



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA
NUEVA UNIDAD REFORMADORA DE
NAFTAS CCR DE LA REFINERÍA DE
MINATITLÁN, VER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :
ALBERTO ALIAS MARÍN



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Presidente:	Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal:	Celestino Montiel Maldonado
Secretario:	Alejandro Villalobos Hiriart
1er suplente:	Aída Gutiérrez Alejandré
2do suplente:	Martín Rivera Toledo

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:



I.Q. Celestino Montiel Maldonado

Sustentante



Alias Marín Alberto

Dedicatoria

A mis padres

Por el apoyo brindado y la ayuda de llegar hasta aquí.

A mis hermanos

Por la confianza y alegría que me han brindado

A mis amigos

Por su amistad ilimitada y sincera

Al Ing. Celestino Montiel

Por el apoyo brindado al realizar este trabajo

A todos los que contribuyeron para mi formación profesional.

Contenido

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS	5
INTRODUCCIÓN.....	10
CAPÍTULO 1 REFORMACIÓN CATALÍTICA	
LA REFORMADORA CATALÍTICA DE NAFTAS.....	14
CONSTITUCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN A LA REFORMADORA.....	17
COMPOSICIÓN DE LA NAFTA	17
REACCIONES DEL PROCESO DE REFORMACIÓN	22
CATALIZADOR DE REFORMACIÓN	26
<i>Componentes del catalizador de reformación</i>	26
PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA	35
<i>Unidades semi-regenerativas</i>	35
<i>Unidades cíclicas</i>	36
<i>Unidad con Regeneración Continua</i>	37
CAPÍTULO 2 REFORMACIÓN CATALÍTICA CON REGENERACIÓN CONTINUA DE CATALIZADOR	
PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA CONTINUA DE NAFTAS.....	42
<i>Sección de pretratamiento de la carga de alimentación</i>	42
<i>Sección de reacción</i>	42
<i>Sección de calentamiento</i>	43
<i>Sección de separación y estabilización</i>	45
<i>Sección de regeneración del catalizador</i>	45
CAPÍTULO 3 MODELOS CINÉTICOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA	
MODELOS CINÉTICOS.....	50
<i>Smith</i>	50
<i>Krane</i>	52
<i>Henningsen y Bungaard-Nielson</i>	54
<i>Marin y Froment</i>	55
<i>Padmavathi-Chaudhuri</i>	57
<i>Ramage, Graziani y Krambeck</i>	59
CAPÍTULO 4 SIMULADOR REFSYS	
SIMULADOR REFSYS	63
<i>Cinética de la reacciones de Reformación</i>	66
<i>Cinética de Reacción. Expresiones</i>	67
<i>Diagrama de coquización</i>	68

CAPÍTULO 5 SIMULACIÓN DE LA REFORMADORA DE NAFTAS DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN,
VER

SIMULACIÓN DE LA PLANTA	71
<i>Ambiente de simulación</i>	73
<i>Condiciones de operación</i>	76

CAPÍTULO 6 REFORMACIÓN CATALÍTICA

ANÁLISIS DE RESULTADOS	79
------------------------------	----

CAPÍTULO 7 CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIÓN.....	102
RECOMENDACIONES	102

CAPÍTULO 8 GLOSARIO DE TÉRMINOS Y BIBLIOGRAFÍA

GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	114
BIBLIOGRAFÍA.....	114

ANEXO 1 DIAGRAMA DE SIMULACIÓN DE LA REFORMADORA.....	116
---	-----

Índice de tablas y figuras

Índice de figuras	Página
Capítulo 1 Reformación Catalítica	
1.1 Evolución del proceso de reformación catalítica.	15
1.2 Esquema generalizado de reacción Platforming.	24
1.3 Esquema de formación de coque.	29
1.4 Conformación de una unidad de reformación naftas de tipo semirregenerativo.	35
1.5 Conformación de una unidad de reformación naftas de tipo cíclico.	36
1.6 Conformación de una unidad de reformación naftas de tipo continuo	38
Capítulo 2 Reformación Catalítica con Regeneración Continua de Catalizador	
2.1 Torre de regeneración del catalizador.	46
2.2 Secciones del proceso de reformación catalítica con regeneración continua de catalizador	47
Capítulo 3 Modelos cinéticos de reformación catalítica continua	
3.1 Esquema de reacción propuesto por Krane.	52
3.2 Esquema de reacción propuesto por Henningsen-Burgaard-Nielson	53
3.3 Esquema de reacción propuesto por Marin y Froment.	55
3.4 Esquema de reacción propuesto por Padmavathi-Chaudhuri.	57
3.5 Esquema de reacción propuesto por Ramage, Graziani y Krambeck.	60
Capítulo 4 Simulador RefSYS	
4.1 Esquema de reformador catalítico de naftas AspenRefSYS	62
4.2 Rutas de reacción de reformación empleadas en Aspen RefSYS.	66

Capítulo 5 Simulación de la Reformadora de Naftas CCR de la Refinería de Minatitlán, Ver.

