining: Figura 5.3, Variation of research octane number (RON)*, Elsevier, Oxford, UK, 2010, página 97.

⁵ Antos George, Aitani Abdullah, *Catalytic Naphta Reforming*, 2 ed., Marcel Dekker, NY, USA, 2004, páginas 10-11, "Table 5: Research Octane Numbers of Pure Hydrocarbons".

Isobutano	122	1-Octeno	29	n-Propilbenceno	127
n-Pentano	62	3-Octeno	73	Isopropilbenceno	132
2-Metilbutano	99	Metilciclopentano	107	1,3,5- Trimetilbenceno	171
2,2-Dimetilpropano	100	Etilciclopentano	75	Metanol	106
n-Hexano	19	Ciclohexano	110	Etanol	99
2-Metilpentano	83	Metilciclohexano	104		
2,3-Dimetilbutano	96	1,3,5- Trimetilciclohexano	60		
n-Heptano	0	Benceno	99		
2-Metilhexano	41	Tolueno	124		
2,2,3-Trimetilbutano	113	o-Xileno	120		
n-Octano	-19	m-Xileno	145		
n-Nonano	-17	p-Xileno	146		

1.1.4. Catalizador.

Tipos de catalizadores.

El catalizador utilizado en el reformado de naftas es bifuncional y consiste de un componente metálico, principalmente platino, y una función ácida, usualmente alumina clorada. El metal cataliza las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación y la parte ácida promueve las reacciones de ciclación. Con el

objetivo de alcanzar un comportamiento óptimo del catalizador debe existir un balance entre estas funciones.

La primera composición del catalizador para el reformado fue introducida 1949 por la UOP y consistía únicamente de platino monometálico soportado sobre alumina clorada ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$), sin embargo se tenían que utilizar grandes presiones de hidrógeno para evitar la deposición del coque en el catalizador, lo que no era termodinámicamente favorable. En 1969 se empezó a trabajar con catalizadores bimetálicos adicionando un segundo elemento tales como Re, Sn, Ge e Ir lo que resultó en una mejor selectividad y estabilidad del catalizador, así como una menor desactivación del mismo; de igual forma permitió trabajar con menores presiones de operación. La adición de un componente alternativo tiene diferentes efectos en catalizador como son, el cambio del tamaño de partícula del Pt (mejor dispersión), se realiza una modificación en la geometría de los átomos adyacentes al Pt y cambia el estado electrónico del metal. En orden de conseguir un mucho mejor funcionamiento del catalizador, un tercer metal fue añadido al catalizador bimetálico. El primer intento de la preparación de un catalizador trimetálico se llevó a cabo en 1982, en el cual el Ge fue añadido al $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y al $\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y se observó en ambos casos una fuerte inhibición de la deshidrogenación e hidrogenólisis. En la Tabla 3 se pueden observar algunos ejemplos de catalizadores y sus ventajas. (Reza Rahimpour, y otros, 2013)

Como se mencionó anteriormente, prácticamente todos los catalizadores para el reformado en la industria utilizan alumina clorada como soporte, variando la composición de los metales depositados; sin embargo también existen catalizadores de platino soportado en zeolitas KL las cuales contienen canales unidireccionales y no son ácidas. En estos soportes el platino obtiene grandes dispersiones y cataliza la aromatización de los alcanos C_6 y C_7 con alta selectividad, debido a que esta zeolita no es ácida las reacciones de isomerización e hidrodeseintegración se suprimen y la aromatización ocurre sin obstáculos. La desventaja de utilizar zeolitas es que éstas sufren una alta sensibilidad al envenenamiento por azufre. (Catalytic Naphta Reforming: Revisiting its Importance in the Modern Refinery, 2003)

A pesar de los muchos catalizadores que ya existen, se considera como un área de oportunidad la investigación y el desarrollo de nuevos catalizadores para el reformado, en los cuales exista una sinergia óptima entre sus componentes y que permita la obtención de un mejor producto.

Tabla 3. Ejemplos de catalizadores bimetalicos y trimetálicos para el reformado.⁶

Composición	Ventajas
Pt-Ir-Ag Pt-Ir-Ni Pt-Ir-Pd	Mayor actividad, alta selectividad y alta tolerancia al azufre.
Pt-Ge-Ni	Alta estabilidad.
Pt-Sn	Previene la deposición del coque en las partículas de Pt y soporte, mejora la selectividad de aromáticos.
Pt- Re	Reducción en la velocidad de desactivación del catalizador, mejor rendimiento de aromáticos.
Pt-Co, Ni, Fe, Cu, Pd.	Mayor aromatización.
Pt-Pb, Pt-V, Pt-Ni, Pt-Zr, Pt-Ag, Pt-Hg	Mejora de la selectividad y actividad.
Pt-Pd-Cr	Mayor rendimiento de aromáticos.
Pt- W	Mayor rendimiento de aromáticos.

⁶ Antos George, Aitani Abdullah, Parera José, *Catalytic Naphta Reforming*, 1 ed., Marcel Dekker, NY, USA, 1995, página 104, "Table 1: Examples of Bimetallic and Multimetallic Reforming Catalysts".

Desactivación del catalizador.

Las causas de la desactivación del catalizador pueden ser categorizadas en cuatro grupos principales:

- Envenenamiento debido a la quimisorción de alguna impureza (algún metal pesado, azufre, agua, nitrógeno).
- Erosión y rompimiento.
- Envejecimiento hidrotérmico, pérdida de superficie (el área metálica y el soporte).
- La deposición del coque.

Mientras que las primeras tres causas son irreversibles, la deposición de coque puede ser removida del catalizador. La formación de coque es la causa más importante de desactivación del catalizador, aunque éste se forme tanto en la parte ácida como en la metálica, se ha demostrado que la principal fracción de coque depositado ocurre sobre los sitios ácidos. (Reza Rahimpour, y otros, 2013)

1.1.5. Reacciones en el reformador.

Las reacciones más importantes que ocurren durante el reformado de naftas son la deshidrogenación de naftenos, deshidrogenación de parafinas, isomerización de parafinas, isomerización de naftenos, deshidrociclación de parafinas, hidrodeseintegración, hidrogenólisis y deposición de coque.

La Figura 4 muestra la energía libre de formación por átomo de carbono para varios hidrocarburos como función de la temperatura, en esta figura una reacción es termodinámicamente factible cuando la energía libre de los productos se encuentra por debajo de la de los reactivos. Esto es debido a que la constante de equilibrio (K_p) debe ser mayor a uno para que una reacción sea factible de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_p = \prod P_i^{y_i}$$

Donde:

Π = Producto matemático.

P_i = Presión parcial de la especie i.

γ_i = Coeficiente estequiométrico para cada especie i en la reacción, negativo para reactivos y positivo para productos.

Y K_p se relaciona con la energía libre estándar de reacción de la siguiente manera:

$$\Delta F_R^\circ = -RT \ln K_p$$

De acuerdo a esta ecuación debemos tener valores de ΔF_R° negativos para valores de K_p mayores de uno. ΔF_R° se relaciona con la energía de formación estándar como sigue:

$$\Delta F_R^\circ = \sum \gamma_i \Delta F_{Fi}^\circ$$

Donde:

ΔF_R° = Cambio de la energía libre estándar de reacción.

ΔF_{Fi}° = Energía de formación estándar, para cada una de las especies i .

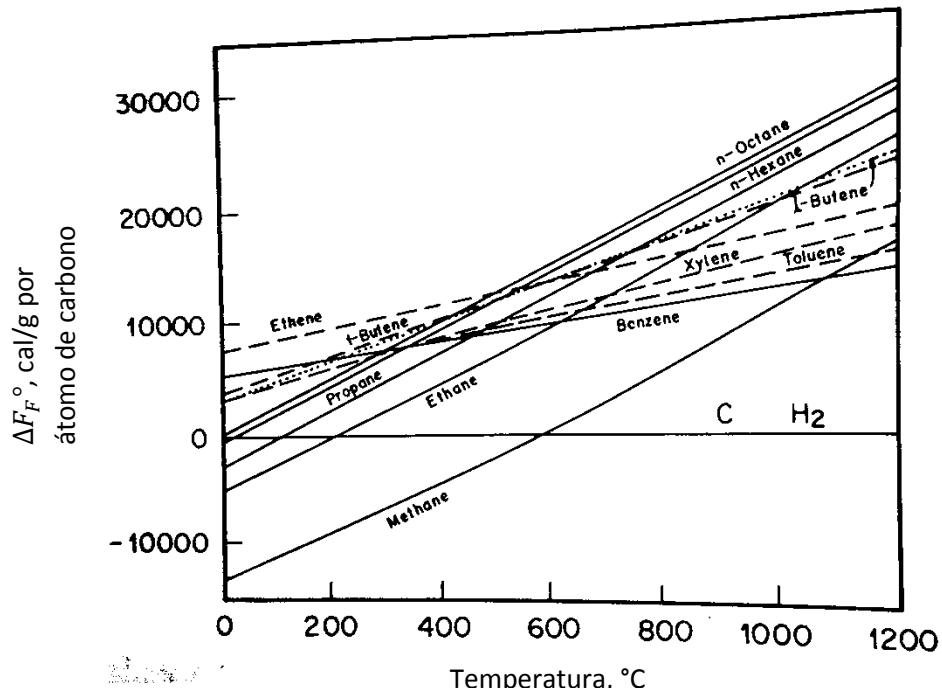


Figura 4. Energía libre de formación de hidrocarburos, por átomo de carbono, como función de la temperatura.⁷

⁷ Antos George, Aitani Abdullah, Parera José, *Catalytic Naphta Reforming*, 1 ed., Marcel Dekker, NY, USA, 1995, página 47, "Figure 1: Free Energy of formation of hydrocarbons, per carbon atom, as a function of temperature".

Observando la Figura 4 se identifica que a altas temperaturas los valores de ΔF_F° para etano son mayores que los de eteno, por lo que la deshidrogenación de parafinas a olefinas es posible. De igual forma, a altas temperaturas, los compuestos aromáticos son más estables que la correspondiente parafina (benceno más estable que n-hexano), por lo que la dehidrociclación de parafinas es favorable.

Igualmente es de utilidad evaluar la influencia de la temperatura en la constante de equilibrio, pues esta es una variable de operación. Para tal efecto se utiliza la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d(\ln Kp)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

$$\ln Kp = \ln(Kp)_o - \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right)$$

Donde ΔH_R es el calor de reacción a la temperatura T. De acuerdo a la expresión anterior, Kp tiene un incremento cuando hay un aumento de temperatura y $\Delta H_R > 0$ (reacción endotérmica) y disminuye cuando $\Delta H_R < 0$ (reacción exotérmica).

Y para evaluar el efecto del cambio de presión y composición:

$$Kp = K_y P_T^{\sum \nu_i}$$

$$K_y = \prod y_i^{\nu_i}$$

Donde y_i es la fracción mol del componente i.

Por otro lado, cada hidrocarburo tiene diversas trayectorias de reacción que son termodinámicamente factibles y después de cierto tiempo de contacto, la distribución del producto depende de la rapidez de cada reacción en particular, las cuales a su vez dependen de la selectividad del catalizador. Un punto muy importante en el procesamiento de hidrocarburos es el encontrar un catalizador muy activo, pero sobre todo, que sea lo suficientemente selectivo hacia las reacciones deseadas.

A continuación se describen cada una las reacciones principales con más detalle.

Deshidrogenación de naftenos.

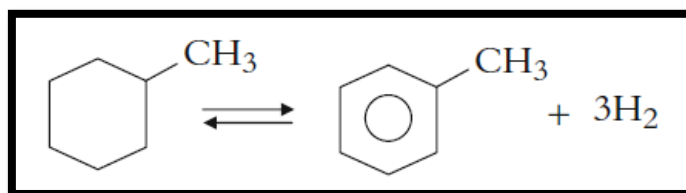


Figura 5. Ejemplo de una reacción de deshidrogenación de naftenos: Transformación de Metilciclohexano a Tolueno e Hidrógeno.

La formación de aromáticos por la deshidrogenación de naftenos produce un incremento en el número de octano, por lo tanto esta es una reacción deseable en el reformado.

Esta reacción es termodinámicamente favorecida por altas temperaturas y bajas presiones al ser una reacción altamente endotérmica. Es promovida por la parte metálica del catalizador.

Cinéticamente es favorecida por altas temperaturas y altos números de átomos de carbono. Se trata de una reacción muy rápida y casi total.

Deshidrogenación de parafinas.

Las parafinas de seis a nueve átomos de carbono son los principales componentes en la corriente de alimentación al reformador y pueden ser deshidrogenadas a olefinas en la parte metálica del catalizador. Esta reacción no es muy factible termodinámicamente y su factibilidad incrementa al aumentar la temperatura y a bajas presiones total y parcial de hidrógeno. Debido a que el proceso de reformado de naftas se lleva a cabo a altas presiones de hidrógeno, las olefinas se presentan en pequeñas cantidades en el producto, sin embargo se forman como intermediarios.

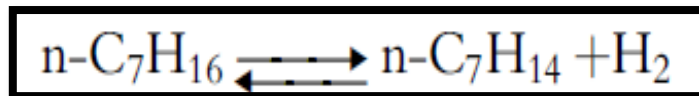


Figura 6. Ejemplo de una reacción de deshidrogenación de parafinas: Deshidrogenación de n-Heptano a 1-Hepteno e Hidrógeno.

Cinéticamente la deshidrogenación de parafinas en el catalizador es muy rápida y las concentraciones termodinámicas al equilibrio se alcanzan rápidamente. Las concentraciones en el equilibrio son muy pequeñas y permanecen constantes a lo largo del lecho del catalizador. Conforme se consumen olefinas por la reacción, rápidamente se restablece su concentración.

Isomerización de Parafinas

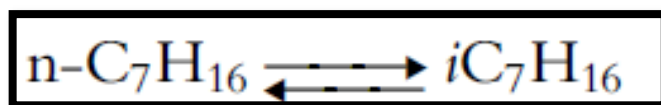


Figura 7. Isomerización de n-Heptano a i-Heptano.

La isomerización de parafinas es una reacción muy importante debido a que las naftas contienen un alto porcentaje de parafinas normales (parafinas lineales), las cuales aumentan el octanaje del producto al ser isomerizadas.

La isomerización de parafinas está limitada por el equilibrio termodinámico y tiene poca influencia de la temperatura debido a que el calor de reacción es bajo (ver Tabla 4). Ni la presión total ni la presión parcial de hidrógeno tiene influencia en el equilibrio.

Es una reacción moderadamente rápida, aunque no tanto como la deshidrogenación de naftenos, es más rápida que la deshidrociclación de parafinas y la hidrodeseintegración. En el proceso de reformación, la isomerización de parafinas alcanza el equilibrio termodinámico y luego las isoparafinas son consumidas en la deshidrociclación y la hidrodeseintegración. Esta reacción es catalizada por los sitios ácidos. (Antos , y otros, 2004)

Tabla 4. Datos Termodinámicos, a 500°C, de algunas reacciones que ocurren el reformado.⁸

Reacción	Kp (p en atm)	ΔH_R (cal/mol)
<i>Ciclohexano</i> \leftrightarrow <i>Benceno</i> + 3 <i>H</i> ₂	6X10 ⁵	52,800
<i>Metilciclohexano</i> \leftrightarrow <i>Tolueno</i> + 3 <i>H</i> ₂	2X10 ⁶	51,500
<i>Metilciclopentano</i> \leftrightarrow <i>Ciclohexano</i>	0.086	-3,800
<i>Metilciclopentano</i> \leftrightarrow <i>Benceno</i> + 3 <i>H</i> ₂	5.2X10 ⁴	49,000
<i>n - Hexano</i> \leftrightarrow 1 - <i>Hexeno</i> + <i>H</i> ₂	0.037	31,000
<i>n - Hexano</i> \leftrightarrow 2 - <i>metilpentano</i>	1.14	-1,400
<i>n - Hexano</i> \leftrightarrow 3 - <i>metilpentano</i>	0.76	-1,100
<i>n - Hexano</i> \leftrightarrow <i>benceno</i> + 4 <i>H</i> ₂	0.78X10 ⁵	63,600
<i>n - Heptano</i> + <i>H</i> ₂ \leftrightarrow <i>butano</i> + <i>propano</i>	3.1X10 ³	-12,300
<i>n - Heptano</i> + <i>H</i> ₂ \leftrightarrow <i>n - hexano</i> + <i>metano</i>	1.2X10 ⁴	-14,800

Deshidrociclación de parafinas

La deshidrociclación de n-parafinas es la reacción más importante en el reformado de naftas debido a que es la que produce el mayor incremento del número de octano. Por ejemplo, el n-Heptano con RON de 0 produce tolueno con un RON de 124. El incremento en el número de octano es mayor cuanto más grande sea el peso molecular de la parafina.

⁸ Antos George, Aitani Abdullah, Parera José, *Catalytic Naphta Reforming*, 1 ed., Marcel Dekker, NY, USA, 1995, página 49, "Table 1: Thermodynamic Data, at 500°C, of Some Reactions That Occur in Naphtha"

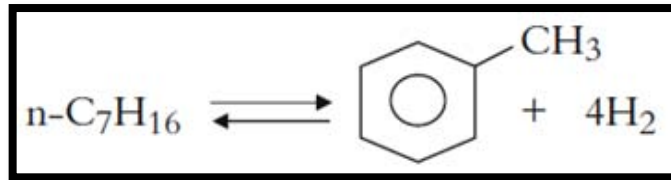


Figura 8. Deshidrociclación de n-Heptano a Tolueno e Hidrógeno.

El equilibrio de la deshidrociclación está desfavorecido por un incremento en la presión, sin embargo es favorecido por un incremento en la temperatura debido a que es una reacción muy endotérmica (Tabla 4).

La rapidez de reacción es relativamente lenta, es menor que la deshidrogenación de naftenos e isomerización de parafinas y es similar a la hidrodeseintegración. Debido a su baja rapidez, el equilibrio termodinámico no se alcanza para esta reacción en las unidades de reformación y la reacción ocurre principalmente en el último reactor. La rapidez es favorecida por altas temperaturas y desfavorecida por un incremento en la presión.

Hidrodeseintegración

Es producida en la función ácida del catalizador. La reacción se llama hidrodeseintegración debido a que se produce en presencia de hidrógeno. Esta reacción produce parafinas ligeras (líquidas y gaseosas) y un bajo grado de hidrodeseintegración es beneficioso para el rendimiento. Los naftenos y olefinas también pueden ser hidrodeseintegrados, los compuestos con mayor peso molecular son más fácilmente fragmentados.

Es una reacción muy exotérmica y es la más lenta en el proceso de reformado. La reacción es favorecida por un incremento en la presión de hidrógeno y temperatura; es una reacción consumidora de hidrógeno.

Como ya se mencionó, solamente un nivel moderado de hidrodeseintegración es conveniente en el reformado, por lo que la acidez del catalizador debe ser la más baja posible, que sea consistente con un buen grado de isomerización. Un grado excesivo de hidrodeseintegración produce una reducción en la producción de

hidrógeno, un incremento en los hidrocarburos C₁-C₄ y un decremento en el rendimiento de líquido (reformado).

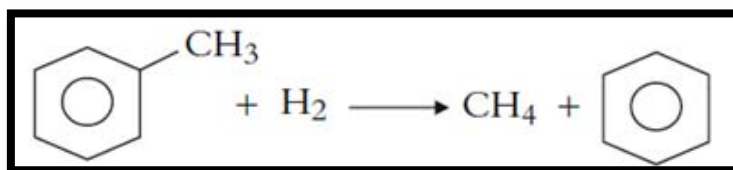


Figura 9. Hidrodesintegración de Tolueno a Metano y Benceno.

Hidrogenólisis

La hidrogenólisis de hidrocarburos involucra la ruptura de enlaces C-C y la formación de C-H, todo se produce en la función metálica del catalizador. Aunque la hidrogenólisis y la hidrodesintegración dan el mismo tipo de productos (parafinas de bajo peso molecular), los sitios activos son diferentes y la distribución del producto también.

Al igual que la hidrodesintegración, la hidrogenólisis es muy factible termodinámicamente y es muy exotérmica. Su rapidez incrementa con un aumento de temperatura y de presión de hidrógeno. La hidrogenólisis es una reacción indeseable ya que produce gases de bajo valor y consume hidrógeno.

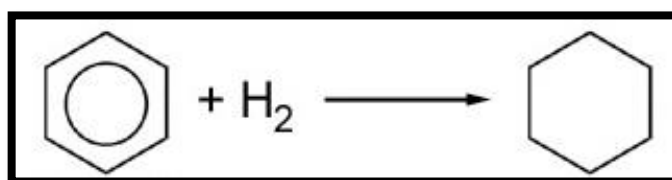


Figura 10. Hidrogenólisis del Benceno a Ciclohexano.

Deposición de coque

Un depósito carbonáceo, generalmente conocido como coque, es producido en el catalizador simultáneamente a las reacciones del reformado. Este depósito bloquea la superficie activa produciendo un descenso en la actividad catalítica y algunas modificaciones en la selectividad. Esta deposición es acumulativa y es la causa de

que el catalizador se deba regenerar cada cierto tiempo, la regeneración es hecha por eliminación de coque a través de la oxidación con aire. La mayoría de las mejoras hechas en la reformación de naftas están encaminadas al desarrollo de catalizadores que produzcan menor cantidad de coque, permitiendo operaciones a bajas presiones y mayor selectividad.

A continuación se presenta la Tabla 5, la cual compara las reacciones principales en la reformación de naftas. En general, las altas temperaturas y las bajas presiones son las más deseables, sin embargo a estas mismas condiciones se favorecen las reacciones de hidrogenólisis y la desactivación del catalizador por la deposición de coque. Las reacciones más importantes son endotérmicas, es por ello que se produce un descenso de la temperatura a lo largo del lecho del catalizador y únicamente en el último reactor, cuando las reacciones más lentas ocurren, se neutraliza la endotermicidad con la exotermicidad de estas reacciones. El proceso es productor de hidrógeno a excepción de la hidrogenólisis y la desintegración. (Antos, y otros, 2004)

Tabla 5. Comparación termodinámica y cinética de las principales reacciones del Reformado de Naftas.⁹

Reacción	Rapidez de Reacción	Efecto térmico	Equilibrio termodinámico	Termodinámica		Rapidez		H ₂
				P	T	P	T	
Deshidrogenación de Naftas.	Muy rápida	Muy endotérmica	Sí	-	+	-	+	Prod.
Isomerización de parafinas	Rápida	Ligeramente exotérmica	Sí	Ninguna	-	+	+	
Deshidrociclación de parafinas	Lenta	Muy endotérmica	No	-	+	-	+	Prod.
Hidrogenólisis e Hidrogenación.	Muy lenta	Exotérmica	No	Ninguna	-	++	++	Cons.

(El símbolo "+" significa que al incrementar P o T produce un incremento en el equilibrio y/o la reacción, "++" produce un gran incremento y "-" produce una disminución).

⁹ Antos George, Aitani Abdullah, Parera José, *Catalytic Naphtha Reforming*, 1 ed., Marcel Dekker, NY, USA, 1995, página 73, "Table 9: Thermodynamic and Kinetic Comparison of the Main Naphtha Reforming Reactions".

Todas estas reacciones ocurren en serie o en paralelo, lo que produce un complejo esquema de reacción, algunos de los cuales se muestran más adelante. La Tabla 6 muestra de forma sencilla las reacciones principales que se tienen dependiendo del número de reactor.

Tabla 6. Orden de las reacciones principales en el Reformado de Naftas de acuerdo al reactor.

No. de reactor	Reacción.
1°	Deshidrogenación/Isomerización
2°y 3°	Deshidrogenación/Isomerización/ Hidrodesintegración y Deshidrociclación.
4°	Craqueo/ Deshidrociclación.

1.1.6. Modelos cinéticos

Desde un punto de vista práctico elegir las ecuaciones cinéticas correctas es de gran importancia para obtener un diseño y una simulación confiables. Sin embargo, un modelo detallado para el reformado de naftas resulta muy complejo, debido a que la nafta contiene muchos componentes, cada uno de los cuales participa en diferentes reacciones. Por esta razón, los componentes de la nafta son clasificados en grupos (en inglés: lumps) que tienen propiedades y comportamientos cinéticos similares. Varios modelos cinéticos para las reacciones en la reformación catalítica han sido reportados y revisados muchas veces.

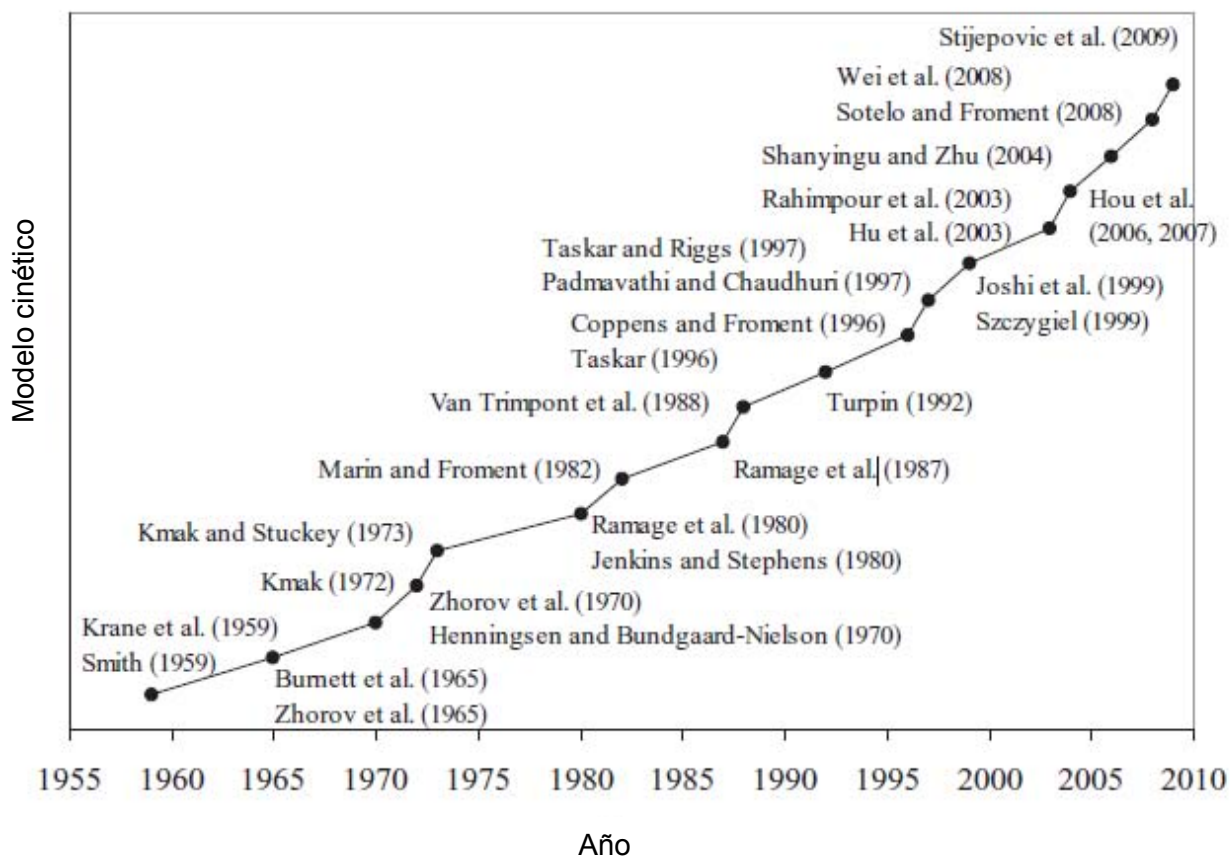
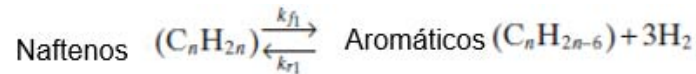


Figura 11. Evolución del modelo cinético para la reformación de naftas.¹⁰

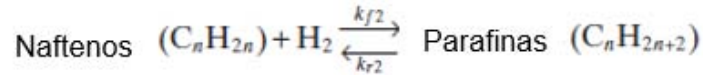
El modelo más antiguo fue propuesto por Smith (1959), donde la nafta de alimentación fue dividida en tres tipos de hidrocarburos: parafinas, naftenos y aromáticos. Cada una de las tres clases de hidrocarburos es representada por un solo compuesto que tiene las propiedades promedio de todo el grupo, el hidrógeno y los gases ligeros también se toman en cuenta. Por lo tanto este modelo cuenta con 5 pseudocomponentes: parafinas, naftenos, aromáticos, gases ligeros e hidrógeno. Sólo se consideran 4 reacciones:

¹⁰ Ancheyta Jorge, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, 2011, "Figure 4.3. Evolution of kinetic modeling for catalytic reforming".