5.1 Ambiente de trabajo del simulador Aspen RefSYS.	72
5.2 Declaración de componentes y ecuaciones de estado.	72
5.3 Inserción de unidades de operación unitaria.	73
5.4 Especificación de corrientes de alimentación.	73
5.5 Especificación de las condiciones de operación.	74
5.6 Especificación de las condiciones de operación.	74

Capítulo 6 Análisis de Resultados y Conclusiones

6.1 Composición de la carga (Caso A).	80
6.2 Composición de la carga (Caso Pobre).	80
6.3 Composición de la carga arrojada por el simulador.	81
6.4 Sección de recontacto	85

Índice de tablas

Página

Capítulo 1 Reformación Catalítica

1.1 Licenciadores del proceso de reformación catalítica de naftas	39
---	----

Capítulo 4 Simulador RefSYS

4.1 Sistema de caracterización de carga (Aspen RefSYS).	63
4.2 Relación de los componentes de la alimentación (Aspen RefSYS).	64
4.3 Reacciones de reformación en Aspen RefSYS.	65

Capítulo 6 Análisis de Resultados y Conclusiones

6.1 Características generales de la carga a la reformadora	78
--	----

6.2 Contenido PIANO en la carga de alimentación Caso A	79
6.3 Contenido PIANO en la carga de alimentación Caso Pobre	79
6.4 Reformadora Catalítica CCR.	82
6.5 Datos del catalizador.	83
6.6 Distribución del catalizador en los reactores de reformación.	84
6.7 Carga de los calentadores.	85
6.8 Factor de calibración para las reacciones.	87
6.9 Estabilizadora.	89
6.10 Condiciones en la estabilizadora.	89
6.11 Perfiles estimados en la estabilizadora.	90
6.12 Perfil de presión en la estabilizadora.	91
6.13 Composición de los productos de la estabilizadora.	92
6.14 Resumen de resultados (Aspen RefSYS).	94
6.15 Propiedades del producto obtenido	95
6.16 Reactores (datos y resultados).	96
6.17 Breve análisis WHAT IF con algunas de las variables más importantes del proceso	97

Introducción

A principios del siglo XX se reconoció la necesidad e importancia de mejorar las propiedades de las naftas. Los procesos térmicos fueron los primeros en ser utilizados. En la década de 1940, un investigador químico eminente llamado Vladimir Haensel que trabajó para la UOP (Universal Oil Products) desarrolló un proceso de reformado catalítico que utiliza un catalizador que contiene platino y así nacieron los procesos catalíticos que ofrecieron mejores productos y altos índice de octano. Los primeros catalizadores estaban basados en un soporte de óxido de molibdeno, el proceso de platforming desarrollado por la UOP fue comercializado y entró en funcionamiento en 1949. La primera unidad de Platforming fue construido en 1949 en la refinería de la antigua empresa neerlandesa Refinación en Muskegon, Michigan.

En los años transcurridos desde entonces, muchas otras versiones del proceso han sido desarrolladas por algunas de las principales compañías petroleras y otras organizaciones. Hoy en día, la gran mayoría de la gasolina producida en todo el mundo se deriva del proceso de reformado catalítico.

El proceso de reformación catalítica ha sido un proceso de gran importancia en las refinerías ya que aporta el 60% vol. de la mezcla total en la elaboración de gasolina Pemex-magna y Pemex-premium. El objetivo original de este proceso fue el de mejorar las naftas de bajo octanaje provenientes de un corte de la destilación primaria, y así obtener compuestos de mezclas para combustibles de motores de octanaje, mediante la promoción catalítica de grupos específicos de reacciones química. Pronto empezaron a incluirse en la carga para unidades de reformación catalítica productos dentro de los límites de ebullición de la nafta, obtenidos por otros procesos (desintegración térmica, coquización, etc.) para mejorar el octanaje.

Como consecuencia, la reformación se expandió para incluir la producción de hidrocarburos aromáticos específicos. La industria química pudo así contar con tolueno, benceno de alta pureza y xilenos mezclados, obtenidos de fracciones del petróleo por la combinación de procesos tales como reformación, extracción de aromáticos y fraccionamiento. El hidrógeno, derivado de las reacciones de aromatización, se utiliza tanto en la preparación de la carga de las unidades reformadoras, como en otras aplicaciones para hidrot ratamiento. Generalmente se agregaban gases ligeros de hidrocarburos, productos derivados de las reacciones de desintegración, a los sistemas

de gas combustible de las refinerías. Se usaron butanos y otros productos derivados de la desintegración, para ajustar las presiones de vapor en las gasolinas; así para la mayoría de las refinerías y de los fabricantes de productos petroquímicos han encontrado que el proceso de reformación catalítica, desde sus inicios, es una herramienta cada vez más valiosa.

El proceso de reformación catalítica se ha estado mejorando continuamente para satisfacer las necesidades cambiantes de la industria; los esfuerzos combinados de las áreas de desarrollo de catalizadores y de ingeniería, han aumentado la flexibilidad del proceso de reformación, para poder satisfacer las necesidades actuales y futuras de la industria. Entre las innovaciones y avances que se han ido haciendo abarcan los parámetros de optimización, formulación del catalizador, diseño de equipos y maximización del reformado y producción de hidrógeno.

Al final de la década de 1960 ocurrió un desarrollo muy importante en los catalizadores: la comercialización de catalizadores bimetálicos para reformación. A la fecha; estos catalizadores han demostrado dar mejor actividad, estabilidad y selectividad que los catalizadores hechos solamente con platino. En muchos casos las refinerías han podido extender sus operaciones de reformación a mayores cantidades de carga y a niveles más altos de octanaje en los productos.

En 1971 se llevo a cabo el arranque de una reformadora que revolucionó el proceso. Se trata de la reformadora de Regeneración Catalítica Continua, que permite severidades extremadamente altas, sin hacer paros frecuentes debido a las desactivaciones catalíticas.

El objetivo del presente trabajo consiste en llevar a cabo la representación, análisis y simulación de la Nueva Unidad Reformadora de Naftas (CCR) de la Refinería de Minanitlán, Ver. por medio de la simulación de procesos utilizando el simulador AspenRefSYS. La planta tendrá la capacidad de procesar 30000 barriles/día (BPSD) para obtener un reformado con un RONC de 102, PVR 6psia y 1%mol C4 como máximo. Hidrógeno con una pureza de 90%mol como mínimo, un LPG con 1%mol C5+ como máximo

El presente trabajo está dividido en seis capítulos que se describen a continuación:

En el capítulo 1 se expone una descripción lo más detallada posible del proceso de reformación catalítica en donde se mencionan a grandes rasgos aspectos tales como su clasificación, alimentación y reacciones que ocurren dentro del proceso, catalizador que se emplea, etc.

En el capítulo 2 se aborda con especial atención dado que es el tema principal de esta tesis al proceso de reformación catalítica con regeneración continua de catalizador, los equipos empleados en ella, la regeneración del catalizador, etc

En el capítulo 3 se exponen algunos de los más importantes modelos cinéticos desarrollados con el fin de analizar el comportamiento del proceso de reformación catalítica de naftas.

En el capítulo 4 se explica el funcionamiento y características principales del simulador RefSYS que fue empleado en esta tesis para simular la planta

En el capítulo 5 se da una descripción de los pasos que se siguieron para la simulación de la planta de reformación catalítica, las condiciones de operación, etc

En el capítulo 6 se destinó a presentar el análisis de resultados obtenido del trabajo que se presenta.

En el capítulo 7 se presentan la conclusión de la simulación de la unidad reformadora a partir de los análisis previos del capítulo anterior y las recomendaciones para la mejora del trabajo presentado.

En el capítulo 8 se da una definición de los términos empleados en el trabajo a través de un glosario además de la bibliografía empleada para la elaboración de la tesis.

Capítulo 1

Reformación Catalítica

La reformadora catalítica de naftas

El objetivo principal del proceso de la reformación catalítica de naftas es la transformación de nafta virgen con bajo índice de octano a naftas de alto índice de octano incrementando las concentraciones de aromáticos e isoparafinas. Constituye un proceso en el cual las naftas son puestas en contacto con un catalizador constituido por cristales de aluminio soportado en alúmina en tres o cuatro reactores en serie o paralelo a elevadas temperaturas (450-520°C) y presiones que van desde 345 a 3540 kPa y con la presencia de hidrógeno (H_2/CH igual a 4-6mol/mol) con el fin de elevar el índice de octano de los hidrocarburos de la corriente de alimentación.