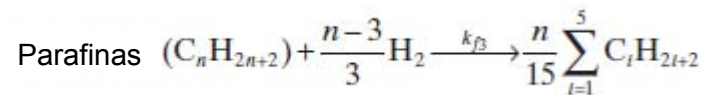
Deshidrogenación de naftenos a aromáticos:



Hidrogenación de naftenos a parafinas:



Hidrodesintegración de parafinas:



Hidrodesintegración de naftenos:

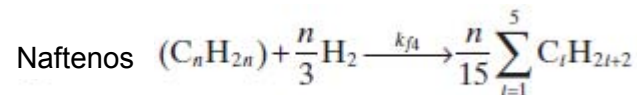


Tabla 7. Ecuaciones cinéticas del modelo de Smith (1959).¹¹

Reaction	Reaction Rate	Equilibrium Constant, K_P	Rate Constant for the Forward Reaction k_f
$N \xrightleftharpoons[k_{r1}]{k_{f1}} A + 3H_2$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f1}P_N - \frac{k_{r1}}{K_{P1}}P_A P_{H_2}^3$	$K_{P1} = \frac{k_{f1}}{k_{r1}} = \frac{P_A P_{H_2}^3}{P_N}$	$K_{P1} = e^{46.15-46.045/T}$ $k_{f1} = e^{23.21-34.750/T}$
$N + H_2 \xrightleftharpoons[k_{r2}]{k_{f2}} P$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f2}P_N P_{H_2} - \frac{k_{r2}}{K_{P2}}P_P$	$K_{P2} = \frac{k_{f2}}{k_{r2}} = \frac{P_P}{P_N P_{H_2}}$	$K_{P2} = e^{-7.12+8000/T}$ $k_{f2} = e^{35.98-59.600/T}$
$P + H_2 \xrightarrow{k_{f3}} (C_1 - C_5)$	$-\frac{dP}{d(1/SV)} = k_{f3} \frac{P_P}{P_T}$	—	$k_{f3} = e^{42.97-62.300/T}$
$N + H_2 \xrightarrow{k_{f4}} (C_1 - C_5)$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f4} \frac{P_N}{P_T}$	—	$k_{f4} = e^{42.97-62.300/T}$

^aUnits: K_{P1} atm³; K_{P2} atm⁻¹; k_{f1} mol/h·lb_{cat}·atm²; k_{f2} mol/h·lb_{cat}·atm²; k_{f3} mol/h·lb_{cat}; k_{f4} mol/h·lb_{cat}.

De acuerdo a la Tabla 7, el balance de materia queda como sigue:

¹¹ Ancheyta Jorge, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, 2011, "Table 4.3. Kinetic Equations of the Smith (1959) Model".

$$r_P = \frac{dP}{d(1/SV)} = -k_{f_2} p_N p_{H_2} + \frac{k_{f_2}}{K_{P_2}} p_P - k_{f_3} \frac{p_P}{P_T}$$

$$r_N = \frac{dN}{d(1/SV)} = -k_{f_1} p_N + \frac{k_{f_1}}{K_{P_1}} p_A p_{H_2}^3 - k_{f_2} p_N p_{H_2} + \frac{k_{f_2}}{K_{P_2}} p_P - k_{f_4} \frac{p_N}{P_T}$$

$$r_A = \frac{dA}{d(1/SV)} = k_{f_1} p_N - \frac{k_{f_1}}{K_{P_1}} p_A p_{H_2}^3$$

$$r_{C_1-C_5} = \frac{d(C_1-C_5)}{d(1/SV)} = k_{f_3} \frac{p_P}{P_T} + k_{f_4} \frac{p_N}{P_T}$$

Donde:

k_{f_i} = Constantes cinéticas para la reacción hacia el lado de los productos deseados.

k_{r_i} = Constantes cinéticas para la reacción hacia el lado de los reactivos.

T = Temperatura.

p_i = Presión parcial.

P_T = Presión total.

$1/SV$ = Inverso de la velocidad espacial.

P = Parafinas

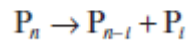
N = Naftenos

A = Aromáticos.

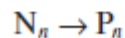
C_1-C_5 = Ligeros.

Krane propuso otro modelo más extenso (1959) para modelar las reacciones del reformado catalítico, el cual consiste en una red de reacción de 20 pseudocomponentes con hidrocarburos que van de 6 a 10 átomos de carbono y diferenciando entre parafinas, naftenos y aromáticos, lo que da como resultado 53 reacciones. El modelo propuesto por Krane se puede resumir como:

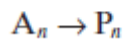
Parafinas:



Naftenos:



Aromáticos:



Todas las reacciones son representadas por una ecuación de seudoprimer orden con respecto a la concentración de hidrocarburo. Las constantes de rapidez se obtuvieron de experimentos con nafta.

Diversas modificaciones y aplicaciones a estos dos primeros trabajos se han reportado; por ejemplo, el modelo de Smith fue modificado por Viñas (1996) para incluir la discriminación entre la rapidez de reacción de la aromatización de naftenos de cinco y seis carbonos en el anillo, la diferenciación entre dos tipos de parafinas con diferentes reactividades. Bommannan (1989) estimó los valores de energía de activación para dos sets de datos de planta usando el modelo de Smith. Dorozhov (1971) hizo una distinción entre parafinas C₅-C₆ y parafinas C₇ para mejorar el modelo, esto complicó mucho el modelo y sólo aportó una ligera mejora. Moharir (1979) incorporó la función de desactivación para las funciones ácida y metálica del catalizador para optimizar la planta reformadora de naftas. Lee (1997), Lid y Skogestad (2008) modelaron el reformador con regeneración continua del catalizador usando el modelo de Smith con la finalidad de obtener las condiciones de operación

óptimas. Lid y Skogestad utilizaron 21 juegos de datos que recolectaron en una planta reformadora comercial durante dos años.

De igual forma, el modelo de Krane, fue modificado por Ancheyta (1994,2000, 2001, 2002) para considerar los efectos de la temperatura y presión en las constantes de rapidez en ecuaciones de tipo Arrhenius, extender la composición de nafta a parafinas, naftenos y aromáticos con 11 átomos de carbono e incluyó la reacción de isomerización de parafinas. El modelo modificado incluye un total de 71 reacciones. La Figura 12 muestra algunos ejemplos de esquemas de reacciones utilizados en el modelado del reformado de naftas.

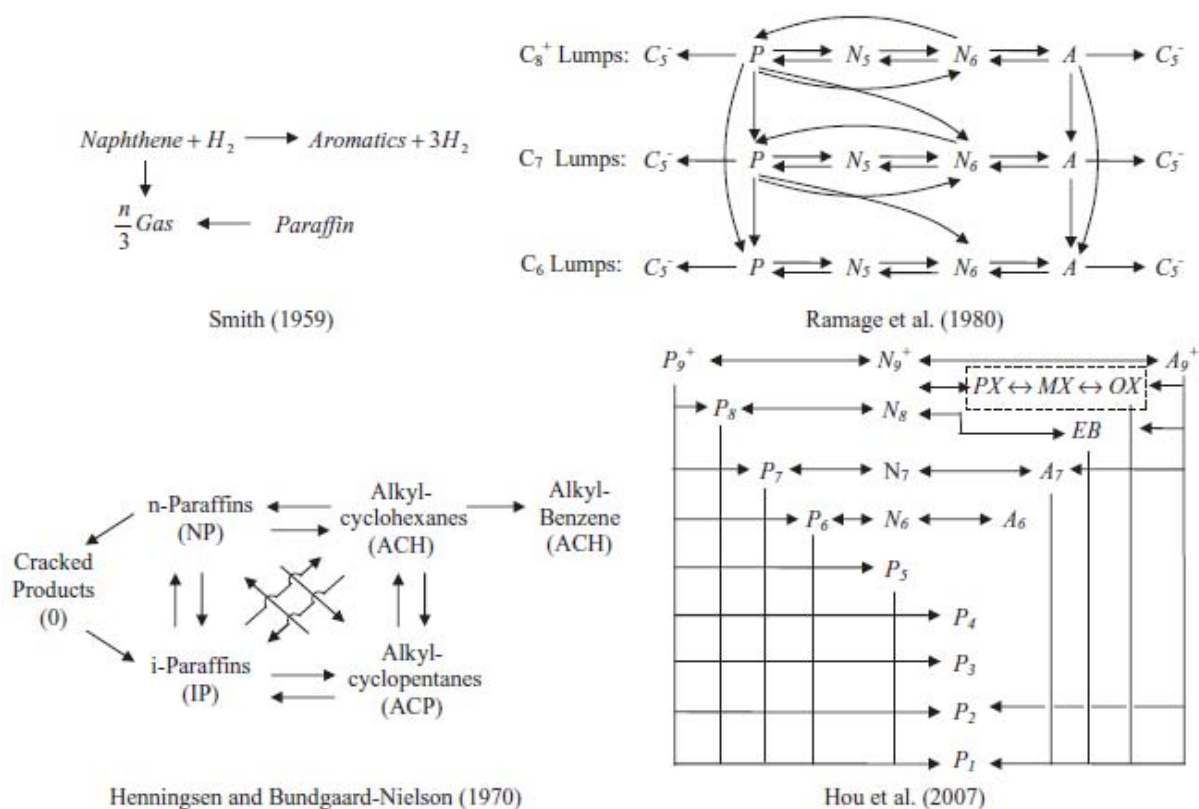


Figura 12. Ejemplos algunos esquemas de reacción usados para desarrollar modelos cinéticos del reformado.¹²

Al revisar todos los modelos se debe tomar una decisión entre qué modelo usar y la precisión que se necesita. La mayoría de la veces, el modelo necesita simular una

¹² Ancheyta Jorge, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, 2011, "Figure 4.4.Examples of some reaction schemes used to develop catalytic reforming kinetic models".

unidad comercial y anticipar el efecto en el rendimiento del producto y el efecto de todos los cambios en los parámetros del proceso. Si un modelo con sólo unos cuantos “lumps” se utiliza, la capacidad predictiva seguramente no será suficiente para representar la situación deseada. Pero si se utiliza un modelo muy detallado puede que sea muy complejo de implementar, no por la solución del modelo, que con las computadoras modernas se ha vuelto relativamente sencillo de resolver, sino por el costo de la información experimental que se requiere para determinar los parámetros del modelo. Por ello aún se utiliza los modelos cinéticos con “lumps” que resultan una aproximación suficientemente fidedignos para describir la relación entre las variables del proceso y la rapidez de las reacciones.

1.1.7. Desactivación por coque.

En reformación catalítica de nafta se llevan a cabo varias reacciones paralelas que llevan a la formación de depósitos carbonosos en la parte metálica y en el soporte del catalizador, lo que causa la desactivación del mismo. Existen tres tipos de depósitos que pueden ocurrir: 1) Una cantidad constante de carbón residual, 2) carbón formado instantáneamente durante la operación y que es reversible, 3) carbón adsorbido que se acumula durante la reacción después de varias horas y forma estructuras tipo grafito y es irreversible. La presencia del coque de diferente naturaleza, composición y estructuras influye significativamente en la actividad del catalizador y frecuentemente altera la selectividad y la vida del catalizador. Afortunadamente, la desactivación por coque es usualmente reversible y el coque en el catalizador puede ser removido mediante quemado controlado, por lo que la selectividad y la actividad pueden ser completamente o parcialmente restituidas. La formación de coque depende de la composición y morfología del catalizador, la composición de la nafta de alimentación (fracciones más pesadas producen más coque) y los parámetros de operación (aumentar la temperatura incrementa la cantidad de coque, así como disminuir el H_2/HC , la presión y el tiempo de contacto).

La Tabla 8 muestra algunos de los modelos de desactivación por coque que se han propuesto a lo largo de la historia. (Ancheyta, 2011)

Tabla 8. Algunos de los modelos de desactivación del catalizador en la reformación de naftas.¹³

Deactivation model	Researcher
$\%C = 4.99 \times 10^6 e^{-8955/T} P^{-0.94} WHSV^{-1.28} (H_2:naphtha)^{-1.33}$	Figoli et al.
$r_c(t) = \frac{dCK}{dt} = k_c \cdot \exp(-E_c/WAIT/R) \cdot A_T^a \cdot P_h^b \cdot (T_{FEEL}/T_0)^c \cdot v \cdot \exp(-a \cdot CK)$	Hu et al.
$\frac{da}{dt} = -K_d \exp\left(-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_d}\right)\right) a^7$	Rahimpour
$r_{coke} = A \cdot P_{H_2}^{-1} \cdot P_{feed}^{0.75} \cdot coke^{-1} \cdot \exp(-37,000/RT)$	Mieville
$\%C = k \cdot P^{-0.7}$	Barbier
$\%C = 12.67 - 0.248\overline{BP} + 0.001244\overline{BP}^2$	Figoli et al.
$C_C = k \cdot t^{1/n}$	Barbier
Carbon on catalyst, Wt% = 104.7 (H/HCMol ratio) ^{-1.68}	Bishara et al.
$dC/dt = (k_p p_p + k_A p_A) p_{H_2}^{n_1} C^{n_2} a_C$	Schroder et al.
$\%C = 7.71 P^{-0.96}$	Figoli et al.
$dC/dt = r_c^s \exp(-\alpha C)$	Vathi et al.
$C_{cat} = k_C \sqrt{\frac{r_c}{C_{FE}} \exp\left(\frac{-E_C}{RT_1}\right)}$	Hovd et al.
$Coke = g(Z_1, \dots, Z_n) (C/O)^n (WHSV)^{n-1} e^{\Delta E_C/RT_{sk}}$	Sadeghbeigi
$\%C = 0.30 P_p^{1.54} + 0.01 P_N^{1.86} + 0.85 P_A^{2.84} + 0.97 \times 10^{-16} \overline{BP}^{7.56}$	Figoli et al.
$r_a = \frac{da_a}{dt} = 5.0 \times 10^6 e^{-32,000/RT} a_a C_{ACP}^{0.5}$	Tailleur et al.
$r_m = \frac{da_m}{dt} = 1.2 \times 10^4 e^{-25,000/RT} \frac{a_m C_{ACP}^{0.5}}{1 + 0.000809 P_{H_2}}$	
$r_c(z_i, t_j) = \frac{dC}{dt} = \sum_{k=1}^J a_{jk} C(z_i, t_k)$	Pauw et al.
$C(z_i, t) = \frac{1}{\alpha_{D,C}} \ln \left[1 + \left(\frac{e^{\alpha_{D,C} C(z_i, 0)} - 1}{\tau} \right) t \right]$	
$-\frac{da}{dt} = \frac{k_D b_A C_A^2}{1 + b_A C_A + b_E C_E} \frac{a - a_C}{1 - a_C}$	Ostrovskii
$\frac{dC}{dw} = \frac{A e^{-E/RT} P_{ACP}}{u_i P_{H_2}^2} \exp(-\alpha C)$	Liu et al.

1.1.8. Configuración del reactor reformador.

El Reformado de Nafta es una de las principales unidades en la refinación del petróleo y debido a su importancia industrial se ha estudiado ampliamente el diseño y configuración de los reactores para mejorar el rendimiento de los productos deseados. Los principales esfuerzos se han concentrado en la mejora de la eficiencia y las condiciones de operación; estas mejoras principalmente incluyen el uso de membranas para remover el hidrógeno del medio de reacción (desplazamiento del equilibrio), reactores con menor caída de presión y el uso de un reactor acoplado para reducir costo capital y operacional. Varios tipos de configuración de reactores con diferentes ventajas y desventajas han sido propuestos. Estas configuraciones

¹³ Reza Rahimpour Mohammad, Mitra jafari, Davood Iranshahi, "Progress in catalytic naphtha reforming process: A review; Applied Energy", Elsevier, 2013, "Figure 3. Examples of some reactions networks presented for catalytic naphtha reforming reaction".

pueden ser clasificadas de acuerdo a la forma del reactor y la entrada del flujo de alimentación como sigue:

Reactor tubular de flujo axial

Consiste en un reactor tubular adiabático de lecho fijo, los cuales son la configuración de reactor más antigua. En el más sencillo de los casos consisten en un cilindro enchaquetado en el cual el catalizador está empacado en una pantalla atravesada en la dirección axial (Ver Figura 13). En estos reactores se llevan a cabo reacciones de tipo heterogéneas en la superficie del catalizador. El concepto de membrana puede ser aplicado para separar hidrógeno, lo que resulta en un mejor funcionamiento y más alto rendimiento. Este tipo de reactor presenta desventajas como son, una pobre transferencia de calor y un bajo factor de eficiencia de las partículas del catalizador (limitaciones de difusión debido a su tamaño). Usar un reactor de lecho fluidizado es una forma prometedora de superar la limitación del tamaño de partícula del reactor de lecho fijo, los beneficios de este concepto sobre los de lecho fijo es la ausencia de un gradiente de temperatura radial y axial debido a la excelente transferencia de calor de la fluidización.

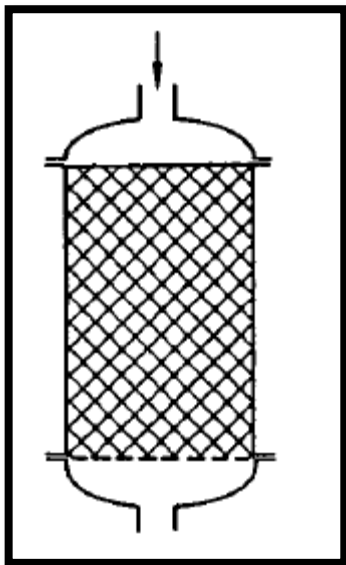


Figura 13. Diagrama esquemático de un reactor tubular empacado de flujo axial.

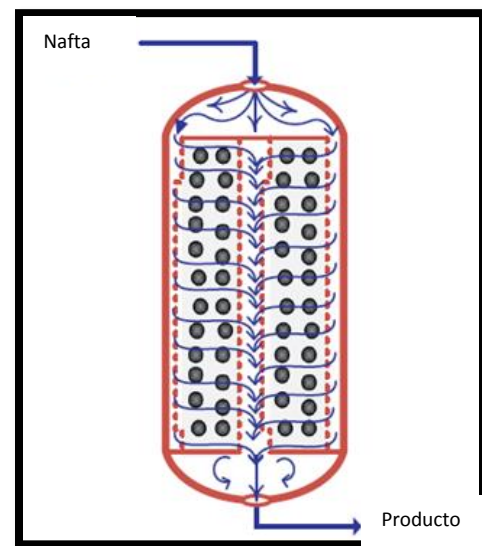


Figura 14. Diagrama esquemático de un reactor tubular empacado de flujo radial.

Reactor tubular de flujo radial

Han sido utilizados ampliamente para diferentes sistemas reaccionantes debido a sus diversas ventajas como bajas caídas de presión y un alto rendimiento. El patrón de flujo radial también se ha utilizado en reactores tubulares de lecho fijo, este reactor consiste en tres tubos concéntricos, la reacción tiene lugar en el anillo de en medio, el cual está empacado con el catalizador. El anillo exterior es llenado de la nafta de alimentación que se distribuye uniformemente sobre el lecho empacado, mientras que el anillo interno es usado como colector de los productos. Se debe tener en cuenta que el flujo en el anillo interno y externo es en la dirección axial pero el patrón de flujo en el lecho del catalizador es radial. La Figura 14 muestra una representación esquemática de este tipo de reactor.

Reactor esférico de flujo radial

Esta clase de reactor ha sido estudiado como una alternativa de los reactores tubulares convencionales, tiene numerosas ventajas respecto al reactor de lecho empacado como menor caída de presión, pellets de catalizador más chicas con un mayor factor de efectividad y requiere menor grosor de material de construcción. Esta configuración consiste en dos esferas concéntricas. El catalizador es cargado en el espacio entre estas esferas y el gas de alimentación entra al reactor y fluye desde afuera a través del lecho del catalizador a la esfera central. El reactor esférico de flujo radial ofrece una gran área transversal y reduce la distancia de viaje del fluido comparado con las columnas verticales (ver Figura 15).

Reactor esférico de flujo axial.

En el reactor esférico de flujo radial se pueden encontrar problemas de distribución de la alimentación, esto puede ser corregido con un reactor esférico de flujo axial. En este reactor el catalizador se coloca entre dos pantallas perforadas. La alimentación de nafta entra en la parte superior del reactor y fluye constantemente hacia el fondo del reactor. Dos pantallas son colocadas en la parte superior e inferior del reactor para sostener el catalizador y actuar como soporte mecánico (Figura 16).

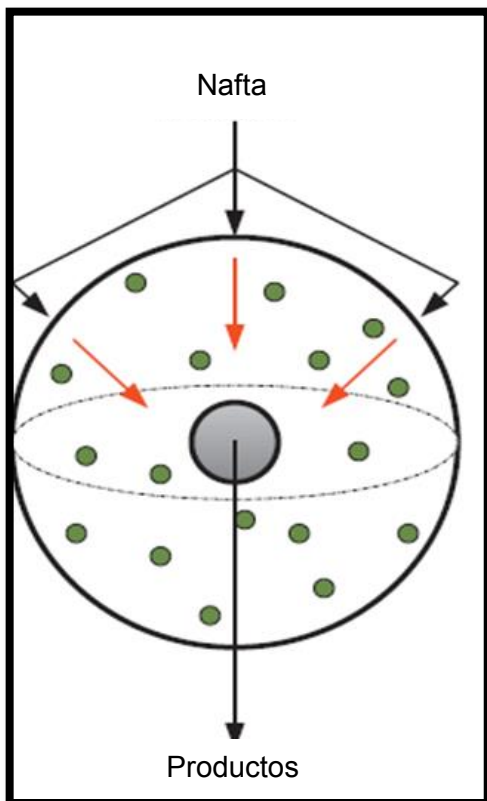


Figura 16. Diagrama esquemático de un reactor esférico con flujo radial.

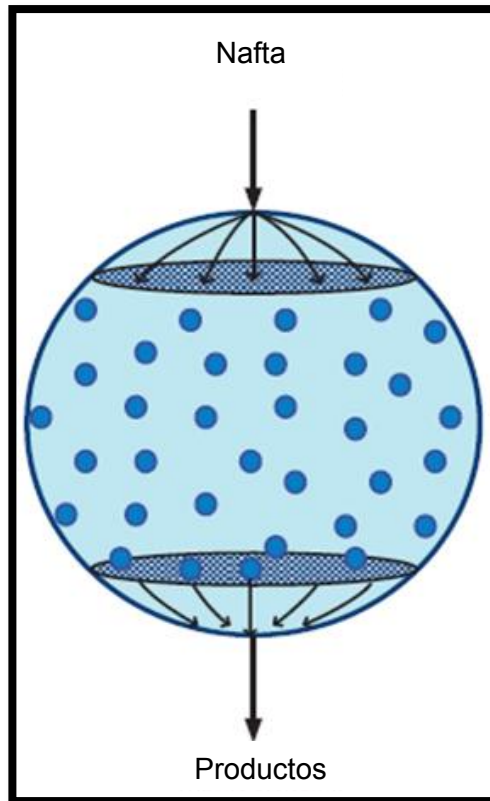


Figura 15. Diagrama esquemático de un reactor esférico con flujo axial.

1.1.9. Tipos de procesos de reformación catalítica.

Hay muchos procesos comerciales de reformado en el mundo, sin embargo las licencias de tecnología para los procesos semi-regenerativos y continuos son dominados por las empresas UOP y Axens. Mundialmente hay más de 700 instalaciones comerciales de unidades reformadoras con una capacidad total de 11 millones de barriles por día (ver Tabla 9). Las unidades reformadoras de naftas se clasifican de acuerdo al tipo de proceso de regeneración de catalizador que utilicen. En general se distinguen los siguientes:

Reformador catalítico semi-regenerativo (SRR). (60% en el mundo).

Este es el tipo de unidad de reformado catalítico más comúnmente usada, se caracteriza por ser operada durante largos periodos (6-24 meses) y la temperatura

del reactor se va aumentando, al tiempo que la desactivación del catalizador ocurre debido a la deposición de coque hasta llegar al final del ciclo, que es cuando el reactor se apaga. Hay muchos criterios para determinar el final del ciclo como puede ser la temperatura límite del reactor, algún grado de rendimiento de C5+, etc. Entre más grande es el ciclo se requiere de más cantidad de catalizador.

Los reformadores semi-regenerativos son generalmente construidos con de tres a cuatro reactores en serie. El cuarto reactor se añade generalmente para aumentar la severidad o el rendimiento mientras se mantiene el mismo tamaño de ciclo.

El RON que puede ser alcanzado en este proceso está usualmente en el rango de 85-100. El catalizador puede ser regenerado in situ al final de un ciclo de operación y puede ser regenerado de 5 a 10 veces antes de que su actividad caiga y deba ser remplazado por uno nuevo.

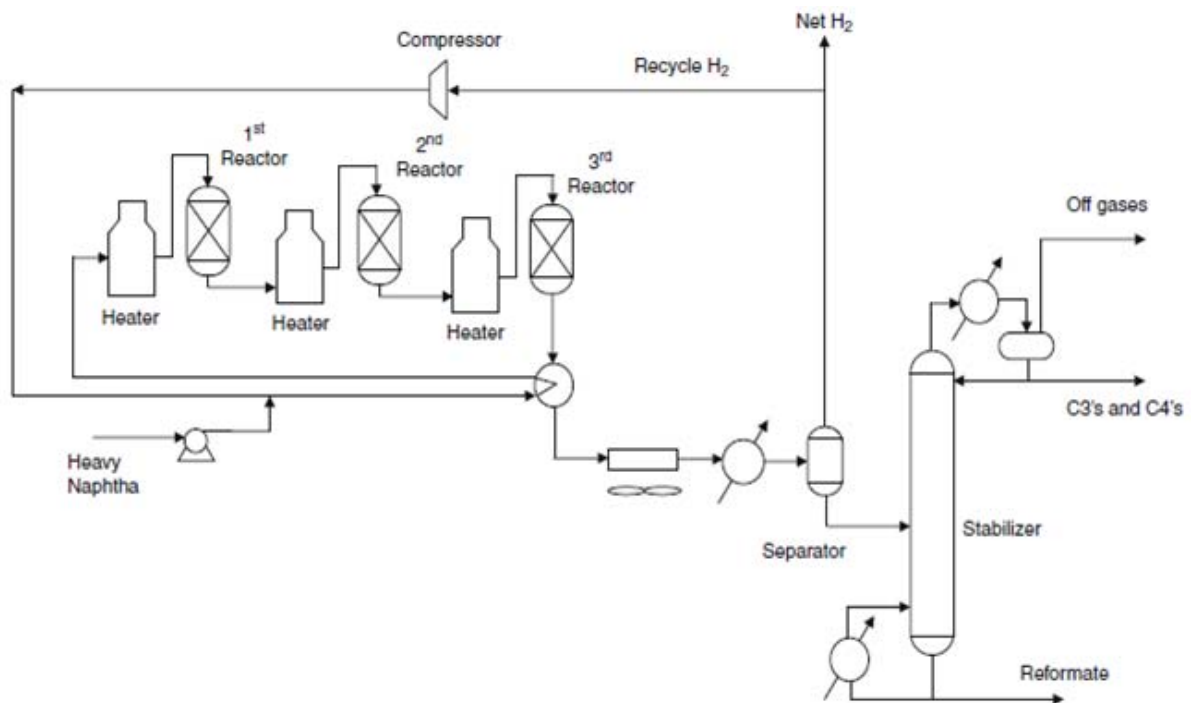


Figura 17. Diagrama del proceso de reformado tipo semi-regenerativo.¹⁴

¹⁴ Mohamed A. Fahim, Fundamentals of Petroleum Refining: "Figura 5.5, Semi-Regenerative (SR) fixed bed reforming process", Elsevier, Oxford, UK, 2010, página 103.

Reformador catalítico cíclico. (12% en el mundo).

El proceso cíclico usa típicamente cinco o seis reactores y se cuenta con un reactor adicional, el cual es utilizado cuando alguno de los reactores necesita regeneración, así no se tiene que parar la planta completamente. El proceso cíclico debe ser operado a bajas presiones y bajo H_2/HC .

Este proceso toma ventaja de las bajas presiones para obtener un alto rendimiento de C_5^+ e hidrógeno. La actividad del catalizador, conversión y pureza del hidrógeno varían mucho menos con el tiempo a comparación del proceso semi-regenerativo. La principal desventaja de este arreglo es que se deben tener altas precauciones de seguridad al hacer el cambio de reactor.

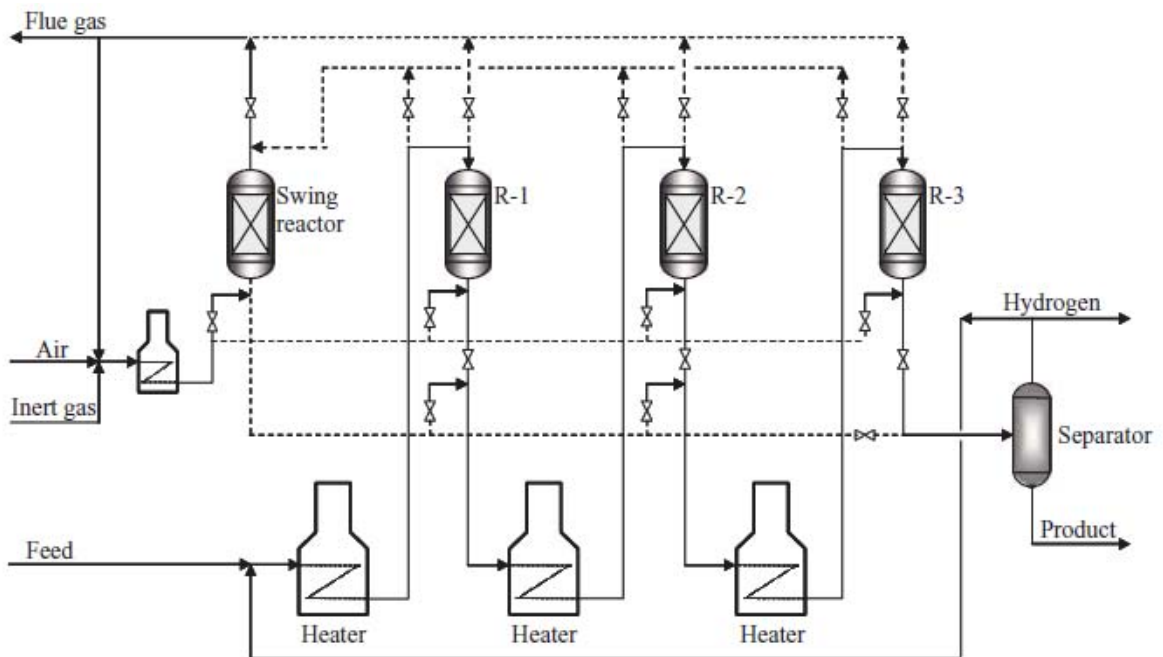


Figura 18. Diagrama del proceso de reformado del tipo cíclico.¹⁵

Reformador con regeneración continua del catalizador (CCR). (28% en el mundo).

Este tipo de tecnología es la más moderna y constituye un gran cambio con respecto al semi-regenerativo y cíclico. En esta unidad pequeñas cantidades del catalizador constantemente se separan de los reactores en operación, se regeneran en una unidad regeneradora y lo adiciona nuevamente a los reactores del proceso. El arreglo más común es tener un lecho móvil donde los reactores son apilados uno

¹⁵ Ancheyta Jorge, *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*, 2011, "Figure 4.1. Reaction section of the catalytic reforming processes".

encima de otro. Otro arreglo es parecido al del proceso semi-regenerativo donde los reactores se acomodan por separado y el catalizador se mueve del final de un reactor a la entrada del siguiente, el catalizador es extraído del último reactor, regenerado y devuelto al primero.

Las ventajas del CCR en comparación con los otros métodos son:

- ✓ Produce un reformado con mayor rendimiento aun trabajando con alimentaciones de baja calidad.
- ✓ Usa un catalizador con menor estabilidad pero con mayor selectividad y rendimiento.
- ✓ Alta pureza de hidrógeno.
- ✓ Requiere un menor ratio H_2/HC y una presión de operación menor con mayor rendimiento de hidrógeno. (Mohamed , 2010)

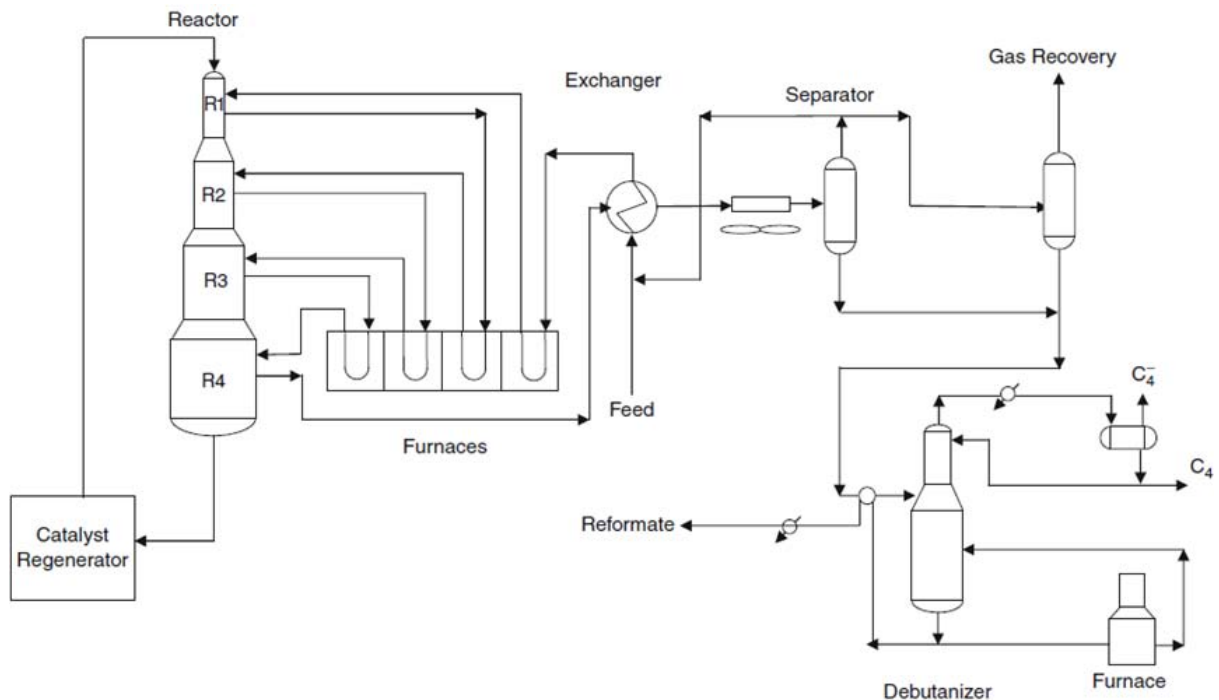


Figura 19. Diagrama del proceso de reformado tipo CCR.¹⁶

¹⁶ Mohamed A. Fahim, Fundamentals of Petroleum Refining, Figure 5.7: Continuous regenerative reformer, página 107.

Tabla 9. Distribución regional de la capacidad de la Reformación Catalítica por tipo de proceso.¹⁷

Región	Reformado Total (1000 b/d)	Porcentaje del total de reformado			
		Semi- regenerativo	CCR	Cíclico	Otros
Norte de América	4075	46.4	26.8	22.2	4.6
Oeste de Europa	2135	54.0	31.5	11.0	3.5
Asia-Pacífico	2000	42.4	44.8	1.6	11.2
Este de Europa	1430	86.4	11.0	1.1	1.5
Medio oriente	570	63.0	23.1	7.2	6.7
Sud América	400	80.4	9.3	0.6	3.5
África	390	81.9	0.0	1.8	16.3
Total	11000	56.8	26.9	11.1	5.2

Numerosas modificaciones del diseño y mejoras en el catalizador se han hecho recientemente y como ya se mencionó anteriormente UOP y Axens son los dos principales licenciadores y proveedores de catalizador para la reformación catalítica de naftas. Los procesos difieren en el tipo de operación, el tipo de catalizador utilizado y en el diseño ingenieril del proceso. En la Tabla 10 se muestran en resumen los procesos licenciados y sus características.

Tabla 10. Resumen de los Procesos de Reformado de Naftas.¹⁸

Nombre del proceso	Licenciador	Tipo de proceso y características principales.	Instalaciones
Platforming	UOP	Semi-regenerativo y continuo, regenerador CycleMax, sistema de recuperación de producto.	Más de 800 unidades con 8 millones de b/d

¹⁷ Antos George, Aitani Abdullah, Catalytic Naphta Reforming, 2 ed., Marcel Dekker, NY, USA, "Table 2: Regional Distribution of Catalytic Reforming Capacity by Process Type" página 478.

¹⁸ Antos George, Aitani Abdullah, Catalytic Naphta Reforming, 2 ed., Marcel Dekker, NY, USA, "Table 3: Summary of Naphtha Reforming Processes" páginas 479.

Octanizing;Aromizing	Axens	Semiregenerativo y continuo, aplicación del dualforming a los procesos de modernización y actualización en plantas.	Más de 100 unidades.
Houdriforming	Houdry Dv. Air Products	Semi-regenerativo, gasolinas y aromáticos con alto octanaje.	0.3 millones de b/d.
Magnaforming	Engelhard	Semi-regenerativo o semi-cíclico.	1.8 millones de b/d.
Powerforming	Exxon Mobil	Semi-regenerativo o cíclico.	1.4 millones de b/d.
Rheniforming	Chevron	Semi-regenerativo, baja presión de operación.	1 millón de b/d.
Ultraforming	Amoco	Semi-regenerativo o cíclico	0.5 millones de b/d.
Zeoforming	SEC Zeosit	Semi-regenerativo, catalizador a base de zeolitas.	Pocas unidades.

1.1.10. Variables de operación.

Las principales variables que influyen en el rendimiento de la unidad son: presión del reactor, temperatura del reactor, velocidad espacial y la relación molar H₂/HC.

Temperatura.

La temperatura de reacción es la variable más importante en el reformado catalítico, debido a que la calidad y rendimiento de los productos son altamente dependientes de ella. La temperatura media ponderada del lecho, WABT por sus siglas en inglés, y la temperatura media ponderada de la entrada, WAIT, son los dos principales parámetros para expresar la temperatura promedio del reactor. La diferencia entre ambas es que la primera representa la temperatura integrada a lo largo del lecho del catalizador y la segunda es calculada con la temperatura de entrada en cada reactor.

$$WAIT = \sum_{i=1}^N (T_i \times RXWT_i)$$

T_i = Temperatura de entrada al reactor i.

$RXWT_i$ = Peso del catalizador en el reactor i.

N = Número de reactores.

$$WABT = \sum_{i=1}^N (ABT_i \times RXWT_i)$$

ABT_i = Temperatura promedio del lecho en el reactor i.

Las temperaturas de entrada para todos los reactores son usualmente las mismas y están típicamente en un rango de 491 a 572 °C. La elección de la temperatura de entrada está basada en el tipo de reformado deseado.

Presión.

Las presiones bajas favorecen la producción de aromáticos y las reacciones de isomerización, así como la producción de hidrógeno, sin embargo acortan la vida del catalizador debido a que se incrementa la velocidad de depósito del coque sobre el catalizador. La presión promedio de los reactores lo que generalmente se entiende como *presión del reactor*. (Mohamed , 2010)

Velocidad espacial. (Walas, 1990)

Se define como el cociente del flujo a condiciones de 15°C y 1 atm entre el volumen del reactor o catalizador. Es de uso típico en las unidades de reformado catalítico, se emplea comúnmente para ajustar el índice de octano de un producto. Cuanto mayor sea la velocidad espacial, mayor es la temperatura necesaria para obtener un producto con un determinado índice de octano. Debido a que la cantidad de catalizador permanece constante, la velocidad espacial se puede modificar durante la operación incrementando o disminuyendo el flujo de entrada. Principalmente se utilizan dos tipos:

$$LHSV[h^{-1}] = \frac{\text{Flujo volumétrico de la alimentación líquida por hora } [\frac{m^3}{h}, \frac{ft^3}{h}, \text{etc}]}{\text{Volumen del reactor o catalizador} [m^3, f^3, \text{etc.}]}$$

$$WHSV[h^{-1}] = \frac{\text{Flujo másico de la alimentación por hora } [\frac{lb}{h}, \frac{kg}{h}, \text{etc}]}{\text{Masa del catalizador} [lb, kg, \text{etc.}]}$$

Relación H₂/HC.

Se expresa en base molar como moles de hidrógeno en el gas de reciclo por mol de alimentación de nafta. Un aumento en la proporción H₂/HC provoca un aumento en la presión parcial de hidrógeno y elimina precursores de coque de los sitios activos del metal, de igual forma esto influye negativamente en la aromatización e incrementa la hidrodeseintegración. (Mohamed , 2010)

Tabla 11. Condiciones de operación típicas en los procesos de reformado.¹⁹

Tipo de Proceso	Catalizador	P (bar)	H ₂ /HC (mol/mol)	Velocidad espacial (h ⁻¹)	RON
Semi-regenerativo, lecho fijo	Monometálico	>25	>25	1-2	90-92
	Bimetálico	12-20	4-6	2-2.5	81-98
Cíclico	Bimetálico	15-20	4	2	96-98
CCR, lecho móvil	Bimetálico	3-10	2	2-3	100-102

1.2. Etapas del Proceso CCR Platforming.

¹⁹ Fundamentals of Petroleum Refining. Pág. 108, "Table 5.2: Typical operating conditions of three reforming processes."

Sección de reacción.

El proceso usa 3 o cuatro reactores de flujo radial apilados uno encima del otro y el catalizador fluye verticalmente por gravedad mientras que la alimentación fluye radialmente a través del lecho del catalizador. El catalizador es continuamente extraído del último reactor y llevado a la sección de regeneración, el catalizador regenerado es regresado a los reactores de operación.

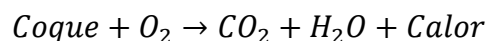
Sección de Calentamiento.

En las unidades UOP CCR Patforming se utilizan calentadores divididos en multiceldas debido a su baja caída de presión. Esta sección tiene la función de calentar el efluente de cada reactor, el cual se introduce en el siguiente, esto con la finalidad de mantener una conversión alta, debido a que las reacciones principales son altamente endotérmicas. (Alias, 2009)

Sección de Regeneración del Catalizador.

Consiste en un proceso de cuatro etapas donde se llevan a cabo las reacciones de regeneración deseadas. Las condiciones de operación para cada etapa están diseñadas para favorecer ciertas reacciones químicas. La meta es restaurar el catalizador a una condición que esté cercana a la del catalizador nuevo tanto como sea posible. Las etapas son las siguientes:

Quemado del coque: En este paso se quema el coque del catalizador llevándose a cabo una reacción de combustión.



Debido a que en esta reacción se incrementa la temperatura pudiendo dañar el catalizador, esto se controla regulando el flujo de oxígeno entre 0.5 y 1 mol%.

Oxicloración: El segundo paso ajusta el contenido de cloro y oxida y dispersa los metales en el catalizador. El Cloro es necesario en el catalizador para mantener la actividad necesaria para función ácida, sin embargo un contenido de cloro muy bajo o muy alto ocasionará efectos indeseables en la zona de reacción. Durante la

operación normal el contenido de cloro en el catalizador oxidado está entre 1.1 y 1.3 %peso.

Secado: En el tercer paso se seca el exceso de humedad del catalizador, esta humedad se crea del paso de quemado de coque. El secado ocurre cuando un gas caliente fluye a través del catalizador removiendo agua de la base del catalizador.

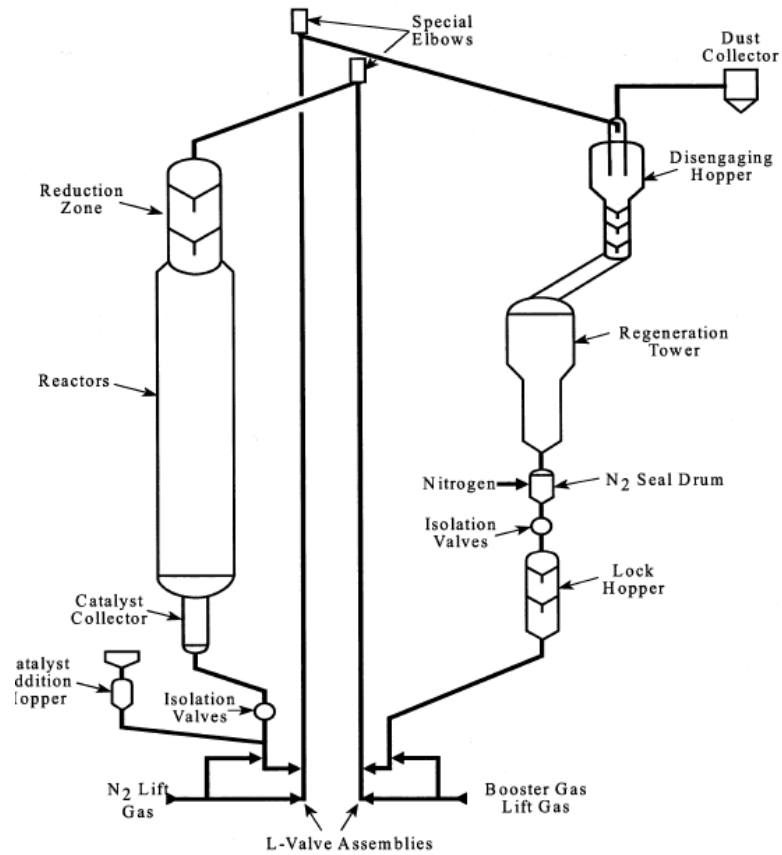
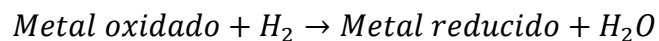


Figura 20. Esquema del sistema de regeneración del catalizador.

Reducción: El cuarto paso convierte los metales de un estado oxidado a uno reducido. Esto debe hacerse después del paso de oxiclорación para regresar los metales a su estado óptimo antes de regresar la pila de reactores. La reducción tiene lugar con hidrógeno por la siguiente reacción:



Entre más completa esté la reducción, el metal funcionará mejor dentro de los reactores.

Sección de recontacto y estabilización.

La zona de recontacto consiste en enfriar el efluente del reactor tanto como sea posible con agua de enfriamiento para minimizar la recirculación de C^{5+} a los reactores. Esto tiene la ventaja de incrementar la concentración de hidrógeno en la recirculación y de reducir la energía requerida de compresión.

Para los reformadores operando a muy bajas temperaturas es deseable tener un separador de dos etapas. El efluente del último reactor es enfriado y separado en vapor y líquido en un separador de baja presión. El vapor es comprimido, enfriado y enviado a un separador de alta presión, donde es combinado con el líquido bombeado del separador de baja presión. El gas de recirculación y el gas neto de H_2 son separados en el separador de alta presión y el gas de recirculación es retornado al proceso. El líquido de alta presión es bombeado hacia la torre de estabilización para remover los gases ligeros y los líquidos ligeros del reformado.

La torre de estabilización del reformado es usada para remover butano y materiales más ligeros del reformado. Esta torre opera típicamente a una presión de 11.36 a 16.52 bar. El condensado es usualmente un enfriador de aire con una temperatura de operación de 32.6 a 43.7 °C, dependiendo de la localización de la unidad. En la mayoría de los casos, el líquido condensado y los productos en el vapor son reprocesados a una planta de recuperación de gas. (Kaes, 2000)

2. Simulación

2.1. Método de simulación.

La simulación que se lleva a cabo es la de la unidad CCR Platforming de Minatilán, Veracruz. La herramienta utilizada es el simulador Aspen HYSYS V8.4.

Una simulación es la representación del funcionamiento de un sistema o proceso. A través de la simulación se implementa un modelo con variaciones ilimitadas, produciéndose escenarios muy complejos. Esto permite realizar un análisis y entender cómo los elementos individuales (variables y condiciones de operación, en este caso) interactúan y afectan al ambiente simulado. En la simulación de proceso los beneficios que se encuentran, son posibles escenarios de operación, la obtención de las mejores condiciones de operación y la optimización hacia alguna característica deseada, por ejemplo, mejor rendimiento de algún producto, aprovechamiento de energía, etc.; y los resultados obtenidos permite dar una primera aproximación de lo que será la planta ya construida y los costos de la misma. (Simulation Australasia)

Al utilizar un simulador como Aspen HYSYS para llevar a cabo la simulación no se debe perder de vista cuales son todos los pasos que hay de fondo y el método de cálculo que utiliza la herramienta ya que, si bien HYSYS facilita resultados más rápido y con menor posibilidad de errores que si se hiciera, por ejemplo, a mano o calculadora, es responsabilidad de cada usuario entender aunque sea de manera simple la forma en que se están calculando dichos resultados y no tomarlo como una caja negra donde entra y sale información. De igual forma comprender la forma en que funciona el simulador es de utilidad para poder hacer una mejor interpretación de los resultados obtenidos.

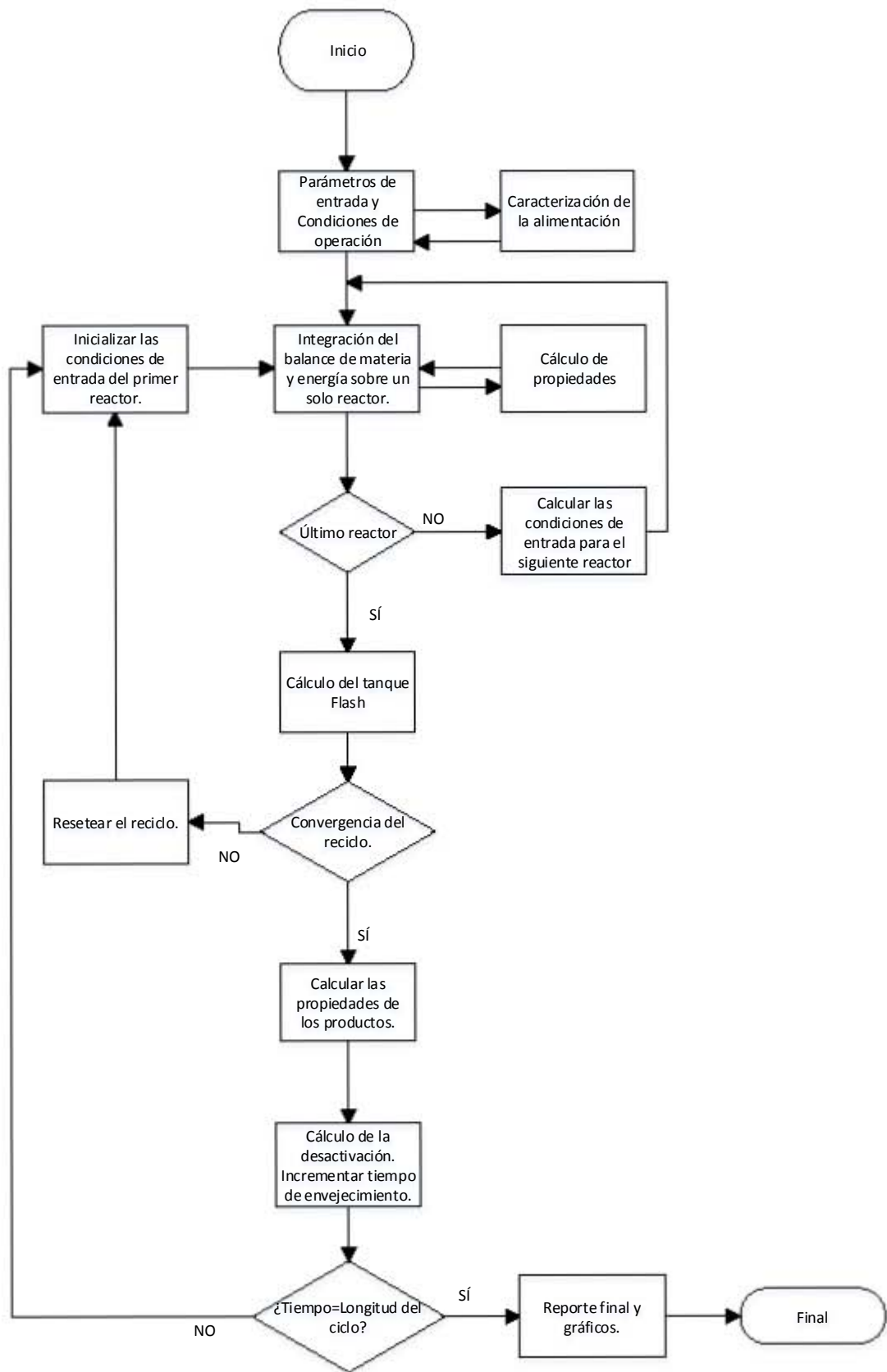


Figura 21. Diagrama de flujo para el reformador catalítico de naftas.²⁰

En la Figura 21 se muestra un diagrama de flujo propuesto para el cálculo del modelo. Básicamente consiste en empezar con establecer parámetros de entrada y condiciones de operación, así como realizar la caracterización de la alimentación. La composición de entrada de la alimentación es calculada por la composición de nafta de alimentación y una corriente de recirculación asumida. Después el balance de masa y energía son integrados en cada reactor y al final del último reactor, el efluente es separado (en el Tanque Flash) para calcular la composición del gas de reciclo y checar la convergencia.

La solución convergida representa la información del funcionamiento del reactor en un tiempo particular del tiempo total definido para el ciclo. Luego, se aumenta el tiempo, con lo que la desactivación aumenta y una nueva actividad del catalizador se predice. Todo el procedimiento se repite para calcular la nueva solución y la simulación continúa hasta que el tiempo sea igual al tiempo del ciclo establecido. (Taskar M., 1996)

2.2. Reformador Catalítico de Naftas en Aspen HYSYS. (Aspen HYSYS)

El modelo del reformador en Aspen HYSYS puede ser usado para simular un proceso tipo CCR o Semi-generativo como una sola unidad o como parte de una refinería.

²⁰ Taskar M., Unmesh. 1996. A Dissertation in Chemical Engineering. Texas : s.n., 1996.