La carga de alimentación al proceso proviene de las unidades de destilación primaria, el cual además de contener estructuras nafténicas; cuenta con parafinas y baja concentración de compuestos aromáticos, esta nafta debe ser previamente hidrotratada para reducir la concentración de contaminantes a niveles tales que no envenenen la función hidrogenante-deshidrogenante del catalizador.

La principal tendencia del proceso de reformación catalítica de naftas es la máxima participación de los hidrocarburos parafínicos en la reacción de aromatización y la mejora de la selectividad del proceso. El éxito que se alcanza resolviendo estos problemas ha llevado al aumento considerable en la producción de productos deseados (reformado, hidrocarburos aromáticos) y a un aumento adicional en el número de octano de la gasolina reformada.

Estas mejoras en el proceso de reformación catalítica han implicado cambios tanto en la composición y las propiedades de los catalizadores que son utilizados y cambios en la tecnología del proceso.

En la primera etapa de la evolución del proceso de reformación, los catalizadores fueron generalmente alúminas platinadas, soportados sobre óxido de platino fluorados. Las unidades comerciales fueron diseñadas para trabajar a presiones de 35-40 kgf/cm², para producir gasolina con un índice de octano de 75 (MON) al ser procesado un amplio corte de nafta con un contenido total de hidrocarburos nafténicos y aromáticos de 35-37%

peso. El contenido de azufre de la carga de alimentación podría estar en una concentración máxima de 1000 ppm peso.

Bajo estas condiciones, la reacción principal para la formación de hidrocarburos aromáticos fue la deshidrogenación de naftenos.

El cambio al procesamiento de cargas hidrotratadas (contenido de azufre de 20-30 ppm en peso) hizo posible la participación de una cierta cantidad de hidrocarburos parafínicos en la reacción de deshidrociclización y así producir reformados con elevados números de octano de 76-80 (MON).

La segunda etapa en la evolución del proceso llevó el uso de cloro en los catalizadores de alúmina platinados, requerimientos más severos en el hidrotratamiento preliminar de la alimentación (contenido de azufre de 5-10 ppm peso), la introducción del secado de materia prima y el empleo de normas en el proceso que limitan la cantidad de humedad en la zona de reacción. El empleo de catalizadores clorados y los cambios introducidos de la tecnología de procesamiento hicieron posible lograr un considerable aumento en la rapidez de las reacciones de deshidrociclización de parafina, y obtener hasta un 40% de hidrocarburos aromáticos a presiones de 30-35 kgf/cm². Una modificación de este proceso hizo posible obtener un reformado con un número de octano de 95 (RON).

En la tercera y actual etapa de la evolución del proceso de reformación catalítica, catalizadores muy estables han sido desarrollados. El renio es el principal material utilizado como aditivo; el germanio e iridio son también empleados.

La ventaja más importante de los catalizadores polimetálicos es que la desactivación del catalizador es considerablemente más lenta que aquellos catalizadores platinados monometálicos. Debido a esto, la presión del proceso de reformación puede ser reducida cerca de 14-15 kgf/cm² en operación de cama fija y de 8-12 kgf/cm² en sistemas con catalizador en movimiento.

La reducción en la presión de operación dio una mejora considerable en la selectividad, particularmente al procesar alimentaciones con un elevado contenido de

hidrocarburos parafínicos. El papel de las reacciones de deshidrociclización llegó a ser más importante. En operaciones de baja presión, no menos del 50-60% de los hidrocarburos aromáticos formados en el proceso son obtenidos a partir de parafinas (24).

En la figura 1.1 se muestra un esquema de la evolución del proceso de reformación catalítica.