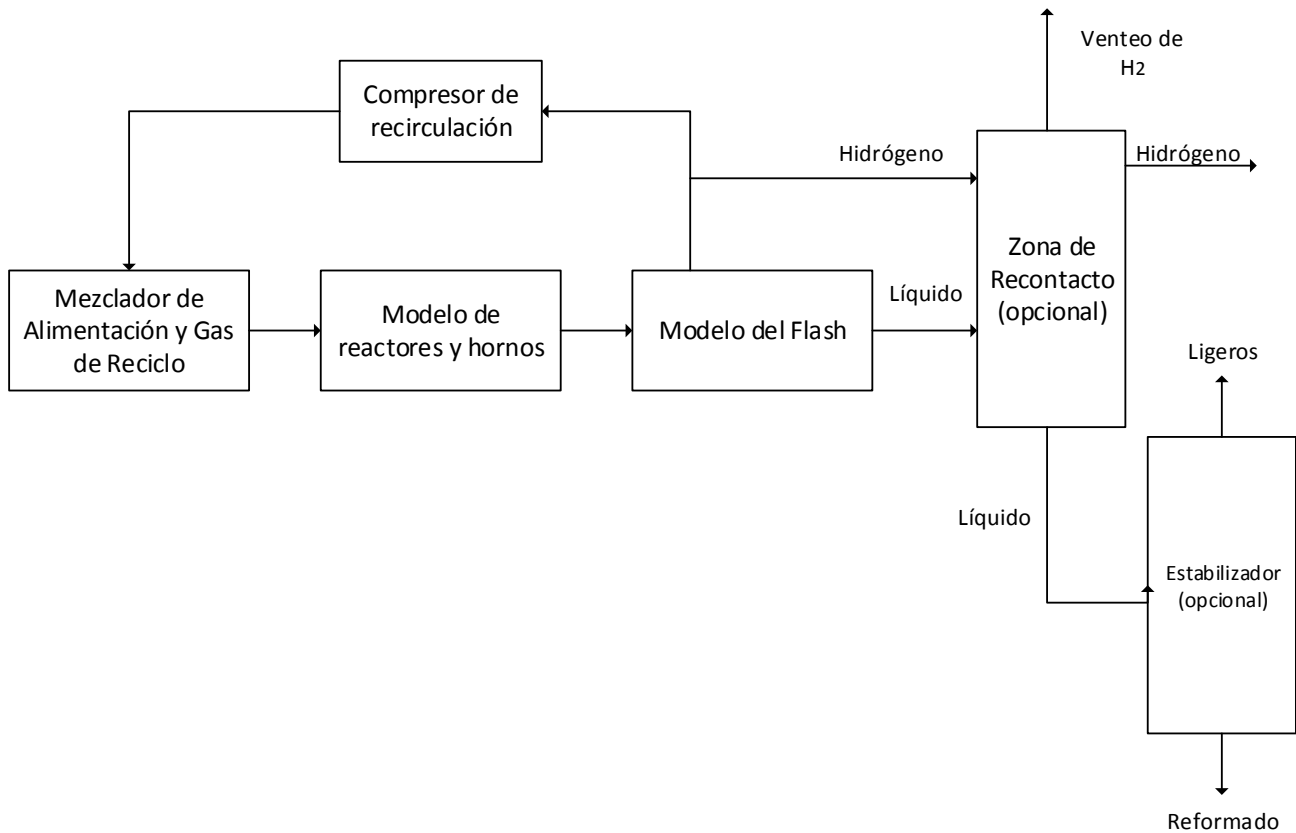


Figura 22. Diagrama de bloques para la unidad Reformador Catalítico de Naftas (Reformer) en Aspen HYSYS.

El Reformador Catalítico incluye el sistema de caracterización de la alimentación, la zona de reacción, estabilizador y mapeador del producto. La zona de reacción incluye los reactores, calentadores, compresor, separador y zona de recontacto. En la Figura 22 se muestra un diagrama de bloques del proceso en Aspen HYSYS.

2.2.1. Alimentación.

Lista de componentes.

En el simulador Aspen Hysys V8.4, se encuentra una lista predeterminada de componentes que se utilizan típicamente en una Reformadora de Naftas CCR, la cual incluye componentes hipotéticos y puros. Esta lista se agrega en la opción de *Component List*, dando en la opción *Import* y buscando el archivo "CatReflsom.cml".

Tabla 12. Componentes contenidos en CatReflsom.cml

Compuesto	Tipo de compuesto	Compuesto	Tipo de compuesto
H2	Componente puro	A7	Componente puro
P1	Componente puro	6N7	Componente puro
P2	Componente puro	MBP8	Componente hipotético
OL2	Componente puro	SBP8	Componente hipotético
P3	Componente puro	O8	Componente hipotético
O3	Componente puro	NP8	Componente puro
IP4	Componente puro	5N8	Componente hipotético
NP4	Componente puro	ETHYLBEN	Componente puro
P4	Componente hipotético	O-XYLENE	Componente puro
O4	Componente puro	M-XYLENE	Componente puro
IP5	Componente puro	P-XYLENE	Componente puro
NP5	Componente puro	A8	Componente hipotético
P5	Componente hipotético	6N8	Componente hipotético
O5	Componente hipotético	IP9	Componente hipotético
5N5	Componente puro	NP9	Componente puro
22DMC4	Componente puro	5N9	Componente hipotético
23DMC4	Componente puro	A9	Componente hipotético
MBP6	Componente hipotético	6N9	Componente hipotético
2MC5	Componente puro	IP10	Componente hipotético
3MC5	Componente puro	NP10	Componente puro
SBP6	Componente hipotético	5N10	Componente hipotético
NP6	Componente puro	A10	Componente hipotético
O6	Componente hipotético	6N10	Componente hipotético
5N6	Componente puro	IP11	Componente hipotético
A6	Componente puro	NP11	Componente puro
6N6	Componente puro	5N11	Componente hipotético
22DMC5	Componente puro	A11	Componente hipotético
23DMC5	Componente puro	6N11	Componente hipotético
24DMC5	Componente puro	P12	Componente hipotético
MBP7	Componente hipotético	N12	Componente hipotético
2MC6	Componente puro	A12	Componente hipotético

3MC6	Componente puro	P13	Componente hipotético
3EC5	Componente puro	N13	Componente hipotético
SBP7	Componente hipotético	A13	Componente hipotético
NP7	Componente puro	P14	Componente hipotético
O7	Componente hipotético	N14	Componente hipotético
DMCP	Componente puro	A14	Componente hipotético
ECP	Componente puro	Coke	Componente hipotético
5N7	Componente hipotético	H2O	Componente puro

Donde los prefijos identifican el tipo de componente y los sufijos el número de carbono, los prefijos son los siguientes:

- P: Parafinas (sin distinción entre el tipo de isómero)
- O: Olefinas
- 5N: Anillo Nafténico de 5 carbonos
- MBP: Parafina multiramificada
- SBP: Parafina de una sola ramificación
- NP: Normal-Parafina
- 6N: Anillo Nafténico de 6 carbonos
- IP: Isoparafina (sin distinción del número de ramificaciones)
- A: Aromático
- N: Nafteno (sin distinción del número de carbonos en el anillo)

Después de la reacción componentes P4, P5 son divididos en sus correspondientes normal parafinas e isoparafinas y el A8 en o-xileno, m-xileno y p-xileno.

Paquete termodinámico.

Al elegir la lista de componentes "CatReflsom.cml" se tiene asociado inmediatamente el paquete termodinámico REFSRK.

Caracterización.

Las relaciones mostradas en la Tabla 13 junto a los datos PONA y de destilación de la corriente de entrada son usadas para calcular las composiciones de los componentes.

Tabla 13. Relaciones de los componentes de la alimentación solicitados.

nP5/Total C5	N7 N5/[N5+N6]
Normal P5/Total P5	Normal P8/ Total P8
MB P6/ Total P6	MB P8/Total P8
MCP/[MPC+CH]	N8 N5/[N5+N6]
Normal P7/Total P7	iP9/Total P9
MB P7/Total P7	N9 N5/[N5+N6]
iP5/Total C5	iP10/Total P10
N10 N5/[N5+N6]	N11 N5/[N5+N6]
iP11/Total P11	

Otras opciones para calcular la composición de la alimentación son: composición basada en el rango de ebullición de un ensayo, basada en las propiedades de bulbo y basada en la especificación de “lumps” cinéticos.

2.2.2. Reacciones

En cuanto a las reacciones que se llevan a cabo en este modelo se pueden distinguir nueve tipos:

Tabla 14. Tipos de reacción en la unidad Reformer.

Tipo de reacción	Ejemplo
Isomerización	NP6↔SBP6
Anillo Cerrado/Abierto	NP6↔5N6
Expansión de anillo	5N6↔6N6
Deshidrogenación	6N6↔A6+3H2
Hidrogenólisis	6N7+H2→6N6+P1
Hidrodesintegración	P5+H2→P2+P3

Hidrodeshalquilación	$A7+H2 \rightarrow A6+P1$
Polimerización	$A7+P5 \rightarrow A12+H2$
Condensación	

A continuación se muestra el camino de reacciones que siguen los compuestos que van de C6 hasta C8.

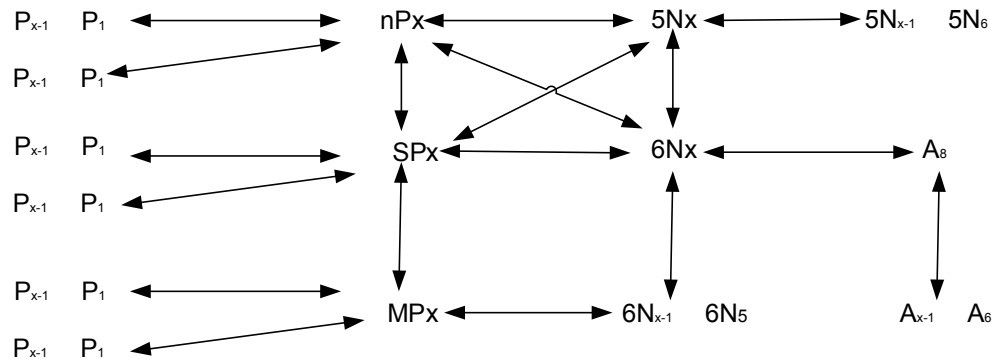


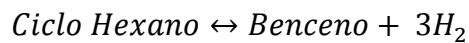
Figura 23. Red de reacciones en el Reformador de Naftas Aspen HYSYS para compuesto C6 a C8.

Donde x es el número de carbonos de 6 hasta 8.

Conforme aumenta el número de carbonos después de C8 la complejidad de los caminos de reacción disminuye.

2.2.3. Expresiones de la cinética de reacción

Las expresiones para la cinética de la reacción para la unidad Reformadora son del tipo ley de potencia y son basadas en concentraciones, por ejemplo, para la deshidrogenación:



$$\text{Rapidez} = \text{Actividad} \times kf \times ([6N6] - [A6] \times \frac{[H2]^3}{K_{eq}}) \times PF^x$$

Donde:

- ✓ Actividad: Actividad del producto o del catalizador, la actividad del metal y la actividad específica de dishidrogenación.
- ✓ Kf: factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius.

- ✓ [6N6], [A6], [H2]: Concentraciones.
- ✓ Keq: Factor de equilibrio de reacción de la ecuación de Arrhenius.
- ✓ PF^x : Factor de presión, predeterminado $x=0.02$ para la deshidrogenación.

2.2.4. Modelo de producción de coque.

La producción de coque en el reformador es modelado como la reacción de parafinas, naftenos con anillo de C5 y aromáticos a coque y utilizando reacciones de primer orden. Cada reactor tiene una actividad de producción de coque y también hay una actividad por todos los reactores. La forma general de las rapidezces de reacción es:

$$k_P = A_S \times A_{RXI} \times F_{Pi} \times e^{\frac{-E_P}{R \times T}}$$

$$k_N = A_S \times A_{RXI} \times F_{Ni} \times e^{\frac{-E_N}{R \times T}}$$

$$k_A = A_S \times A_{RXI} \times F_{Ai} \times e^{\frac{-E_A}{R \times T}}$$

Donde:

k_P = Factor de rapidez de parafinas, número de carbono i a coque.

k_N = Factor de rapidez de los naftenos con anillos de 5, número de carbono i a coque.

k_A = Factor de rapidez de los aromáticos, número de carbono i a coque.

A_S = Actividad de coque del sistema de reactores.

A_{RXI} = Actividad del coque para cada reactor.

F_{Ni}, F_{Pi}, F_{Ai} = Factores de frecuencia para los naftenos con anillos de 5 carbonos, parafinas y aromáticos, número de carbono i.

E_N, E_P, E_A = Energías de activación de naftenos con anillos de 5 carbonos, parafinas y aromáticos.

Luego se utilizan en la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = (k_P[TotalP] + k_N[Total5N] + k_A[TotalA] \times PF \times H2HCF)$$

Donde:

$$\frac{dC}{dt} = \text{coque/tiempo}$$

[TotalP] =Concentración total de parafinas.

[Total5N] =Concentración total de naftenos con anillo de cinco carbonos.

[TotalA =Concentración total de aromáticos.

PF=Factor para ajustar los cambios de presión.

H2HCF=Factor para ajustar los cambios en la relación H2/HC.

Cada alimentación tiene asociada un multiplicador de producción de coque. Los valores predeterminados son 1.0.

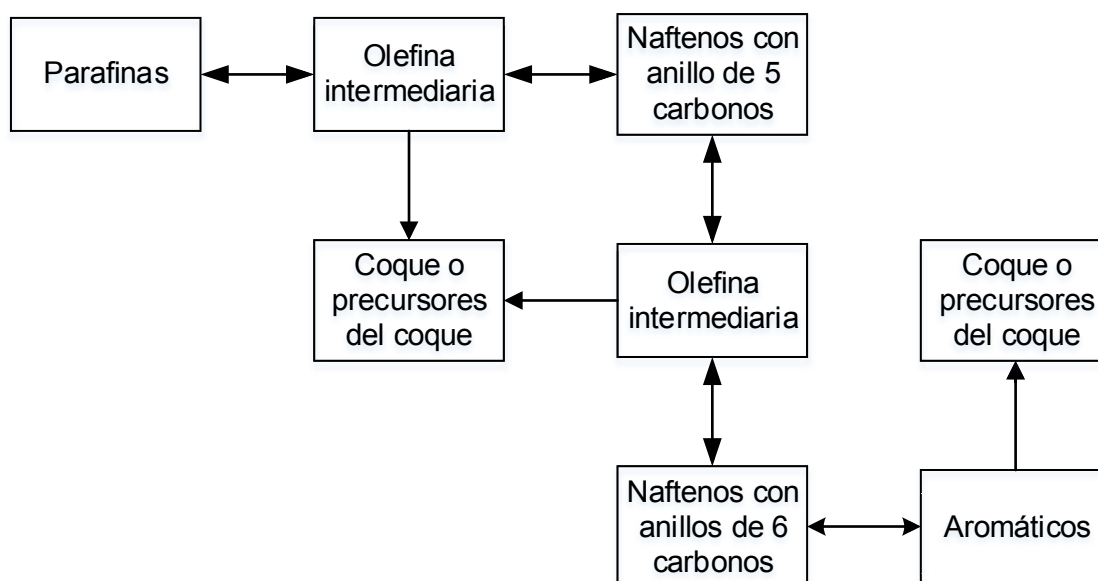


Figura 24. Esquema del mecanismo de producción de coque.

2.3. Características deseadas del producto.

Corriente de Reformado:

RON: 102

C5+ %peso esperado: 88.2000

C4- máximo: 1% mol

Corriente de LPG:

C5+ máximo: 1% mol

Corriente de Hidrógeno a L.B.:

Pureza de hidrógeno mínima: 90% mol

2.4. Selección de equipos e Introducción de valores.

A continuación se presenta cómo se llevó a cabo la simulación en el programa, el cual es bastante amigable e interactivo con el usuario, se muestra la secuencia de colocación de equipos y asignación de valores a cada uno de ellos.

La sección de reacción y separación del efluente del último reactor (Tanque Flash) se llevó a cabo utilizando la unidad Reformadora (*Reformer*) de la lista de equipos y la parte de estabilización se simuló por separado utilizando equipos de acuerdo a como se indica en el DFP de la ingeniería básica de la planta de Minatitlán, las condiciones de operación y composición de la alimentación fueron tomadas de la misma.

2.4.1. Composición de la Alimentación.

En primer lugar se creó una corriente de materia (*Material Stream*) de la manera convencional, asignando los valores de composición mostrados en la Tabla 15. En este caso se nombró a la corriente como *101 CASE A* (Figura 25). Las condiciones de presión y temperatura son con las que se entrega la corriente en límite de baterías. De igual forma se puede obtener las curvas de caracterización de la alimentación a partir en un ensayo de la corriente como se muestra en las Figuras 26 y 27.

Tabla 15. Composición de la corriente de alimentación expresada en flujo molar y fracción mol.

Componente	kmol/h	Fracción mol
H2	0.0000	0.0000
P1	0.0000	0.0000
P2	0.0000	0.0000
OL2	0.0000	0.0000
P3	0.0000	0.0000
O3	0.0000	0.0000
IP4	0.0000	0.0000
NP4	0.0000	0.0000
P4	0.0000	0.0000
O4	0.0000	0.0000
IP5	0.8542	0.0006
NP5	3.3103	0.0025
P5	0.0000	0.0000
O5	0.0000	0.0000
5N5	0.7526	0.0006
22DMC4	1.5463	0.0012

23DMC4	5.5234	0.0042
MBP6	0.0000	0.0000
2MC5	37.3538	0.0281
3MC5	34.0272	0.0256
SBP6	0.0000	0.0000
NP6	100.5800	0.0758
O6	0.0000	0.0000
5N6	23.8481	0.0180
A6	17.4903	0.0132
6N6	15.5628	0.0117
22DMC5	1.5802	0.0012
23DMC5	9.7612	0.0074
24DMC5	3.1333	0.0024
MBP7	2.4173	0.0018
2MC6	26.8653	0.0202
3MC6	32.8951	0.0248
3EC5	3.2629	0.0025
SBP7	0.0000	0.0000
NP7	122.7196	0.0925
O7	0.0000	0.0000
DMCP	7.1533	0.0054
ECP	14.2455	0.0107
5N7	0.0000	0.0000
A7	56.2800	0.0424
6N7	45.7890	0.0345
MBP8	54.2270	0.0409
SBP8	21.6908	0.0163
O8	0.0000	0.0000
NP8	114.8119	0.0865
5N8	34.1767	0.0258
ETHYLBEN	10.7305	0.0081
O-XYLENE	12.7760	0.0096
M-XYLENE	29.4870	0.0222
P-XYLENE	10.7305	0.0081
A8	0.0000	0.0000
6N8	34.5701	0.0260
IP9	82.0234	0.0618
NP9	73.8659	0.0557
5N9	28.6542	0.0216
A9	50.4124	0.0380
6N9	27.2235	0.0205
IP10	43.9984	0.0332
NP10	43.9984	0.0332
5N10	0.0000	0.0000
A10	21.9029	0.0165
6N10	33.2917	0.0251
IP11	0.0000	0.0000
NP11	17.5848	0.0132

5N11	7.2000	0.0054
A11	6.8762	0.0052
6N11	0.0000	0.0000
P12	0.0000	0.0000
N12	0.0000	0.0000
A12	0.0000	0.0000
P13	0.0000	0.0000
N13	0.0000	0.0000
A13	0.0000	0.0000
P14	0.0000	0.0000
N14	0.0000	0.0000
A14	0.0000	0.0000
Coke	0.0000	0.0000
H2O	0.0163	0.0000

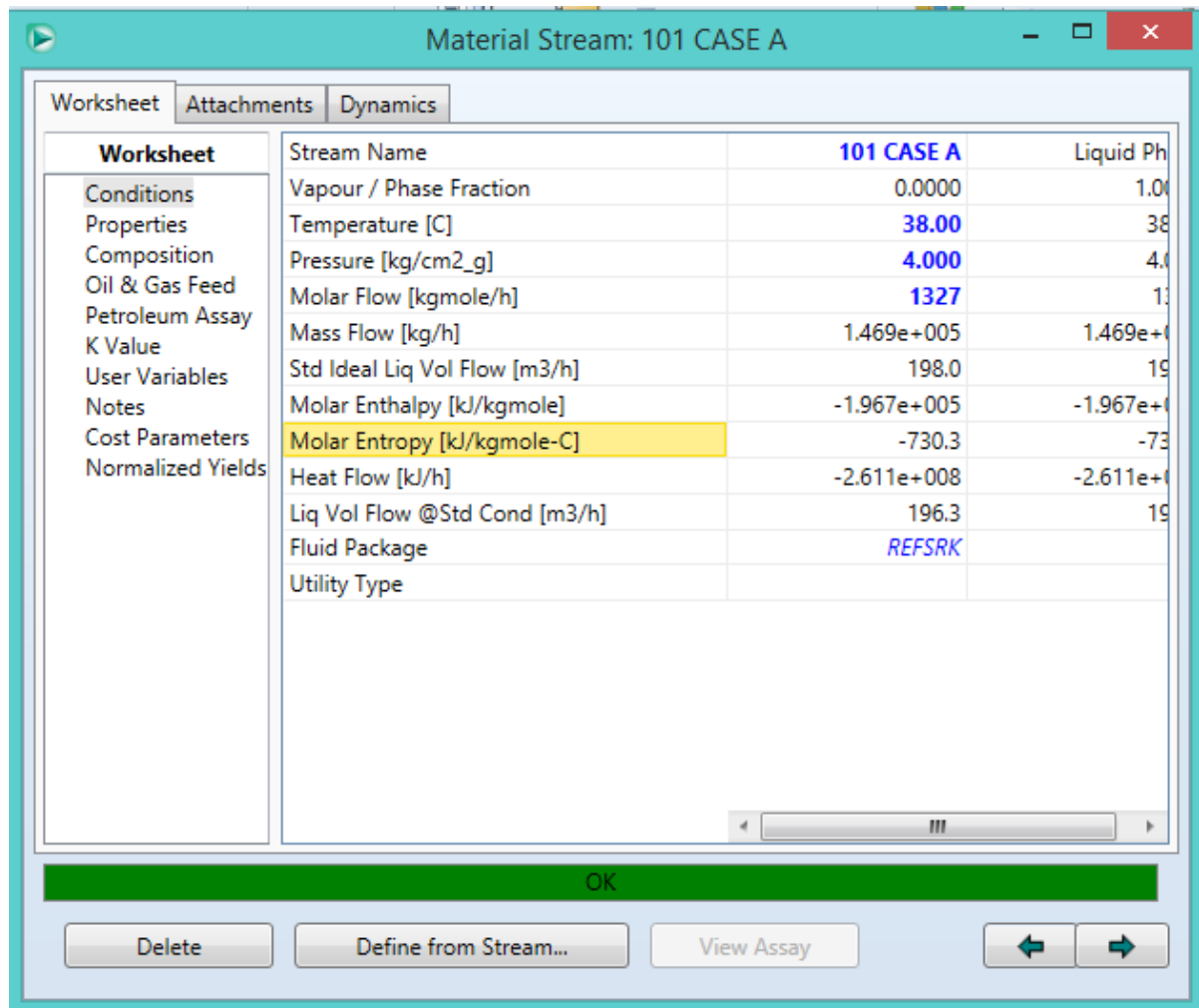


Figura 25. Creación de la corriente de alimentación 101 CASE A.

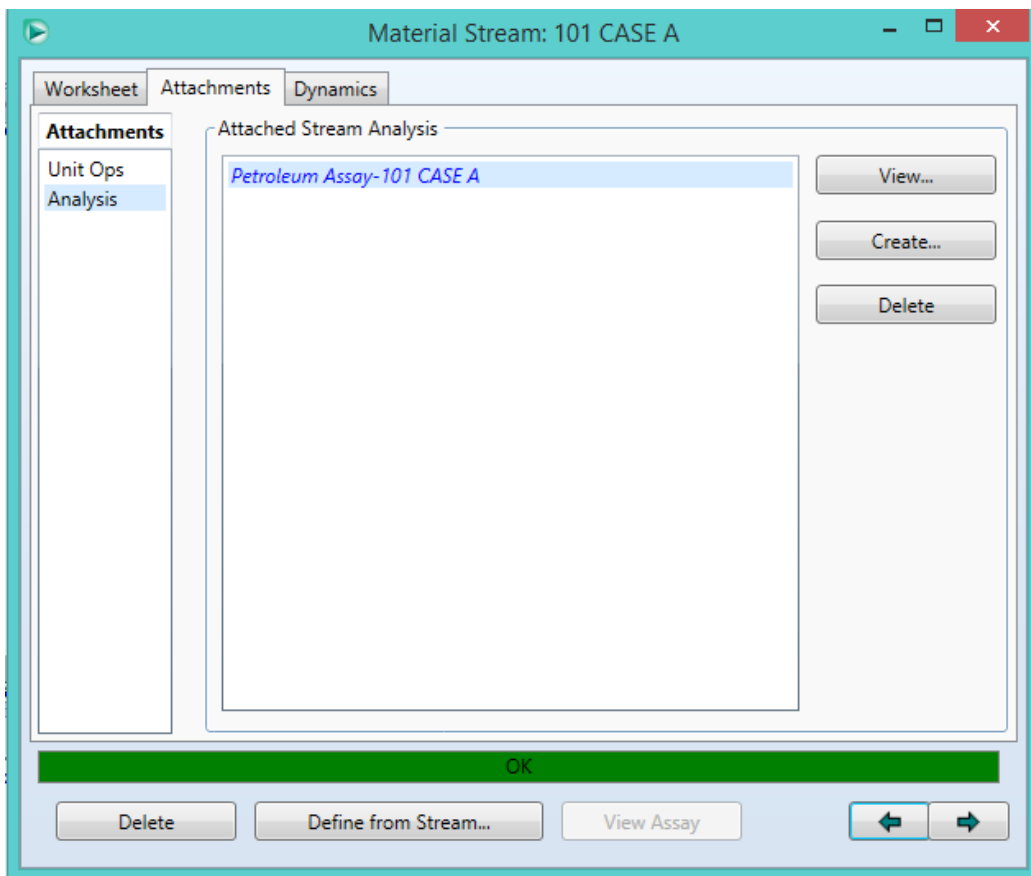


Figura 26. Creación de un ensayo a partir de la composición de la corriente.

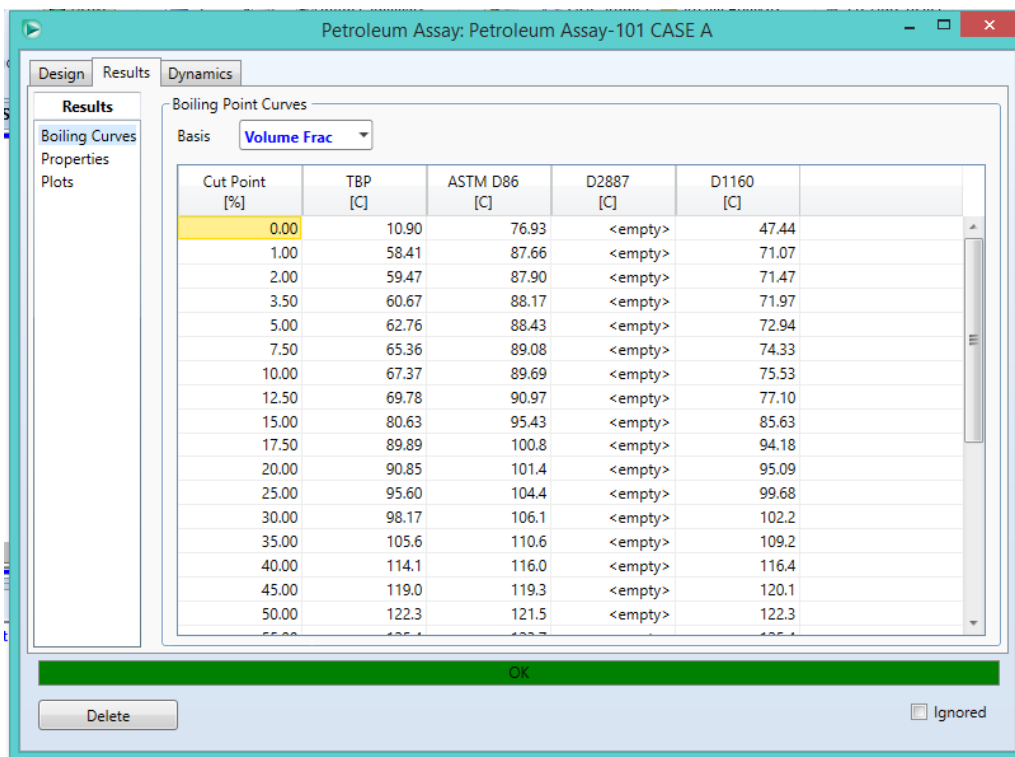
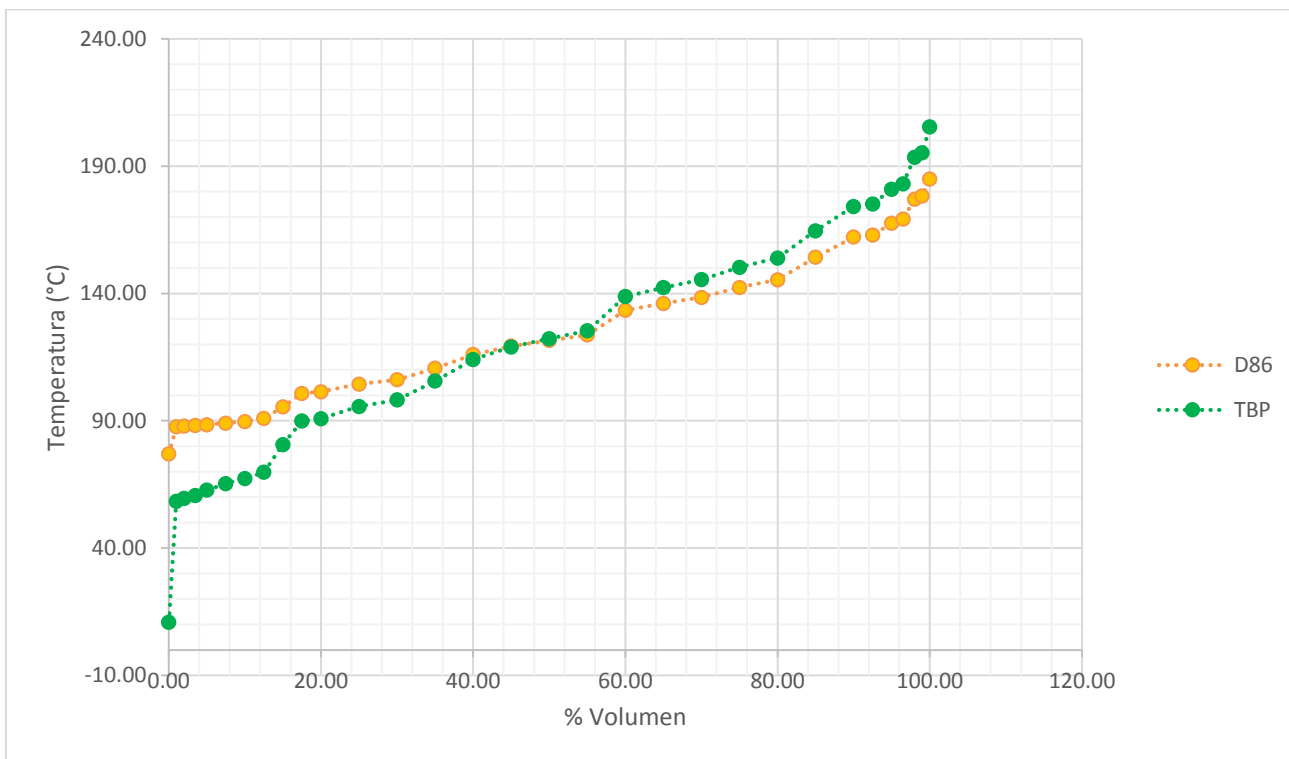


Figura 27. Curvas de destilación.

Gráfico 1. Caracterización de la corriente de entrada arrojada por Aspen HYSYS. Curvas TBP y ASTM D86.



2.4.2. Zona de reacción.

Se agregó la unidad a la interfaz del simulador (*Flowsheet*) y se seleccionó la opción Configurar una Nueva Unidad Reformadora (*Configure a New Reformer Unit*), después aparece un menú de 3 ventanas; en la primera se seleccionó el tipo de unidad como Regeneración Continua (*Continuous Regeneration*), 4 Lechos (*Beds*), ya que la refinería de Minatitlán consta de cuatro reactores, no se incluyó la Torre de estabilización ni de Recontacto de Hidrógeno, pues esto se simuló por separado para tener un mejor control sobre las diferentes propiedades, Figura 28.

En la segunda ventana pide datos de la longitud del reactor y la carga de catalizador, datos que se obtuvieron de los proporcionados por la ingeniería básica, esto se puede observar en la Figura 29.

En la última ventana, Figura 30, se escoge el tipo de ambiente en el que se quiere trabajar, de calibración o el de simulación. Se eligió el de simulación, ya que para datos de calibración se eligió los predeterminados como primera aproximación, se

puede volver más tarde la sección de calibración en el momento que se requiera o modificar algunos de estos factores de calibración desde el ambiente de simulación.

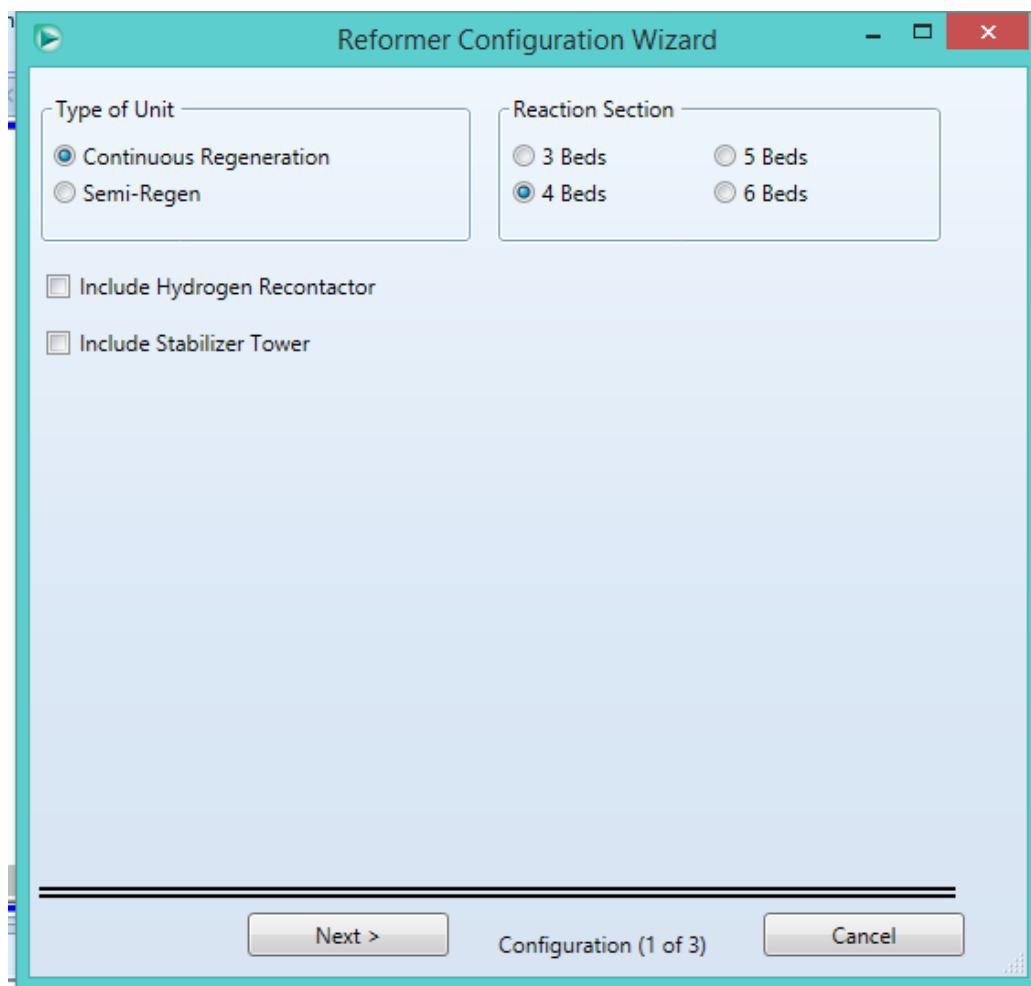


Figura 28. Primera ventana para la configuración del Reformador.

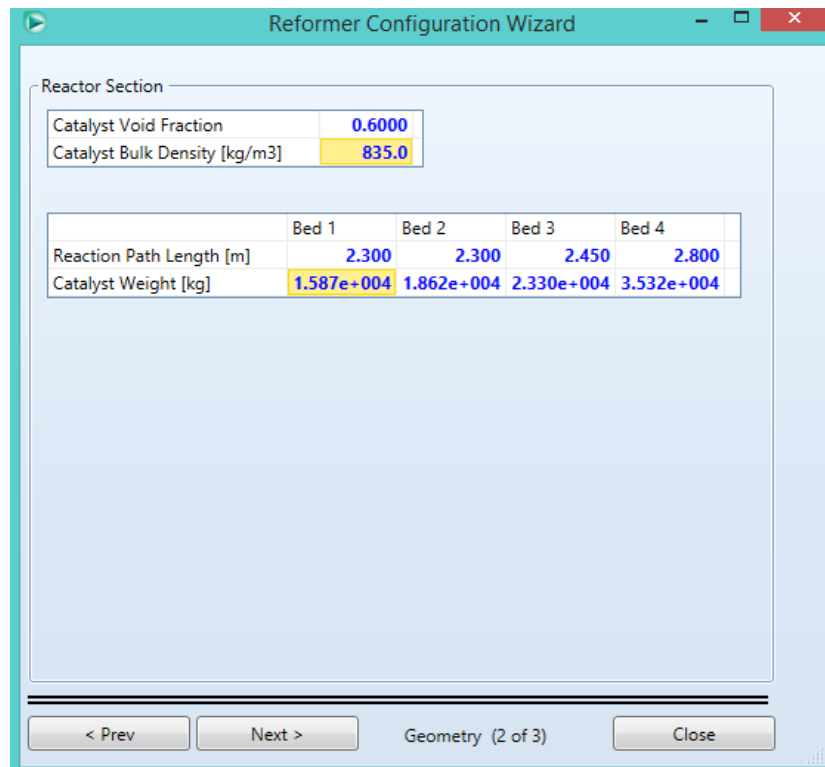


Figura 29. Segunda ventana de configuración del Reformador, datos del catalizador.

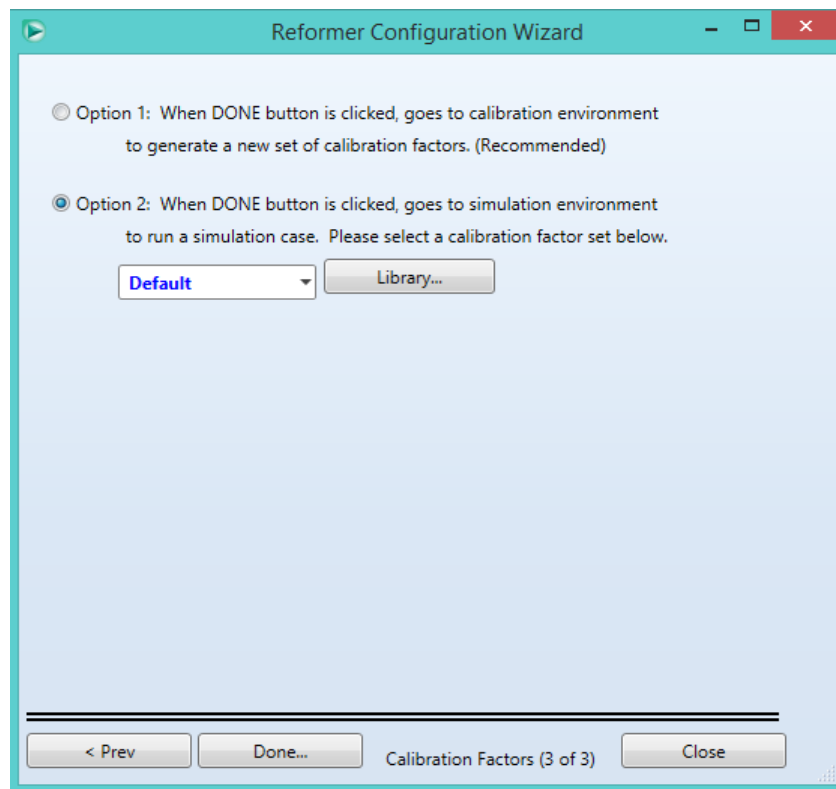


Figura 30. Tercera ventana de la configuración del Reformador.

En el ambiente de simulación aparece una ventana con diferentes pestañas, en la pestaña de Diseño (*Design*) se establecen las corrientes de entrada y de salida como se observa en la Figura 31, en este caso, debido a que sólo se utilizará el reactor, las corrientes de salida corresponden al Hidrógeno y el Líquido netos. Al reactor se alimentó la corriente 101 CASE A.

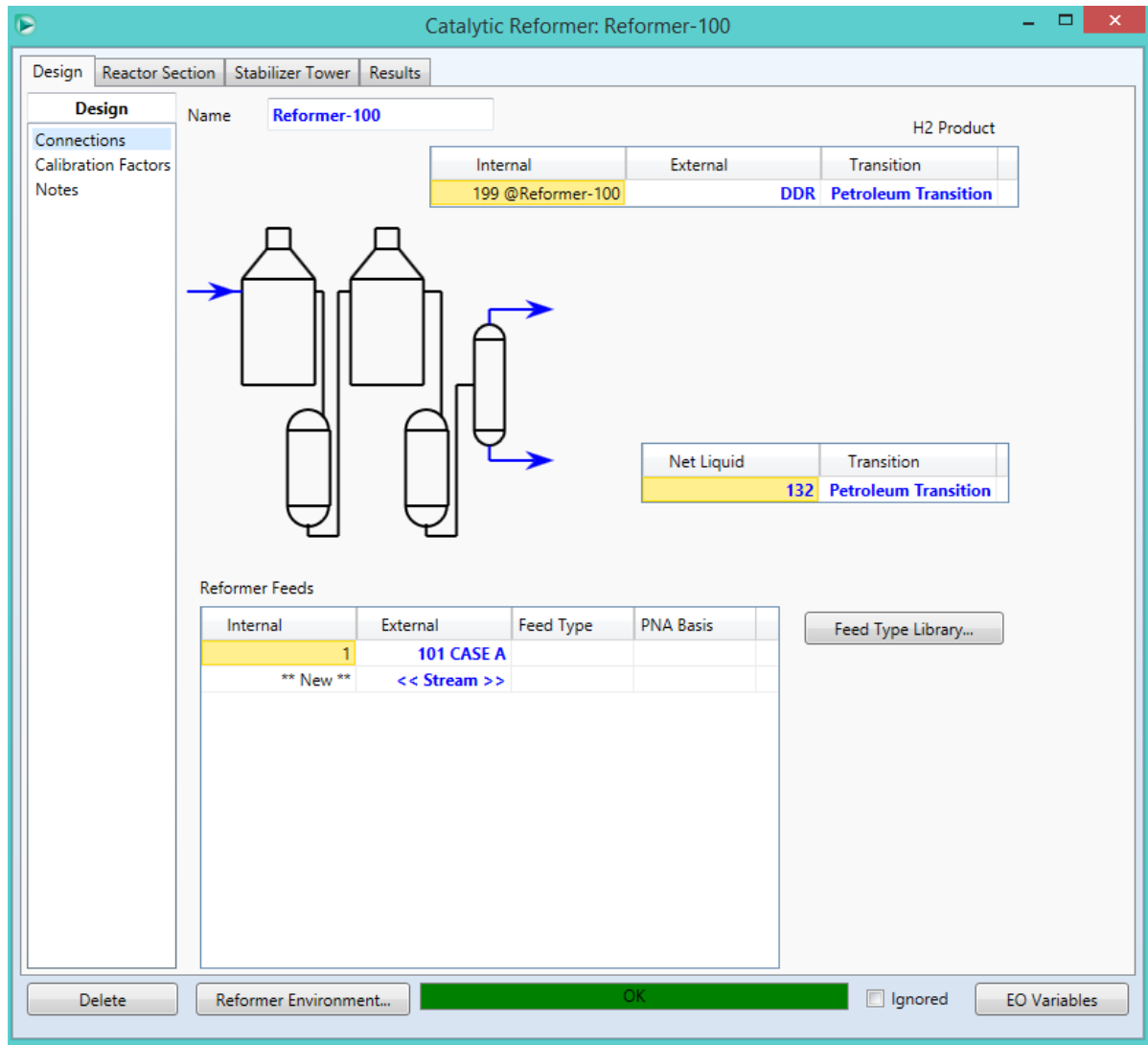


Figura 31. Pestaña Diseño (Design) en el ambiente de simulación.

Lo siguiente pestaña modificada fue la Sección de Reacción (Reaction Section), que incluye los submenús de Alimentaciones (Feeds), Control del Reactor (Reactor Control), Catalizador (Catalyst), Calentador del Producto (Product Heater), Opciones del Solver (Options Solver), Consola de Solver (Solver Consol), Avanzado (Advanced), Curvas de Octanaje (Octane Curves), Variables EO, etc.

En la de Alimentación (Feeds) se indica las corrientes de entrada que se especificaron en la pestaña de Diseño, y se establece una presión de mezclado, Figura 32.

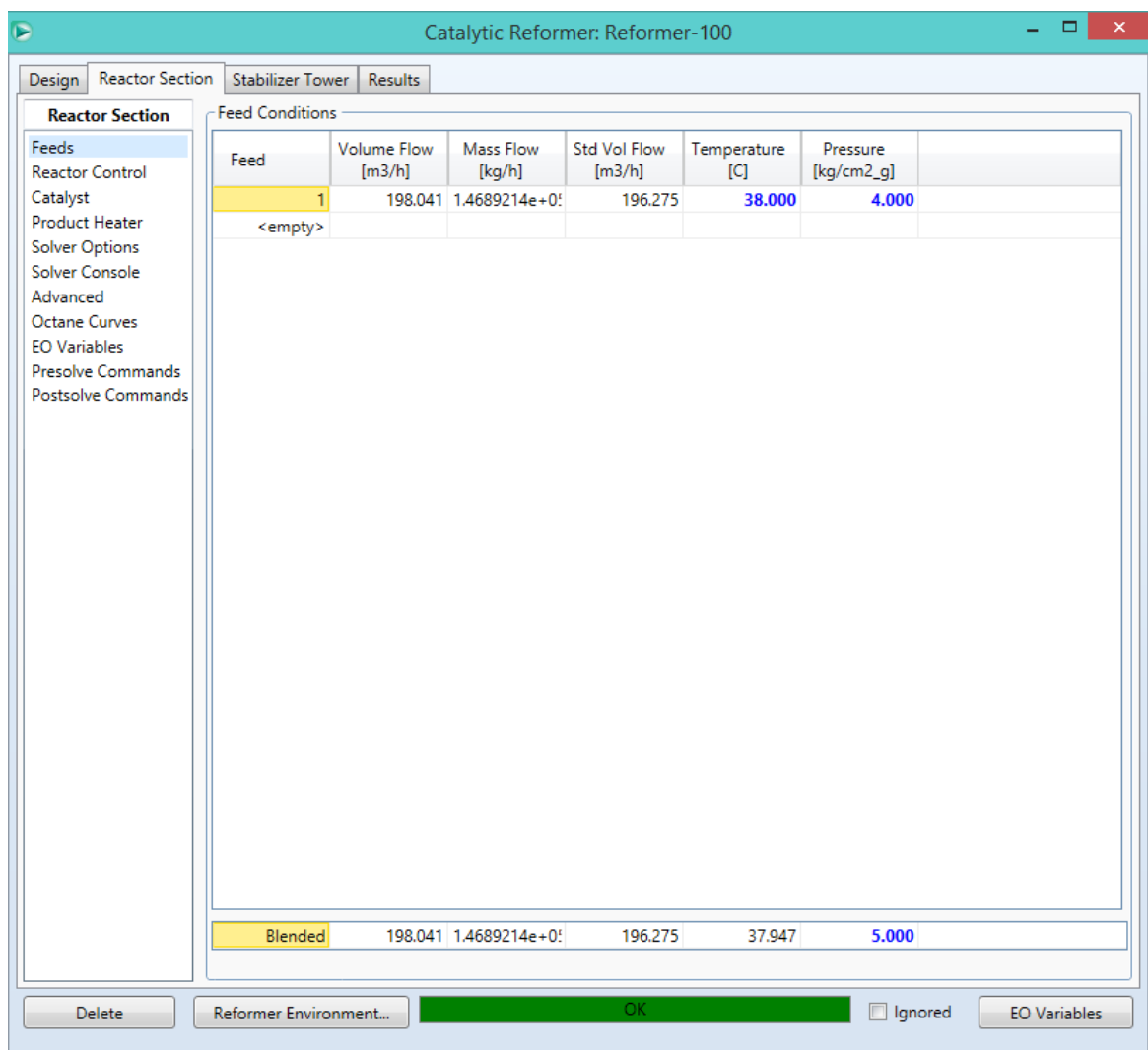


Figura 32. Menú Alimentaciones (Feeds) en la Sección de Reacción.

En el menú de Control de Reactor (Reactor Control), Figura 33, se establecen las temperaturas a las que entra la alimentación a cada reactor, en este caso de 549 °C, recordemos que estás temperaturas deben ser altas debido a que las reacciones que se llevan a cabo son endotérmicas y si se alimenta más frío baja la conversión. De igual forma en esta parte se especifica la relación H/HC o bien la rapidez de recirculación de Hidrógeno, por último en este menú se indica la temperatura y presión a la que se desea separar los productos en el Flash.

El menú Catalizador (Catalyst), únicamente pide que se le establezca el flujo con el que será circulado (Figura 34), debido a que las propiedades del catalizador se especificaron al inicio en la Configuración.

Lo último que se modificó fue el menú de Calentador del Producto (Product Heater), Figura 35, este equipo se trata de un calentador que modifica la temperatura del líquido que sale del Flash, se estableció a la presión y Temperatura requerida.

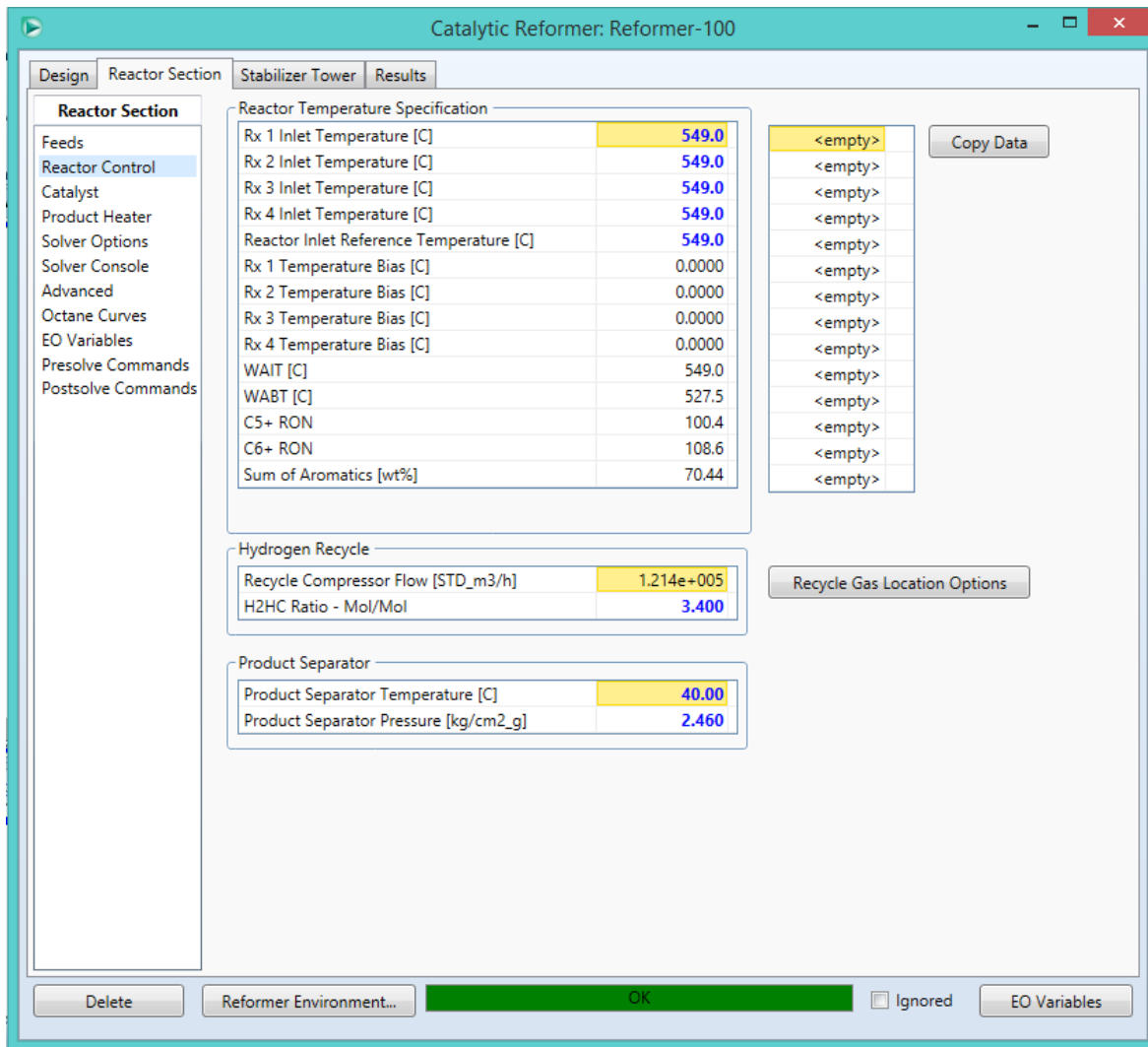


Figura 33. Menú Control de Reactor (Reactor Control).

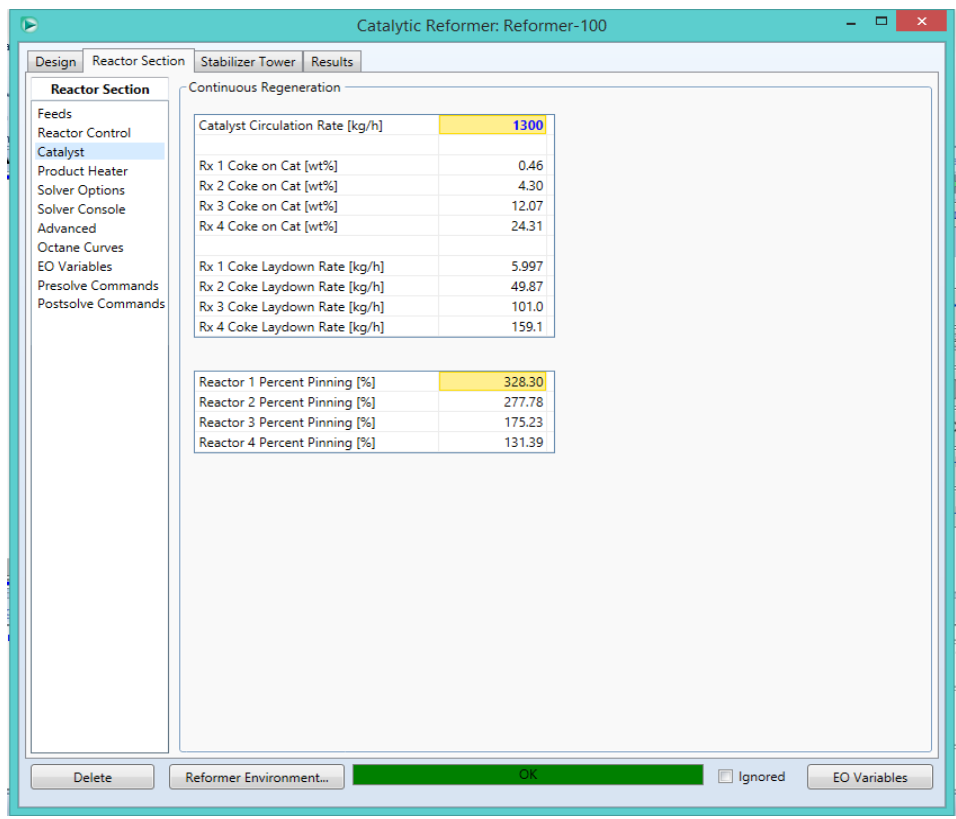


Figura 34. Menú Catalizador (Catalyst) en la Sección de Reacción.

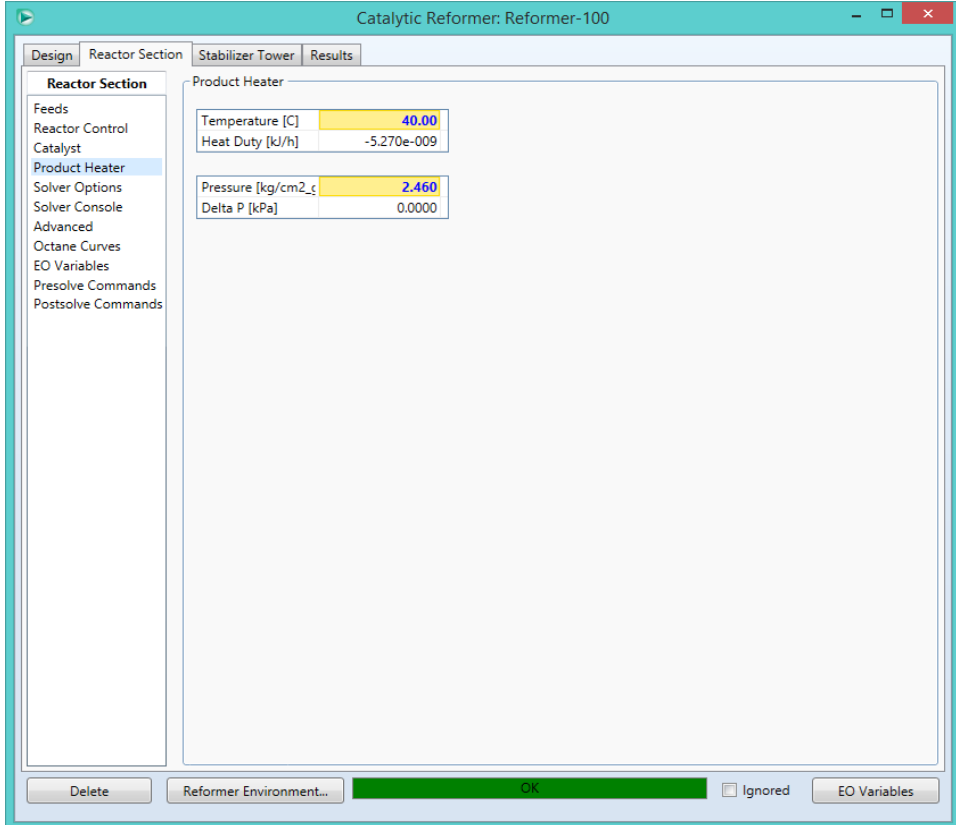


Figura 35. Calentador del Producto (Product Heater) en la Sección de Reacción.

2.4.3. Zona de recontacto.

La Zona de recontacto incluye una serie de compresores, enfriadores y tanques Flash. Principalmente consta de una zona de baja presión donde se comprime la corriente de Hidrógeno hasta 1778 kPa, se enfría, se separa y se comprime hasta 4014 kPa se enfría nuevamente, se separa y se mezcla de nuevo con el líquido en el Tanque de recontacto para ingresar a la Torre Debutanizadora.

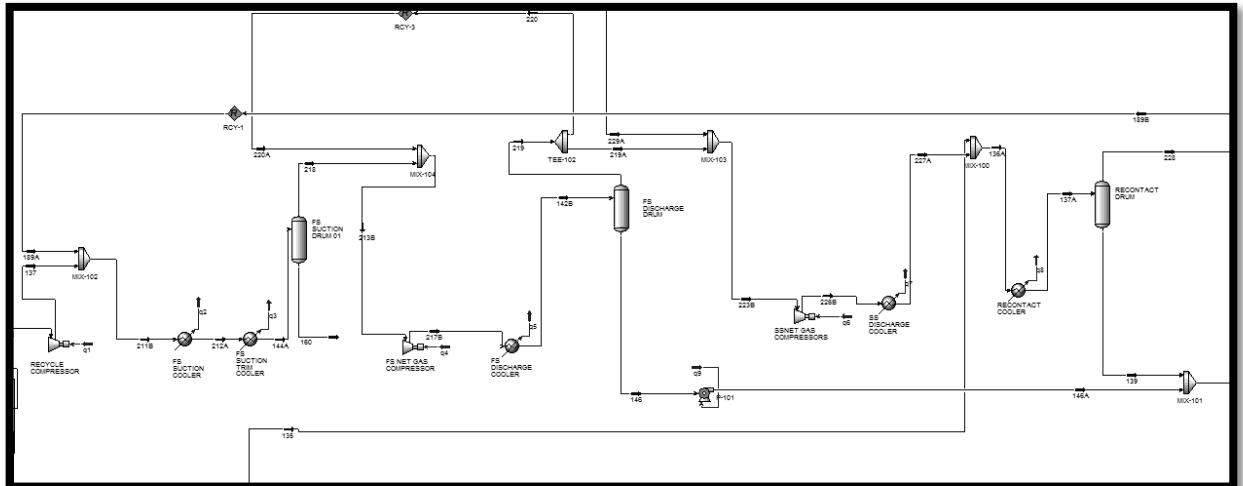


Figura 36. Zona de recontacto.

Para los compresores se utilizó el equipo llamado Compresor (Compressor), Figura 37, y se especificó una presión de salida; para los enfriadores se ocupó el equipo Enfriador (Cooler), Figura 38, asignando una temperatura y presión de salida, con lo que se calcula el flujo de calor intercambiado. Por último para los tanques separadores (Separator) basta con especificar la temperatura y presión de entrada, Figura 39.

2.4.4. Simulación de la Zona de estabilización, Torre Debutanizadora.

Como ya se mencionó antes, el objetivo de esta torre es separar los hidrocarburos de cuatro carbonos y menores de los más pesados.

Para simular la torre se utilizó una Torre con reflujo parcial (Distillation Column Sub-Flowsheet) y se tomaron en cuenta especificaciones que facilitarían la convergencia como son: el reflujo, temperatura de condensación, y composición de ligeros en el reformado (con esto se cumple siempre la condición de 1% mol C4-). Se debe tener

cuidado de elegir las especificaciones convenientes para que no haya problema a la hora de converger. Figura 40 y 41.

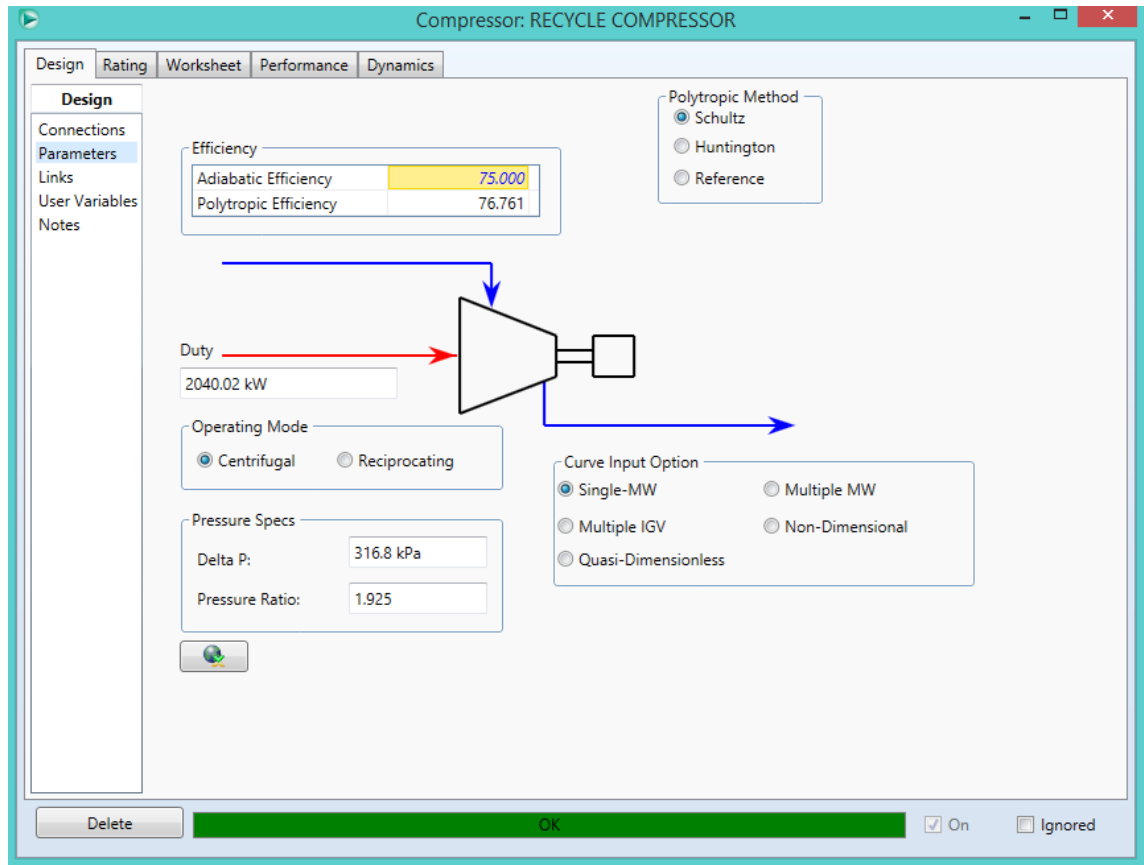


Figura 37. Ejemplo de Compresor (Compressor).

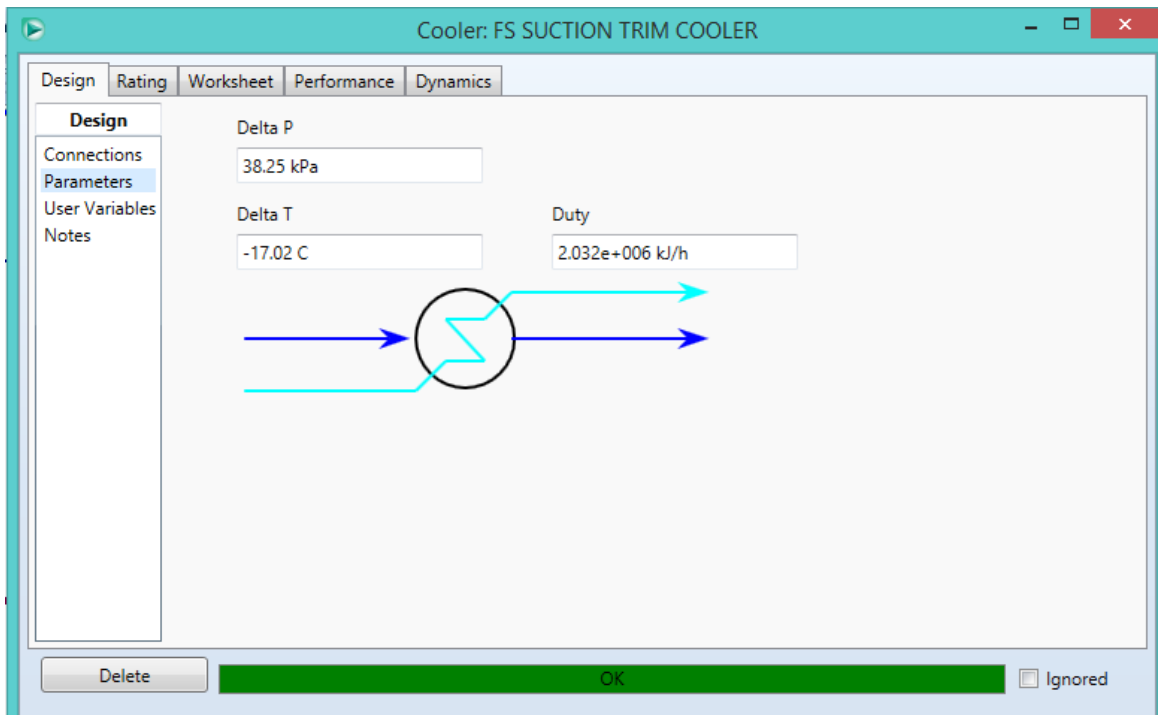


Figura 38. Ejemplo de Enfriador (Cooler).

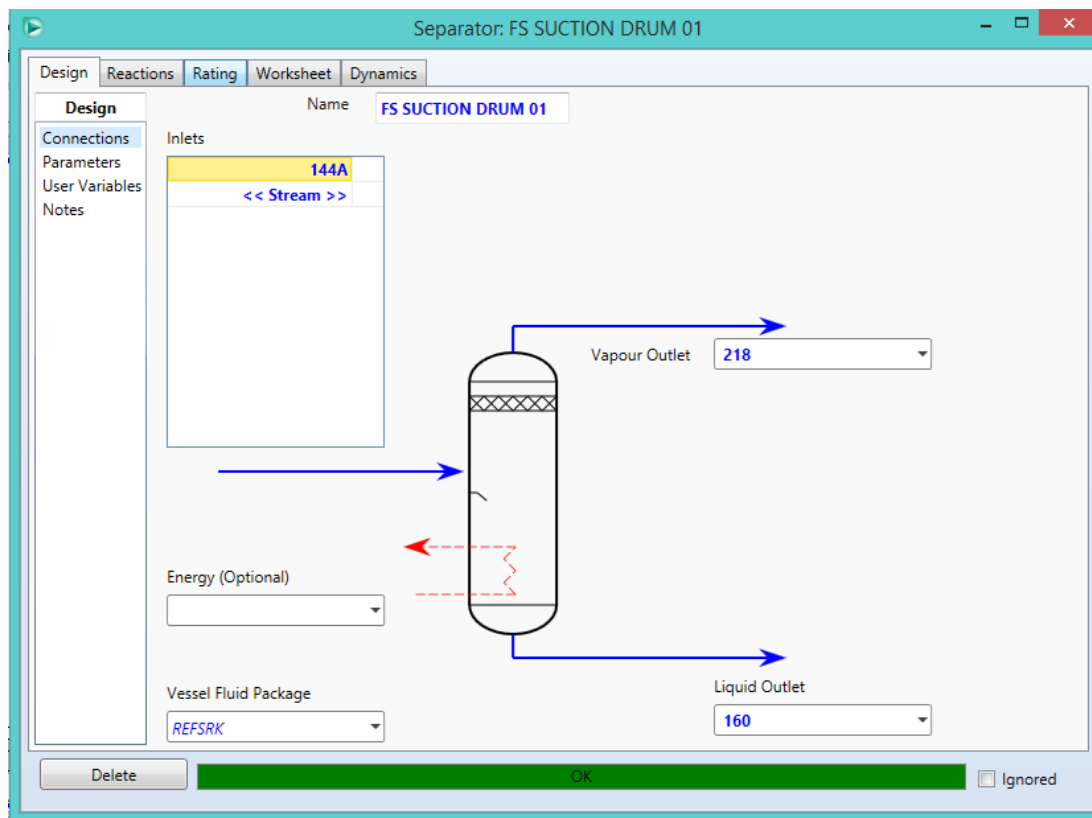


Figura 39. Ejemplo de un Tanque Separador.

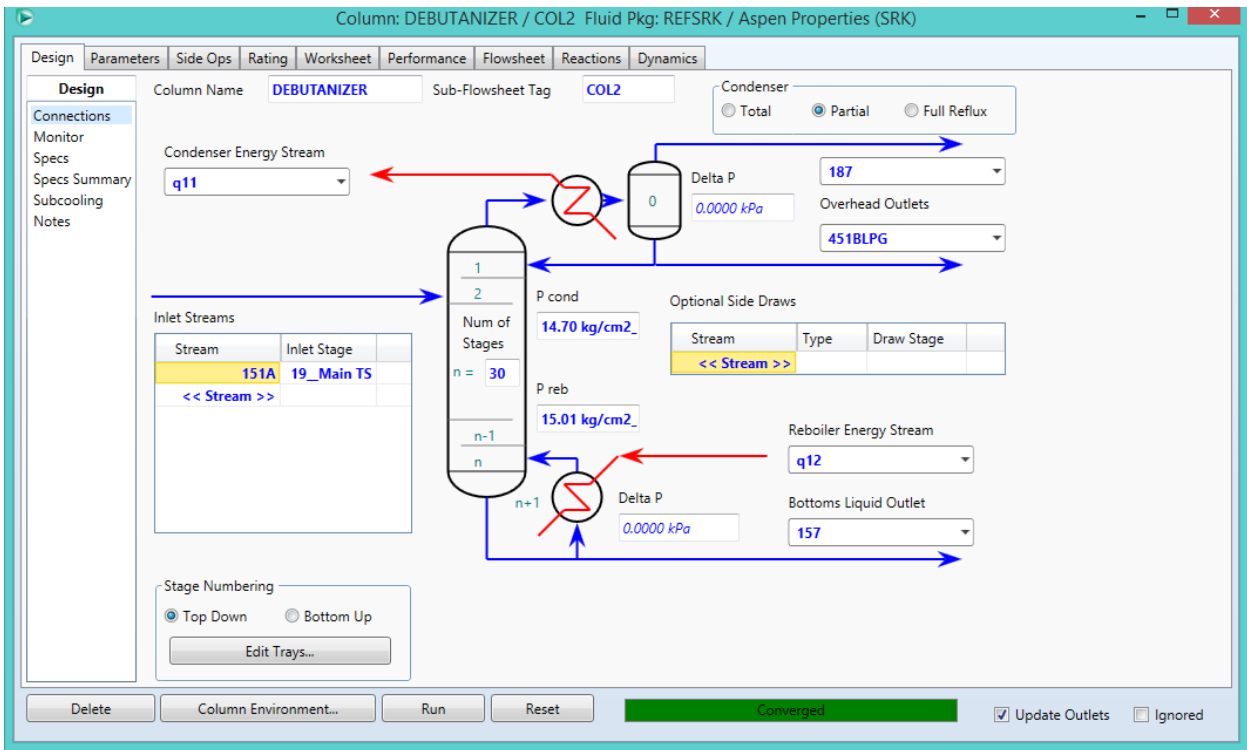


Figura 40. Especificación del diseño la Torre Debutanizadora.

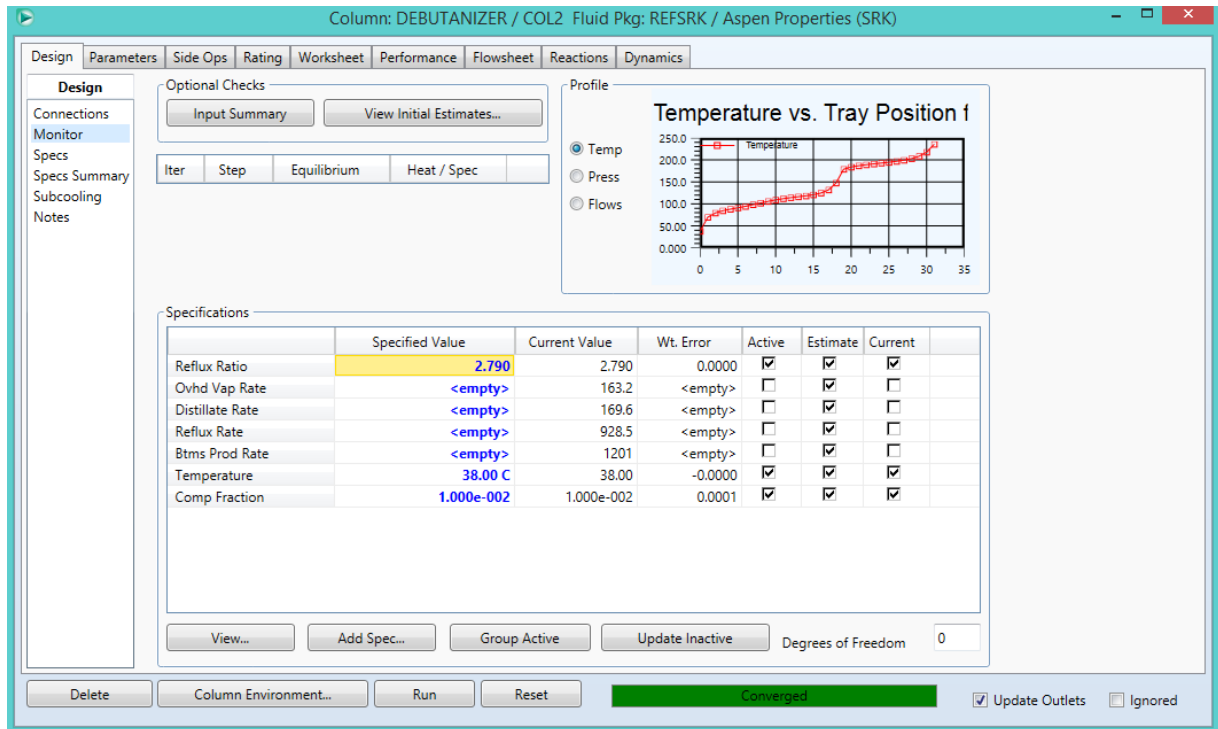


Figura 41. Especificación de las variables de operación

2.5. Ajuste de los factores de calibración.

Los ajustes de calibración se encuentran dentro del Reformado en la pestaña Diseño y después en el submenú Factores de Calibración (*Calibration Factors*). En esta sección se puede modificar, de forma indirecta, la selectividad hacia una reacción, ya que se puede aumentar o disminuir la rapidez de reacción de algunos compuestos al aumentar o disminuir los factores. Estos factores se encuentran ordenados por tipo de reacción y por tipo de compuesto. Funciona como un multiplicador de la rapidez de reacción y para algunas reacciones acepta números negativos y positivos. El cambio de signo no indica precisamente un cambio en la dirección de la reacción, si no que se pueden elegir valores más pequeños. En la siguiente sección se muestra el resultado de modificar estos factores.

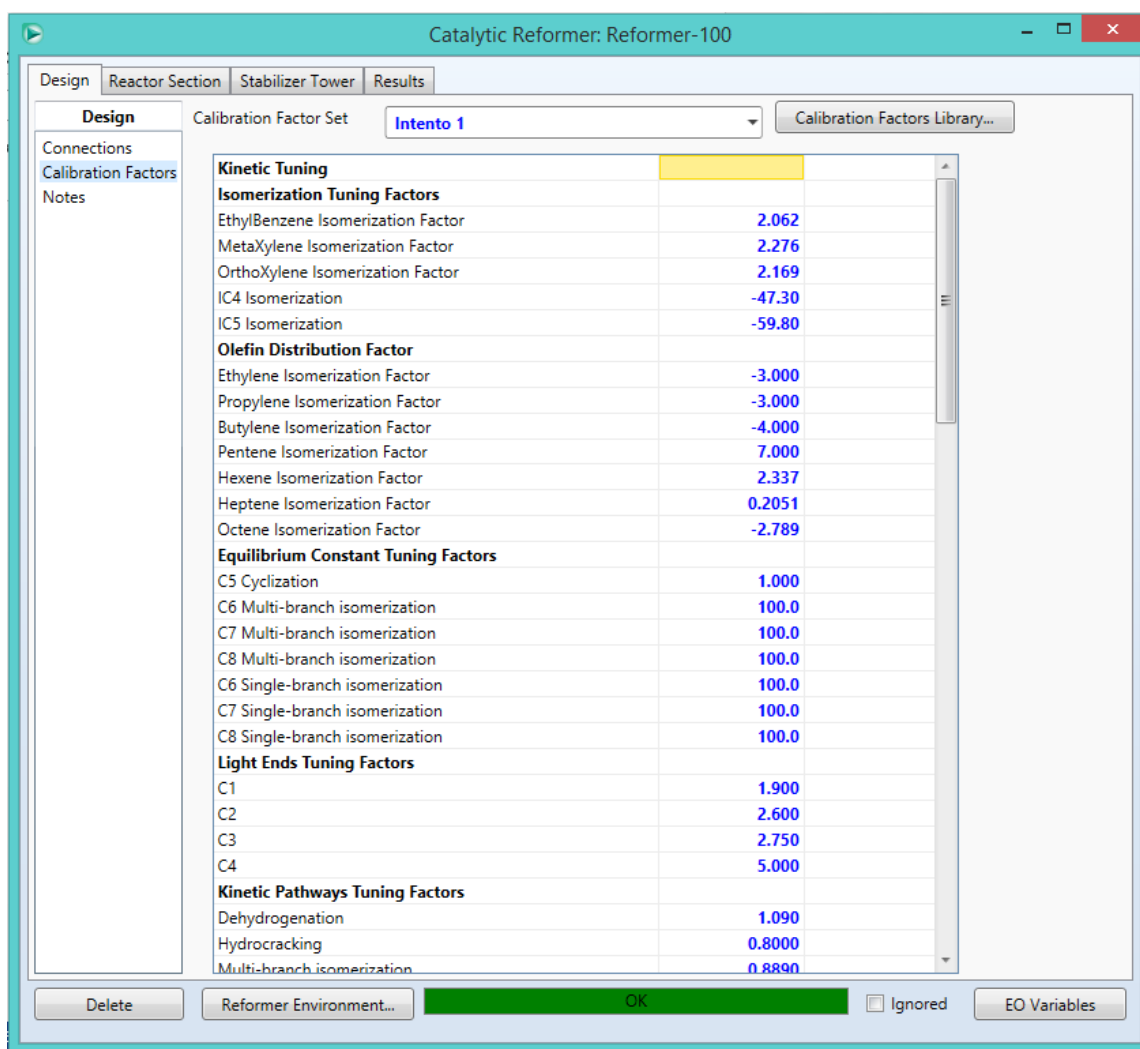


Figura 42. Menú de Factores de Calibración (Calibration Factors).

3. Resultados y Análisis

Los resultados que se obtienen del reactor se pueden consultar fácilmente en la pestaña Resultados (*Results*). En esta pestaña se pueden consultar datos importantes del producto, como son RON, rendimiento de hidrógeno, pureza de hidrógeno, el H₂/HC y los rendimientos de los aromáticos más importantes. (Ver Figura 43)

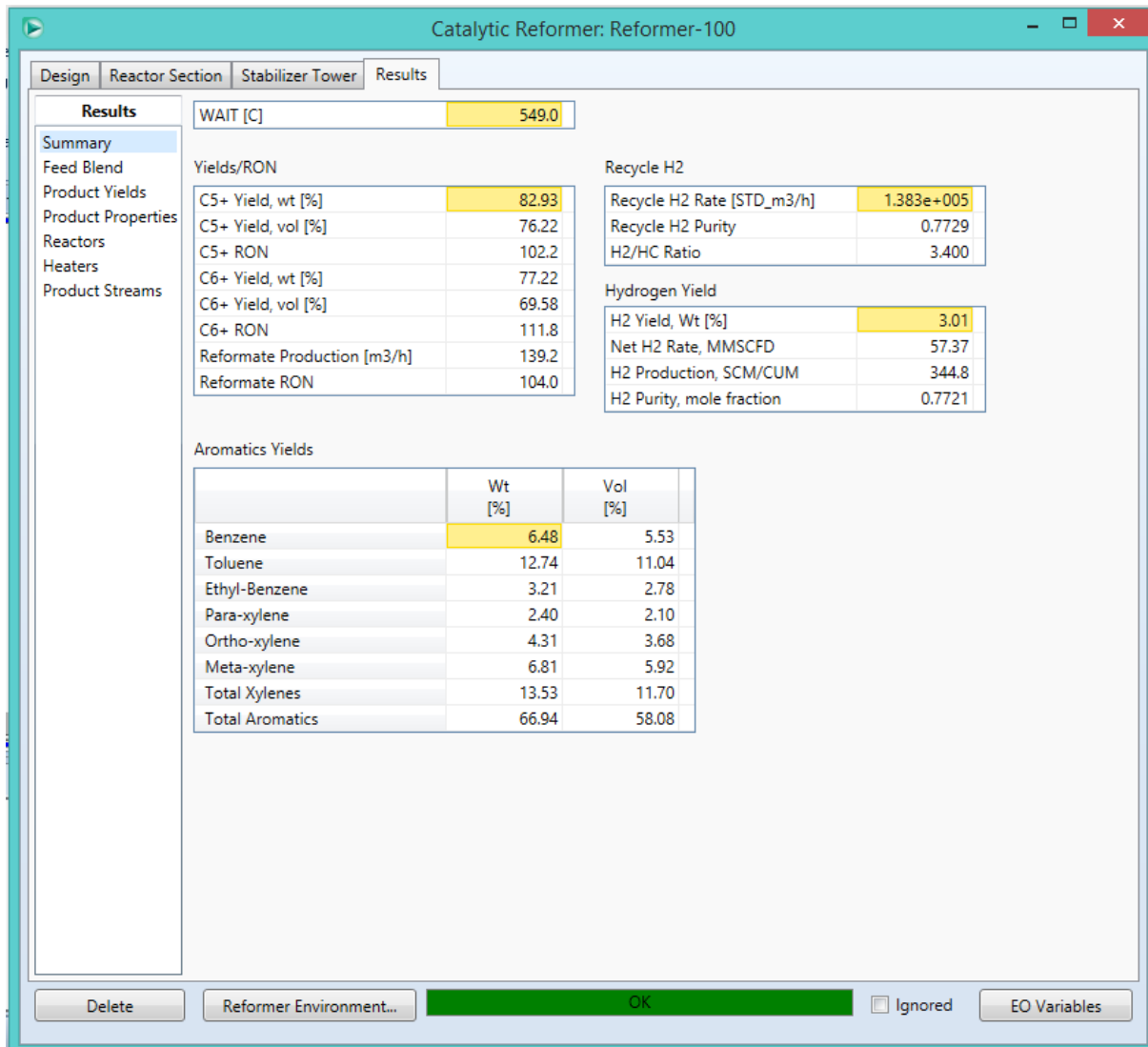


Figura 43. Pestaña Resultados (*Results*).

Al finalizar la simulación se llevaron a cabo 4 casos: comparación de datos esperados y datos obtenidos utilizando factores de calibración predeterminados,

comparación de datos esperados con datos obtenidos al ajustar los factores de calibración, comparación de simulación con recirculación y sin recirculaciones, comparación de simulación con cuatro reactores y tres reactores, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

Comparación de resultados esperados y datos obtenidos (parámetros predeterminados).

Se llevó a cabo la comparación de los datos que se esperaban de acuerdo a la información de la ingeniería básica de la planta y los que se obtienen al finalizar la simulación utilizando factores de calibración de rapidez de reacción predeterminados, en esta simulación también se utilizaron las recirculaciones que se indican en los DTI's de la planta.

Gráfico 2. Comparación de composición en la corriente de gas LPG esperada y la obtenida en la simulación con factores de calibración predeterminados.

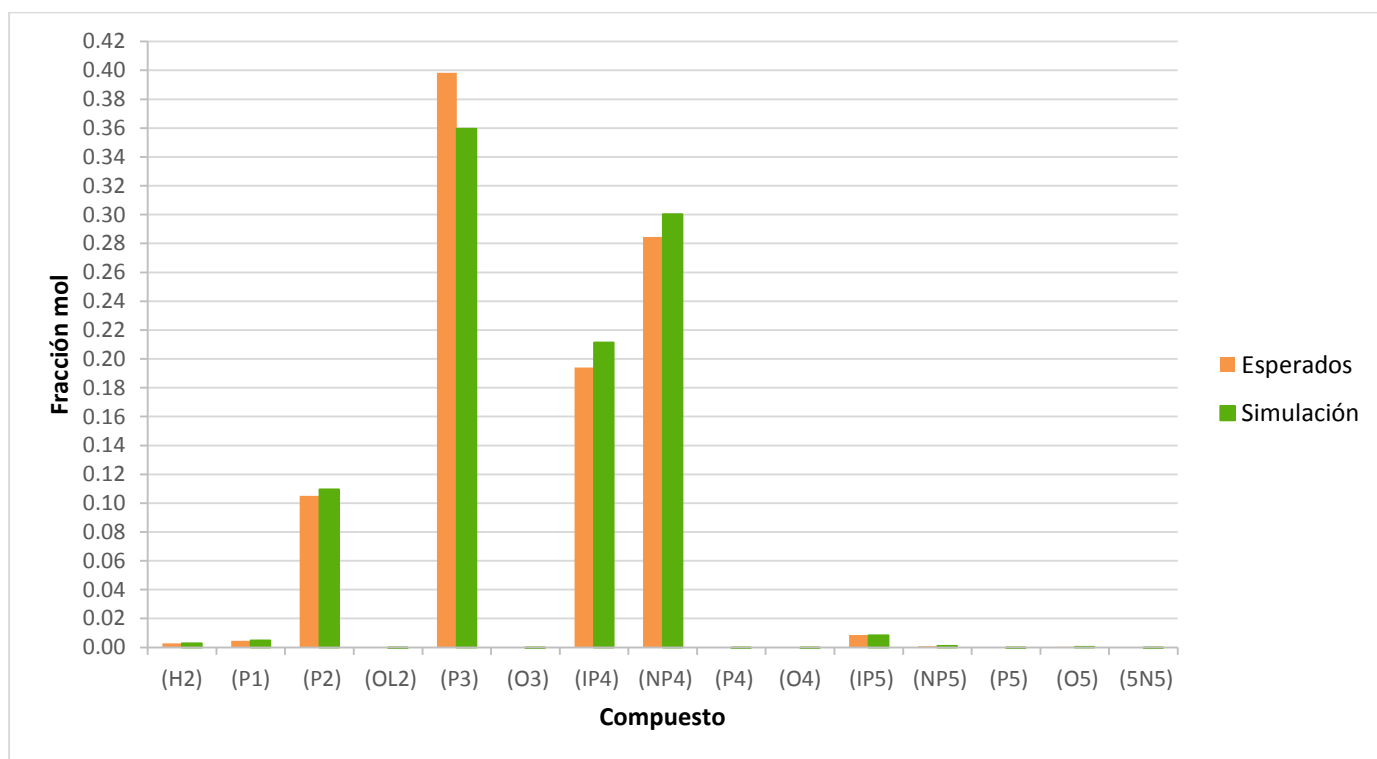


Gráfico 3. Comparación de la composición del Reformado obtenido en la simulación con el esperado y usando factores de calibración predeterminados.

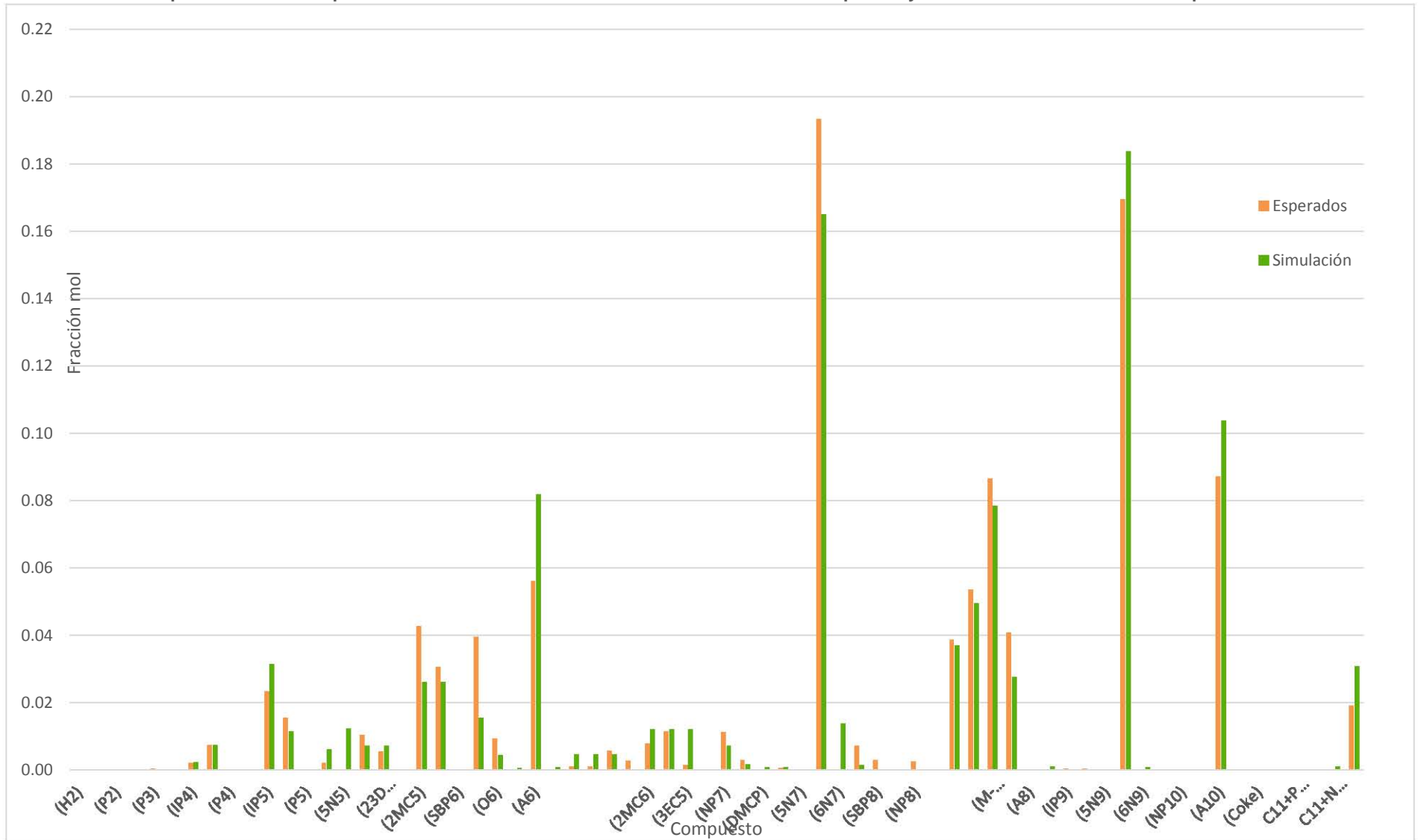


Tabla 16. Comparación de RON C5+ obtenidos y esperados para la simulación sin ajustes.

C5+ RON		
RON esperado	RON simulación	% Error
102.0000	108.4000	6.27

Tabla 17. Comparación de rendimiento de C5+ de los valores obtenidos y los esperados para la simulación sin ajustes.

Rendimiento		
C5+ %peso esperado	C5+ %peso sim	%Error
88.2000	82.7381	6.19

Tabla 18. Comparación de la pureza de hidrógeno que sale del reactor de los valores obtenidos y los esperados para la simulación sin ajustes.

Pureza de hidrógeno % mol		
Esperado	Simulación	% Error
90.13	88.63	1.66

Tabla 19. Comparación de PONA obtenido con el esperado para la simulación sin ajustes en la corriente de Reformado.

	Esperado	Simulación	%Error
%P	23.29	20.18	13.35
%O	1.48	1.076	27.30
%N	0.17	3.124	1737.65
%A	74.58	75.62	1.39

Como se puede observar en el Gráfico 2 la composición de la corriente de LPG obtenida se acerca bastante a los valores esperados, teniendo un error promedio del 5.37%. Para la corriente de Reformado se observa una mayor desviación de los valores que arroja la simulación en comparación con los de la ingeniería básica, el mayor error se encuentra en la composición de naftenos, ya que en la simulación se obtuvieron mayores cantidades de los mismos; esto se puede corroborar con los datos de la Tabla 19, donde se muestra el porcentaje en volumen para parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

En las Tablas 16, 17 y 18 se muestran los valores del número RON para compuestos con cinco carbonos y mayor, el rendimiento para compuestos de cinco carbonos y mayor y pureza de hidrógeno, todos con porcentajes de error aceptables menores del 10%.

Comparación de resultados esperados y valores obtenidos con ajuste de factores de calibración.

A continuación se presentan los valores obtenidos al modificar los factores de calibración de la rapidez de reacción. En la Tabla 20 se presentan cada uno de los valores que HYSYS ocupa como predeterminados y los valores que fueron ajustados. Para modificar estos valores se tiene que tener una noción previa de las reacciones que ocurren y el mecanismo que siguen, por lo que la Figura 23 y las Tablas 5 y 6 pueden resultar de mucha utilidad.

En general, se modificó el valor de algunos aromáticos incrementando el factor para Expansión del Anillo (*Kinetic Pathways Tuning Factors*) de 0.95 a 1.5 y se disminuyó la cantidad de naftenos, que eran los que presentaban mayor error con los factores predeterminados, modificando los factores que representan al Cierre de Anillo de C5 a C10 (*Ring Closure Tuning Factors*). De igual forma se modificaron los factores que conciernen a las olefinas en la parte de Factores de Distribución de Olefinas (*Olefin Distribution Factor*) ya que se estaban produciendo más de las esperadas. Por último en la simulación con factores predeterminados se obtiene una gran cantidad de aromáticos, parafinas y naftenos pesados, por lo que se aumentó el factor de ruptura hacia hidrocarburos más pequeños (*Cracking Tuning Factors*) para los hidrocarburos de C9 a C11 y se disminuyó para C5 a C8 debido a que se estaba obteniendo menor cantidad es estos.

Tabla 20. Factores de calibración Predeterminados y Ajustados.

	Predeterminados	Ajustados
Isomerization Tuning Factors		
EthylBenzene Isomerization Factor	2.0620	0.8500
MetaXylene Isomerization Factor	2.2757	0.5000
OrthoXylene Isomerization Factor	2.1685	1.1000

IC4 Isomerization	-46.6629	-47.3000
IC5 Isomerization	-59.1625	-59.8000
Olefin Distribution Factor		
Ethylene Isomerization Factor	-2.0271	-3.0000
Propylene Isomerization Factor	-1.7805	-3.0000
Butylene Isomerization Factor	-1.3372	-4.0000
Pentene Isomerization Factor	13.2726	7.0000
Hexene Isomerization Factor	2.3371	4.0000
Heptene Isomerization Factor	0.2051	2.6000
Octene Isomerization Factor	-2.7892	0.0100
Equilibrium Constant Tuning Factors		
C5 Cyclization	1.0000	1.0000
C6 Multi-branch isomerization	100.0000	130.0000
C7 Multi-branch isomerization	100.0000	50.0000
C8 Multi-branch isomerization	100.0000	10.0000
C6 Single-branch isomerization	100.0000	80.0000
C7 Single-branch isomerization	100.0000	50.0000
C8 Single-branch isomerization	100.0000	15.0000
Light Ends Tuning Factors		
C1	0.4673	11.0000
C2	2.3704	4.0000
C3	1.3047	10.0000
C4	5.0000	80.0000
Kinetic Pathways Tuning Factors		
Dehydrogenation	0.9703	1.0900
Hydrocracking	0.7894	0.7830
Multi-branch isomerization	0.8890	0.2500
Single-branch isomerization	0.9795	0.9795
Ring closure	0.5268	0.5268
Ring expansion	0.9522	1.5000
Dehydrogenation Tuning Factors		
C7 Naphthenics	0.8474	0.0010
C8 Naphthenics	0.4073	0.4073
Ring Closure Tuning Factors		
C5	0.5948	0.5000
C6	10.5461	1.0000
C7	0.2387	0.2250
C8	0.3843	0.1100
C9	0.7126	0.3200
C10	0.8918	0.3050
Cracking Tuning Factors		

C5	0.2000	0.0100
C6	1.2020	0.0900
C7	0.8385	0.2000
C8	2.1560	0.0010
C9	1.0699	1.2000
C10	0.8786	1.3500
C11	0.1000	11.0000
Paraffin Isomerization Tunings Factors		
C6 Multi-branch isomerization	1.0000	5.0000
C7 Multi-branch isomerization	1.0000	0.9000
C6 Single-branch isomerization	1.0000	0.6000
C7 Single-branch isomerization	1.0000	0.0100
Ring Expansion Tuning Factors		
C6	3.8702	3.7000
C7	1.4023	1.4023
C8	2.4617	2.2000
General Coke Activities		
General Coke Activity for All Reactors	99.4447	99.4447
Reactor 2 Coke Activity	0.6616	0.6616
Reactor 3 Coke Activity	1.0020	1.0020
Reactor 4 Coke Activity	2.9547	2.9547
Miscellaneous Tuning Factors		
DP Factors		
Reactor 2 Heater	181.0454	181.0454
Reactor 3 Heater	68.9593	68.9593
Reactor 4 Heater	29.6392	29.6392
Product Separator	204.6129	204.6129
Compressor Discharge	729.3663	729.3663
Compressor Suction	-212.3527	-212.3527
Reactor 1	185.0474	185.0474
Reactor 2	80.4311	80.4311
Reactor 3	39.1041	39.1041
Reactor 4	28.8277	28.8277
Global Activity		
Reactor 1	4.0631	9.0000
Reactor 2	1.1396	4.0000
Reactor 3	0.6065	0.6065
Reactor 4	0.3051	0.1000
Pinning Coefficients		
Reactor 1	0.1652	0.1652
Reactor 2	0.2129	0.2129

Reactor 3	0.2625	0.2625
Reactor 4	0.3191	0.3191
RON Activity Factors		
C5+ RON	6.0155	3.5000
C6+ RON	7.3416	7.3416
MON Activity Factors		
C5+ MON	-0.3795	-0.3795
C6+ MON	-0.3978	-0.3978
Product Separator		
Murphree Efficiency	1.0000	1.0000

Gráfico 4. Comparación de la composición de la corriente de LPG de los valores esperados, los ajustados y los predeterminados.

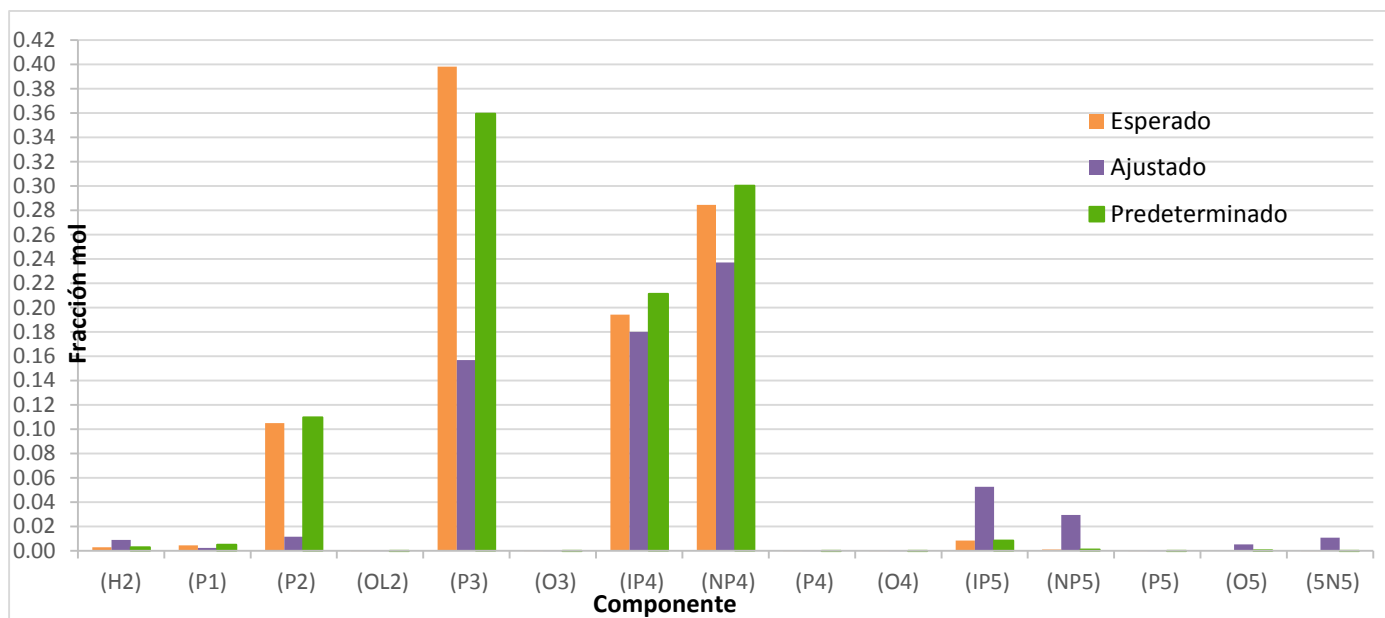


Gráfico 5. Comparación de la composición de la corriente de reformado de los valores esperados, los ajustados y los predeterminados. Componentes C6:

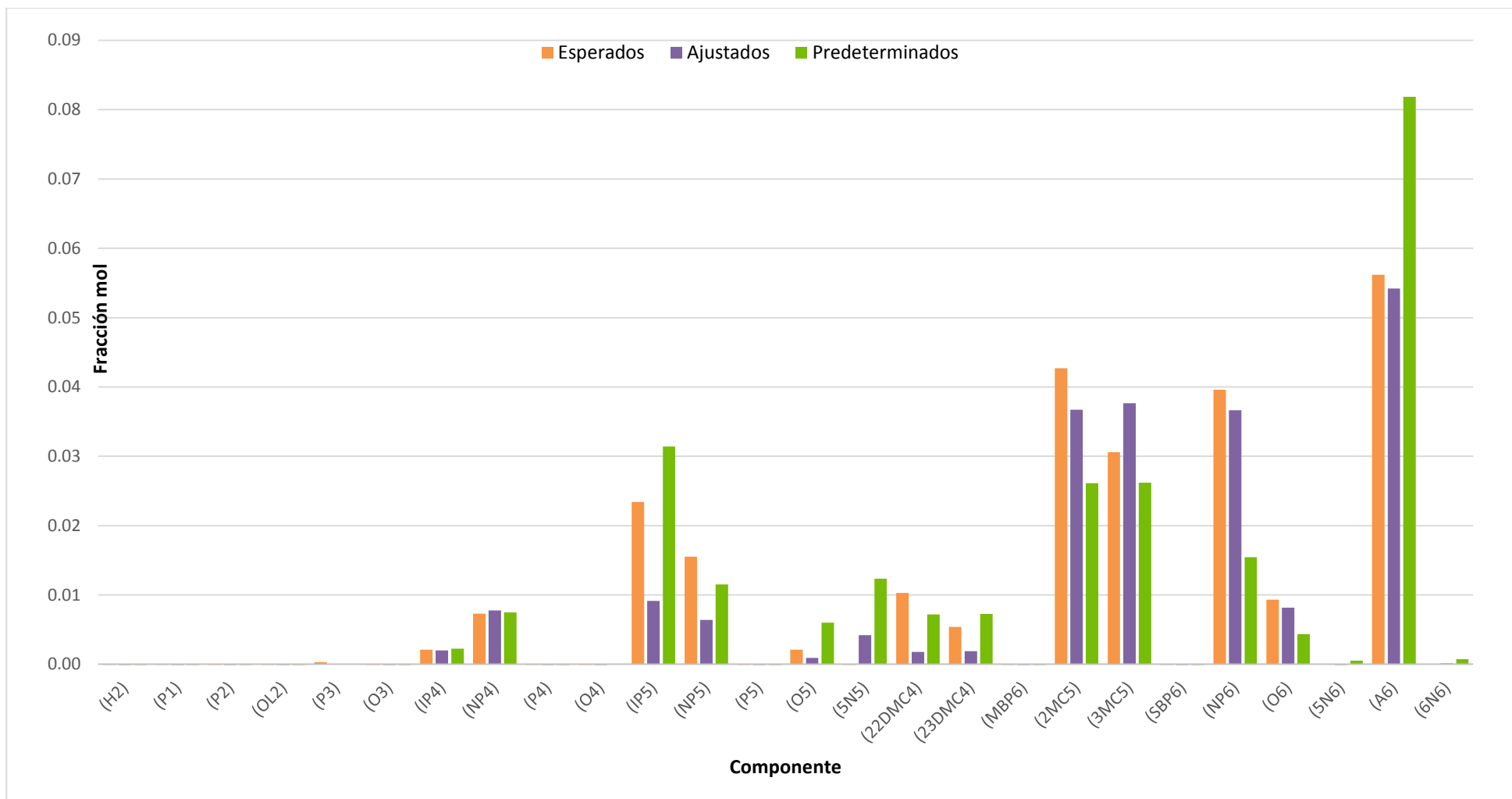


Gráfico 6. Comparación de la composición de la corriente de reformado de los valores esperados, los ajustados y los predeterminados. Componentes C7+.

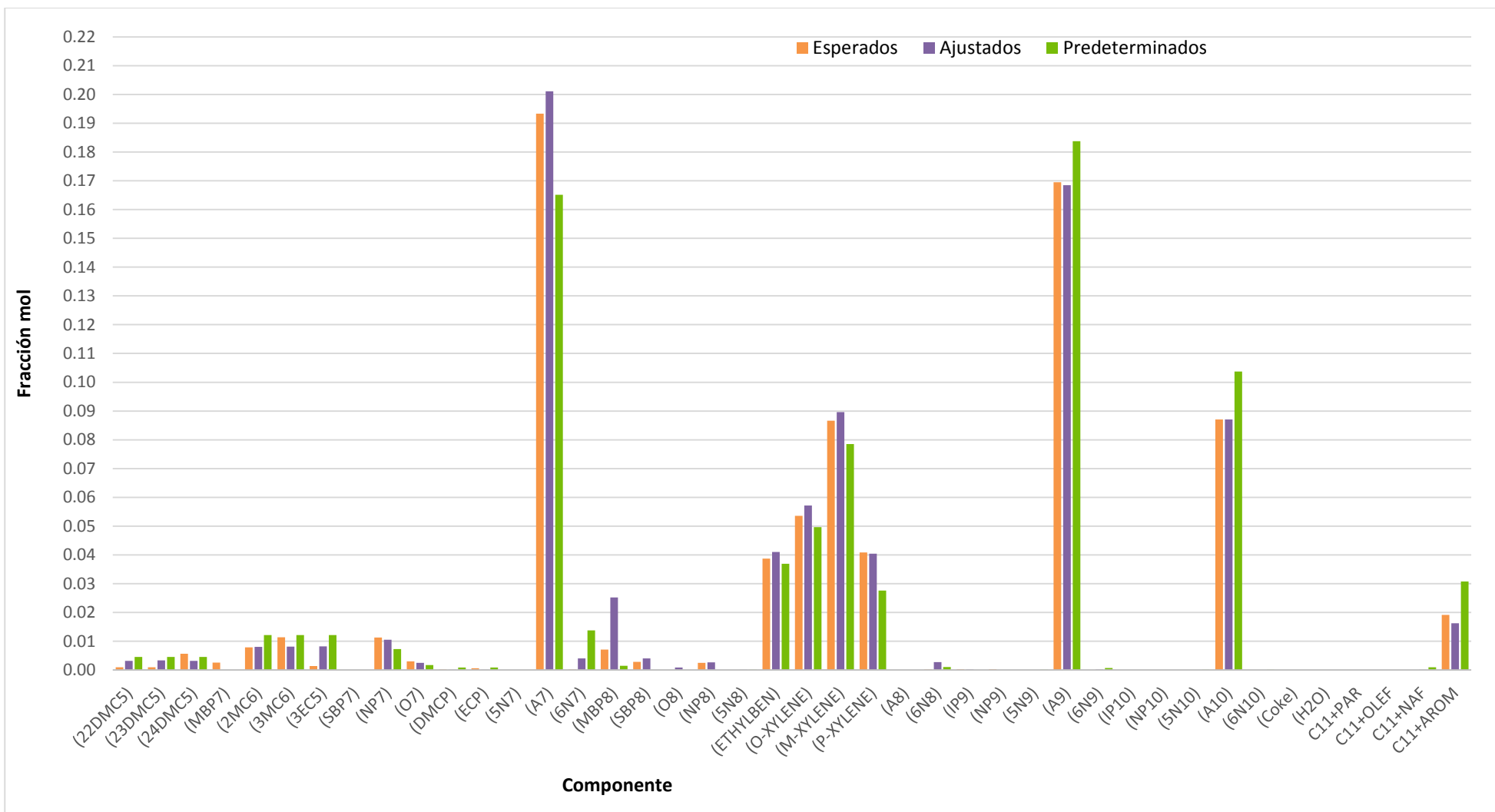


Tabla 21. Comparación de RON C5+ obtenidos y esperados para la simulación con ajustes.

C5+ RON		
RON esperado	RON simulación ajustada	% Error
102.0000	102.1007	0.10

Tabla 22. Comparación de rendimiento de C5+ de los valores obtenidos y los esperados para la simulación con ajustes.

Rendimiento		
C5+ %peso esperado	C5+ %peso sim. Ajustada	%Error
88.2000	91.4838	3.72

Tabla 23. Comparación de la pureza de hidrógeno que sale del reactor, valores obtenidos y los esperados para la simulación con ajustes.

Pureza de hidrógeno % mol		
Esperado	Simulación ajustada	% Error
90.13	91.6000	1.63

Tabla 24. PONA para la corriente de Reformado con ajustes. Se comparan los valores esperados con los obtenidos.

	Esperado	Simulación ajustada	%Error
%P	23.29	23.42	0.558
%O	1.48	1.301	12.095
%N	0.17	1.169	587.647
%A	74.58	74.11	0.630

En los Gráficos 5 y 6 se puede observar que la composición en la corriente del Reformado mejoró con los valores ajustados en comparación con los predeterminados y se obtiene menor error con respecto a los esperados, sin embargo en el Gráfico 4 se aprecia que la composición de la corriente de LPG no mejoró y, al contrario, se vio afectada. Esto se explica debido a que para aumentar el número de parafinas C6, C7 y C8 en el reformado para estar más acorde a los valores de la ingeniería básica, se disminuyó la hidrodésintegración de estos

compuestos, esto repercute inmediatamente en la composición de hidrocarburos ligeros en la corriente de LPG y de igual forma, para disminuir la cantidad de naftenos se recurrió a la deshidrogenación, lo que ocasiona una generación de hidrógeno grande.

En la Tabla 24 se muestra que dio resultado este cambio para la disminución de naftenos y olefinas en la corriente de Reformado pues el error disminuyó a la mitad, sin embargo no se pudo llegar al valor deseado, pues al mover la deshidrogenación también incluía la conversión de parafinas a naftenos.

En el caso de que se quisiera una simulación donde la composición de la corriente LPG es más parecida a los valores esperados, la simulación con los valores predeterminados es una buena opción, ya que como se mencionó en el caso anterior el error promedio obtenido es de 5.37%, existe la posibilidad de disminuir aún más este error, sin embargo se ve afecta la corriente de reformado.

Como se observa en la Tabla 20 los factores de calibración se ajustan de tal manera que se favorezcan los productos deseados, se debe recordar que se trata de factores que multiplican la rapidez de la reacción y que estos sólo proporcionan información relativa acerca de la rapidez de las reacciones y no se deben tomar como valores exactos de constantes de rapidez o de equilibrio. Debido a esto los resultados obtenidos son posibles, ya que la ingeniería básica lo indica y son valores que normalmente se obtienen típicamente en una refinería, dependiendo del tipo de alimentación.

Comparación de la simulación con recirculaciones y sin recirculaciones.

Para este caso se compara la simulación utilizando las recirculaciones marcadas en DTI's de proceso contra una donde no se tienen dichas recirculaciones, esto con el objetivo de comprobar cómo afecta a la simulación el uso de las mismas.

Gráfico 7. Comparación de las corrientes de reformado con y sin recirculaciones.

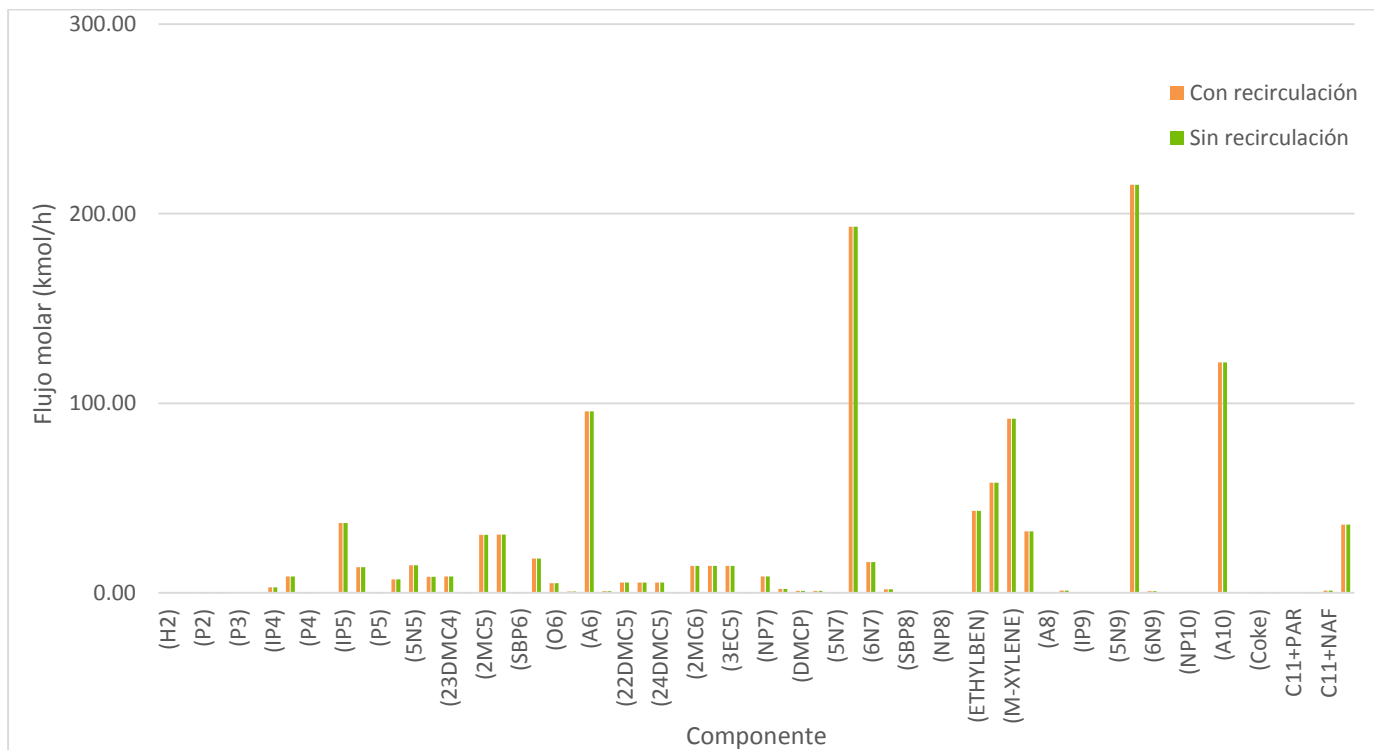


Gráfico 8. Comparación de la corriente LPG con recirculación y sin recirculación.

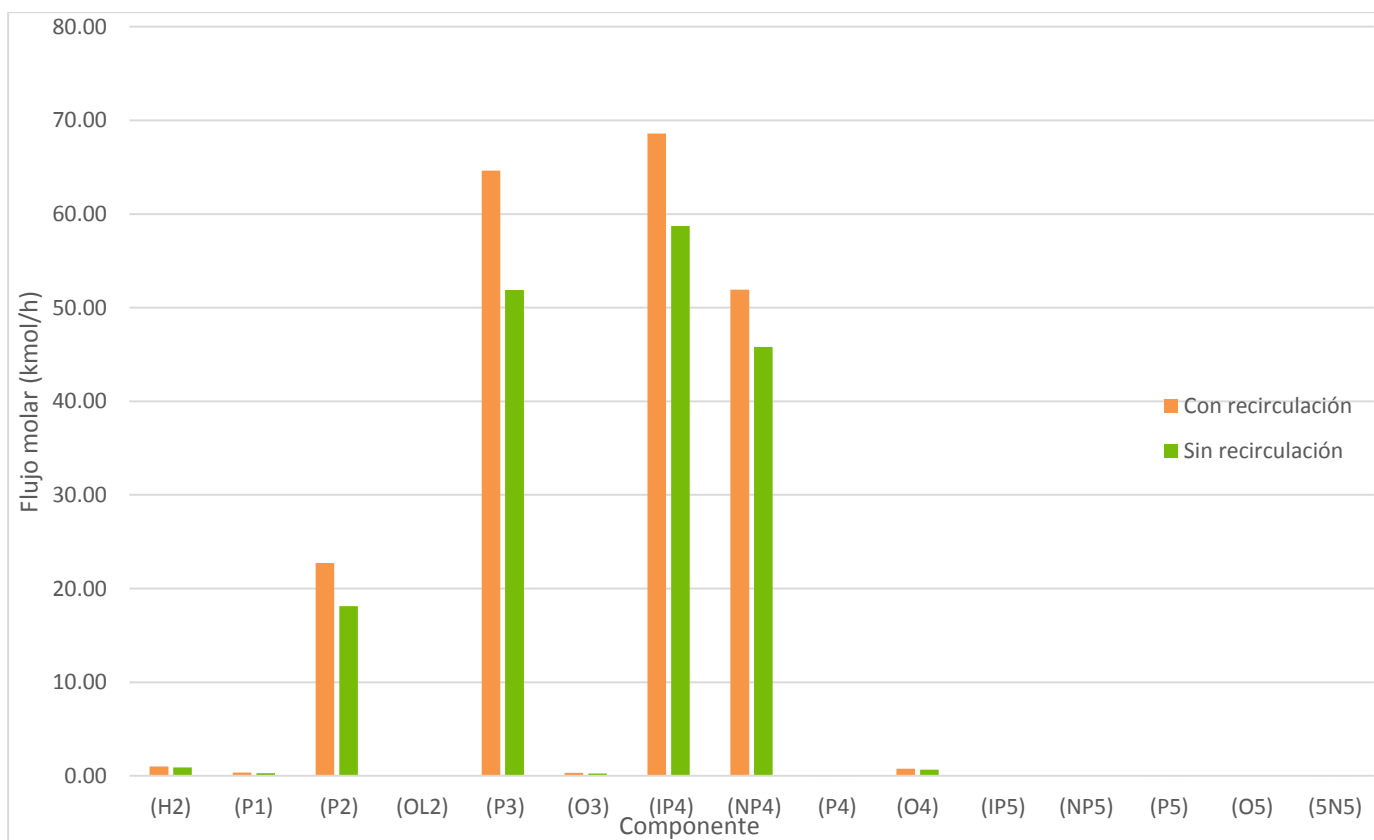


Gráfico 9. Composición de la corriente de Hidrógeno para la simulación con y sin recirculación.

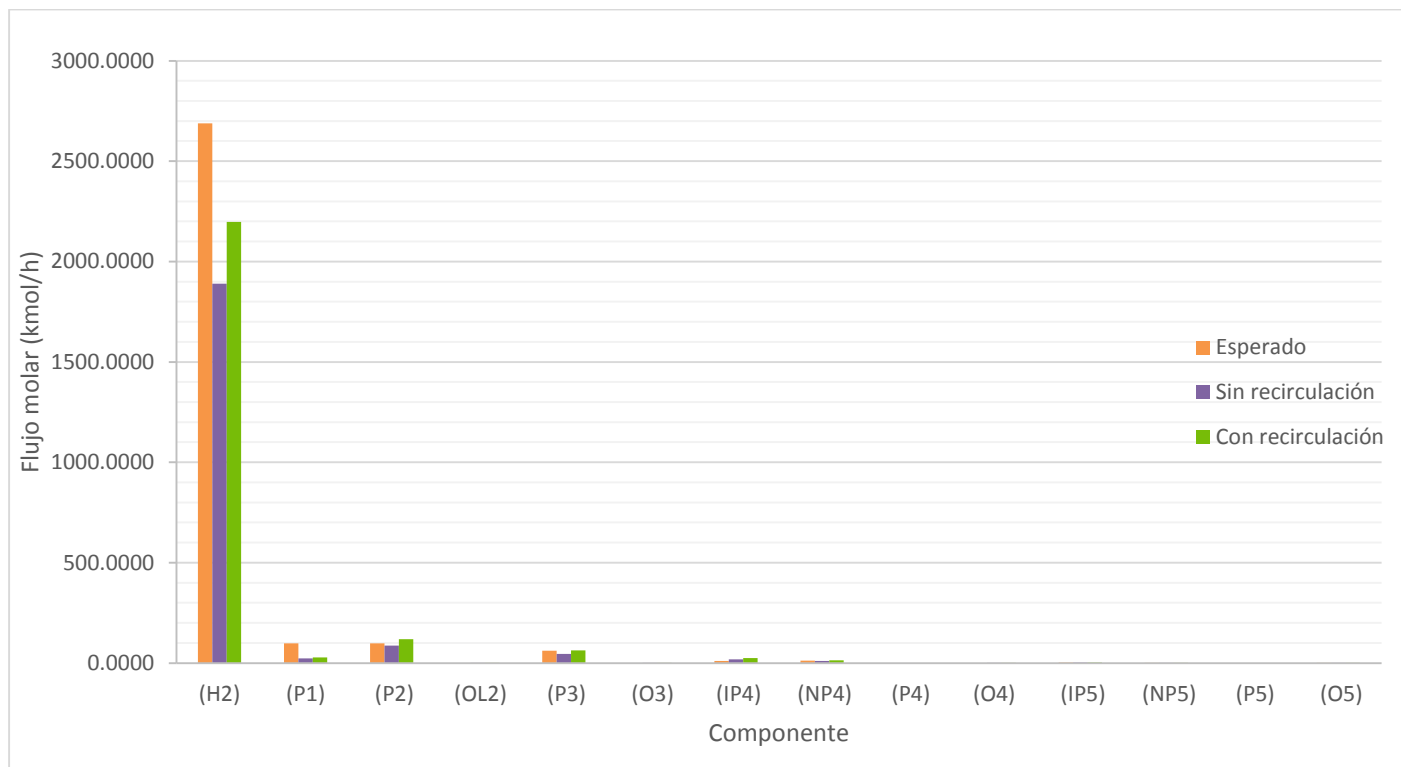


Tabla 25. PONA de la corriente de Reformado con recirculación y sin recirculación.

	Sin recirculación	Con recirculación
%P	20.17	20.18
%O	1.08	1.08
%N	3.12	3.12
%A	75.63	75.62

Al observar el Gráfico 7 se puede apreciar que casi no se tuvo variación en la corriente de Reformado, esto es porque las corrientes de recirculación afectan principalmente a los gases ligeros y, como se muestra en el Gráfico 8 y más en Gráfico 9, sirven para recuperar más hidrógeno y gases C_4^- , ya que estos resultan útiles como subproductos. En el Gráfico 9, se aprecia que al incluir las recirculaciones tenemos un valor más acercado al esperado.

Comparación de la simulación utilizando cuatro reactores y tres reactores en el reformador.

Se varió el número de reactores para evaluar el efecto que tiene en la composición del producto el uso de 3 o 4 reactores. En este caso se tuvo que disminuir la velocidad espacial y el tamaño de los reactores para que la simulación convergiera.

Tabla 26. PONA para la corriente de Reformado utilizando 3 y 4 reactores.

	3 reactores	4 reactores
%P	28.19	20.18
%O	1.331	1.076
%N	1.589	3.124
%A	68.89	75.62

Gráfico 10. Comparación de la composición de la corriente de Reformado con 3 y 4 reactores.

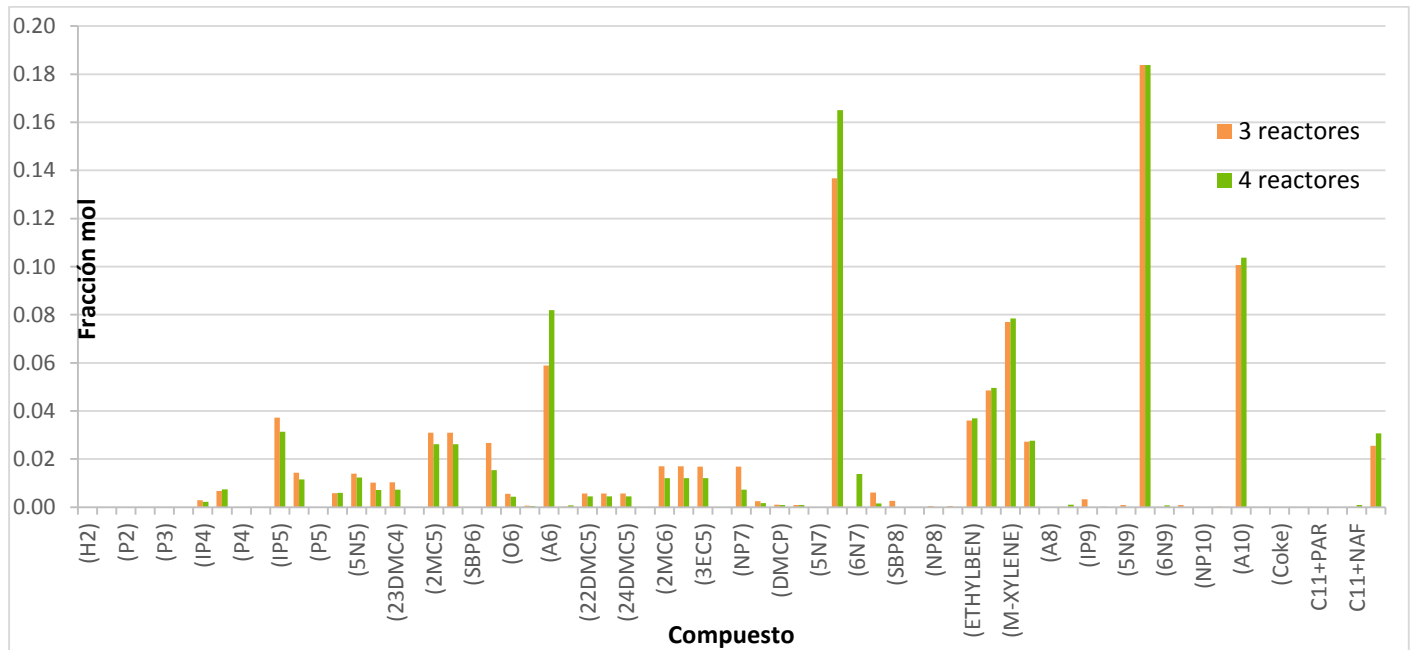
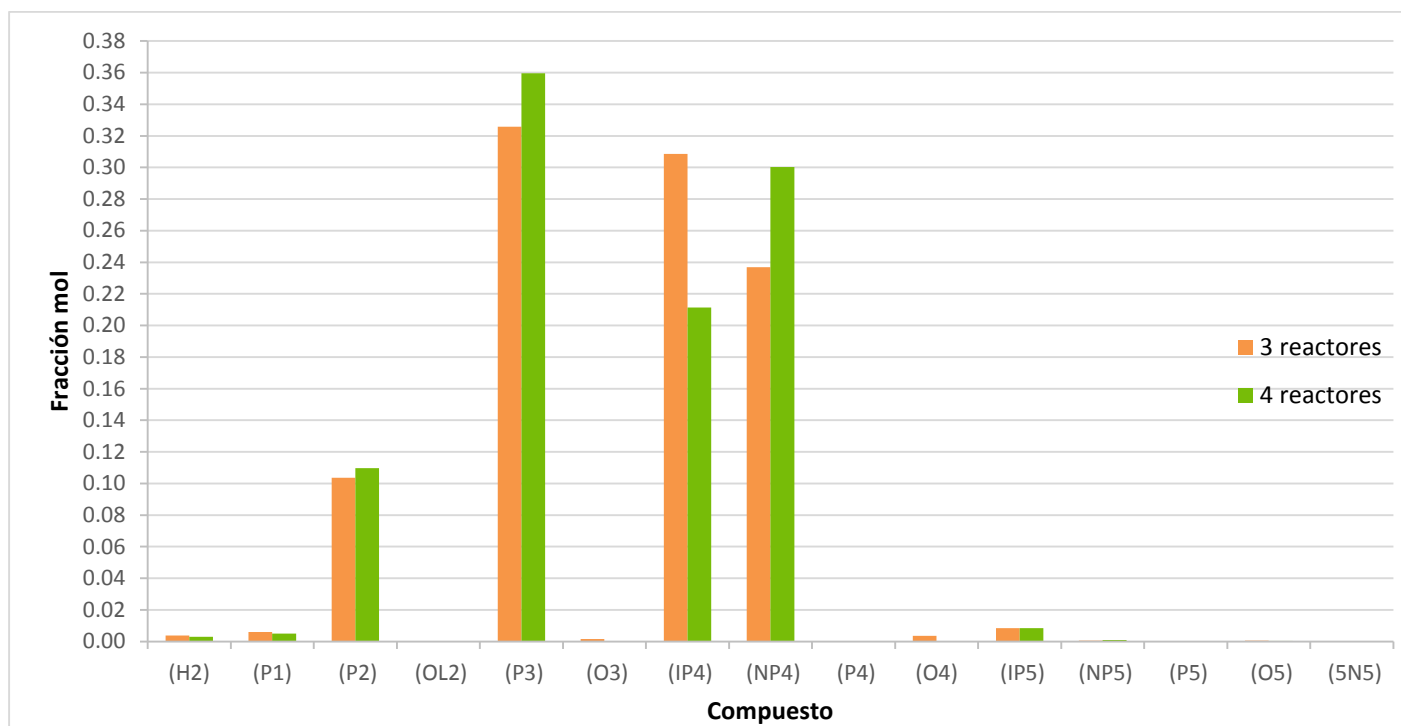


Gráfico 11. Comparación de la composición de la corriente de LPG con 3 y 4 reactores.



En el Gráfico 10 se muestra que en la corriente de reformado con 3 reactores se tienen más ligeros que con 4, y que el número de aromáticos es menor, esto se aprecia mejor en la Tabla 26 donde se observa que se está produciendo 9% más de aromáticos en la simulación con 4 reactores a comparación de con 3. En la Tabla 26 también se observa un incremento en la composición de olefinas y disminución en la de naftenos. Esto nos demuestra que la deshidrogenación y la deshidrociclación de parafinas todavía tienen un papel importante en el cuarto reactor.

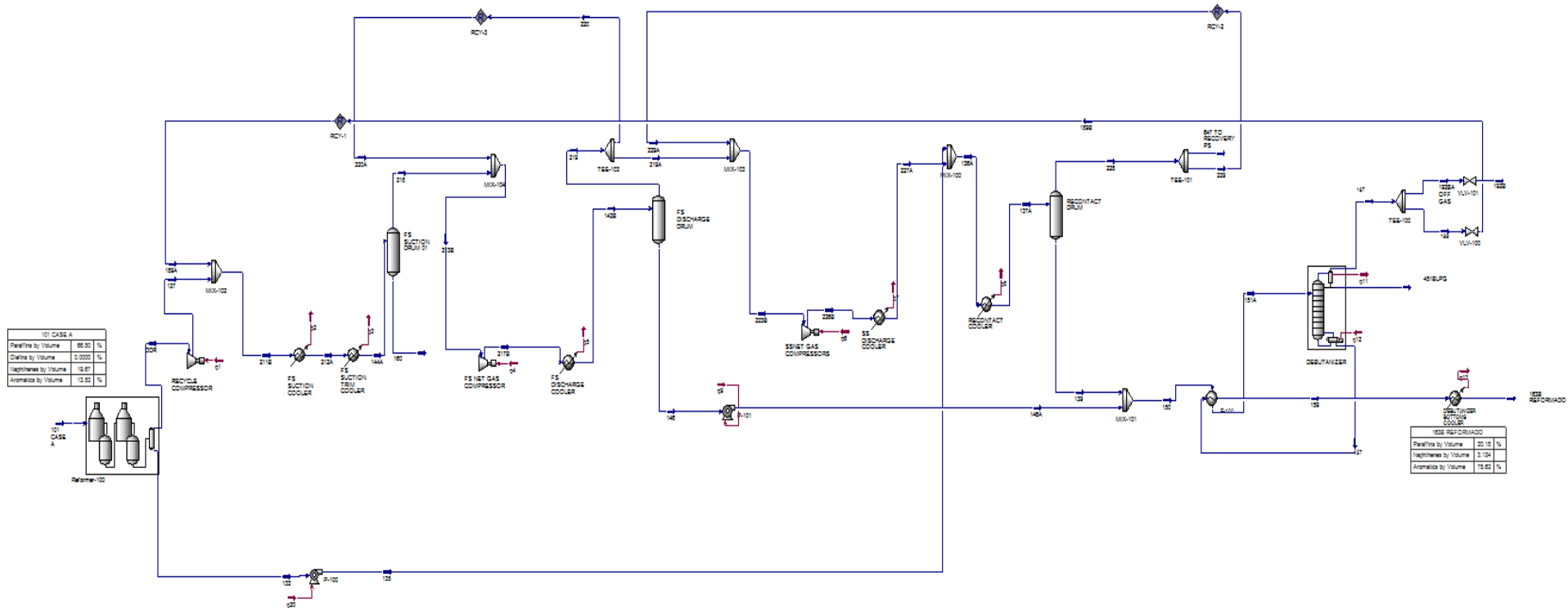


Figura 44. Vista final de la simulación con recirculaciones

4. Conclusiones

Se simuló con éxito la planta Reformadora de Naftas CCR de la Refinería General Lázaro Cárdenas en el programa Aspen HYSYS V8.4, con ello se logró obtener el comportamiento teórico de dicha planta.

Se obtuvieron cuatro casos:

El caso uno, donde se utilizan los valores predeterminados para el ajuste de factores de calibración para la rapidez de las reacciones y se encontró que se acercaban bastante a los resultados esperados con un RON de 108, rendimiento de 82.73% C5+ y una pureza de hidrógeno de 88.63% mol, con errores de 6.27%, 6.19% y 1.66% respectivamente, por lo que este caso resulta una alternativa aceptable para la representación de esta planta.

En el caso dos se modificaron los factores de calibración de la rapidez de las reacciones para lograr mejorar la composición de reformado, se obtuvo muy buenos resultados para la corriente de Reformado logrando que el error fuera mínimo, sin embargo se observó un incremento en el error de la corriente de LPG y no se pudo lograr que ambos fueran pequeños, ya que al mover unos factores de calibración se autoajustaban otros y afectaba a alguna de las dos corrientes, sin embargo se obtuvo un RON de 102, rendimiento de 91.48% C5+ y una pureza de hidrógeno de 91.60% mol con errores de 0.10%, 3.72% y 1.63% respectivamente. Estos valores se ajustan mejor al comportamiento esperado en el reactor en comparación con los factores predeterminados.

En el caso tres se observó que al utilizar las recirculaciones se obtenía la misma composición en el caso de la corriente de Reformado que si no se utilizaban, sin embargo al usarlas se produce una mejor simulación de la corriente de gases ligeros en la corriente de Hidrógeno y LPG que se acercan más a las esperadas, por lo que constituye una mejora la consideración de las mismas dentro de la simulación para obtener una mayor precisión.

Por último, en el caso 4, se quitó un reactor con lo que varió la velocidad espacial y el tamaño del reactor, esto ocasionó una disminución en la producción de aromáticos del 9%, por lo que se debe considerar cuál es el costo de tener un reactor adicional y si las ganancias que se obtienen de esa producción de aromáticos contrarrestan dicho costo.

5. Bibliografía

Alias, Marín. 2009. Análisis y Simulación de la Nueva Unidad Reformadora de Naftas CCR de la Refinería de Minatitlán, Ver. . México : UNAM, 2009.

Ancheyta, Jorge. 2011. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2011.

Antos , George y Aitani, Abdullah. 2004. *Catalytic Naphtha Reforming*. Segunda. NY : Marcel Dekker, 2004.

Aspen HYSYS. Manual de usuario. "*Catalytic Refomer*".

Barroso Castillo, José. ¿Qué es octanaje". *Pemex Refinación*. [En línea] [Citado el: 11 de julio de 2015.] <http://www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm>.

Catalytic Naphta Reforming: Revisiting its Importance in the Modern Refinery.

Turaga, Uday y Ramanathan, Ramnarayanan. 2003. Bartlesville : s.n., Octubre de 2003, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 62, págs. 963-978.

Kaes, Gerald. 2000. *Refinery Process Modeling: A Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Process*. Georgia : Kaes Enterprises, 2000.

Mohamed , Fahim. 2010. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Oxford : Elsevier, 2010.

Pemex Refinación. 1999. "La primera refinería de Latinoamérica. Refinería Gral. Lázaro Cárdenas". [En línea] mayo de 1999. [Citado el: 20 de julio de 2015.] <http://www.ref.pemex.com/octanaje/23laza.htm>.

Reza Rahimpour, Mohammad, Mitra, Jafari y Davood, Iranshashi. 2013. "*Progress in catalytic naphta reforming process; A review: Applied Energy*". s.l. : Elsevier, 2013.

Simulation Australasia. What is Simulation? [En línea] [Citado el: 20 de julio de 2015.] <http://www.simulationaustralasia.com/about/what-is-simulation>.

Taskar M., Unmesh. 1996. *A Dissertation in Chemical Engineering.* Texas : s.n., 1996.

Walas, S. M. 1990. *Chemical Process Equipment: Selection and Design.* USA : Butterworth-Heinemann, 1990.