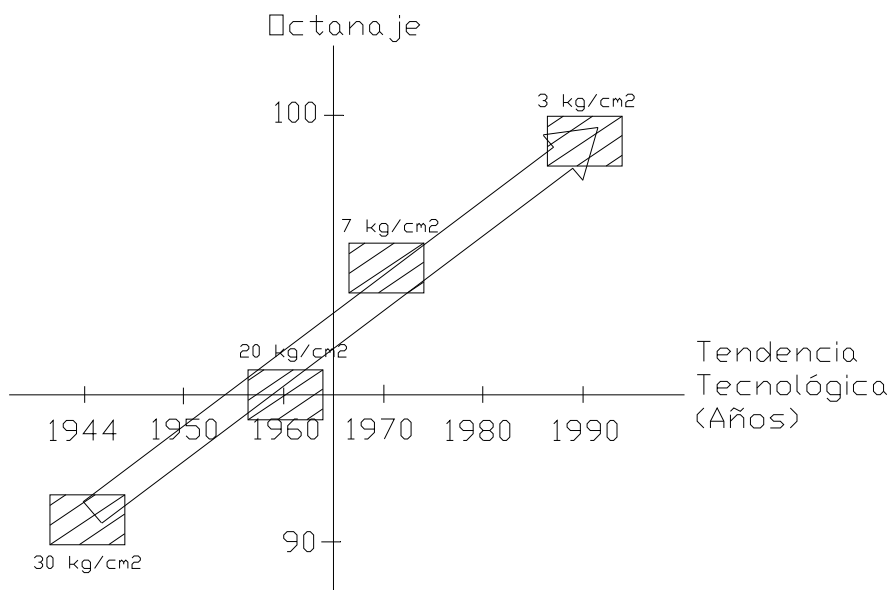


Figura 1.1 Evolución del proceso de reformación catalítica

Además de producir gasolinas de alto octanaje en la reformación catalítica se producen LPG, pentanos y constituye la fuente principal de suministro de H_2 a plantas como alquilación, isomerización, hidrotratamiento, etc.

La reformación catalítica ha ido evolucionando. Los cambios en diseño del proceso tienen el fin de lograr algunos de los siguientes objetivos:

- Gran producción de reformado con alto índice de octano
- Regeneración más eficiente del catalizador
- Mayor ciclo de vida del catalizador e incremento de la estabilidad superficial
- Bajas presiones de operación y menor recirculación de hidrógeno.

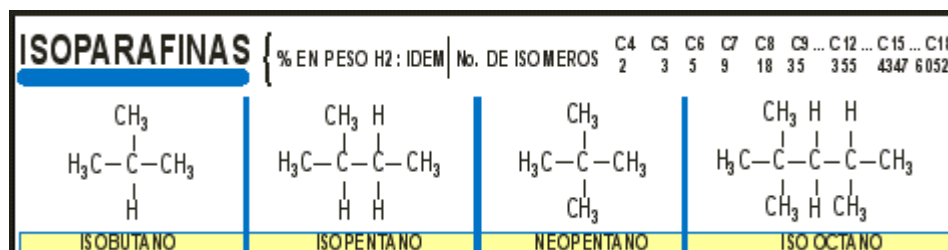
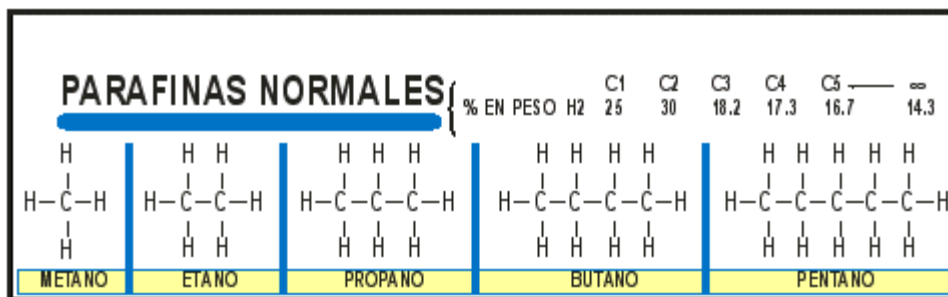
Constitución de la alimentación a la reformadora

Las naftas que provienen de distintas unidades que forman parte de una refinera constituyen la alimentación a la unidad de reformación catalítica, tales naftas presentan diferentes propiedades como su composición, intervalo de ebullición, etc. A continuación se describe la composición general de la nafta, que es importante considerar porque es un indicador de la facilidad de reformación de la nafta

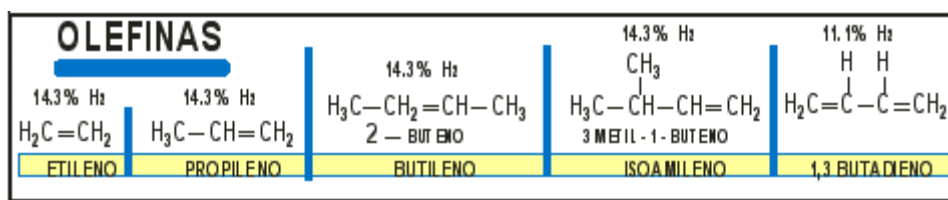
Composición de la nafta

La composición de una nafta dada depende del tipo de crudo, del intervalo de ebullición de la nafta y si es obtenido directamente de la destilación de crudo o producido a partir del craqueo catalítico térmico. Los principales componentes de la nafta son los siguientes:

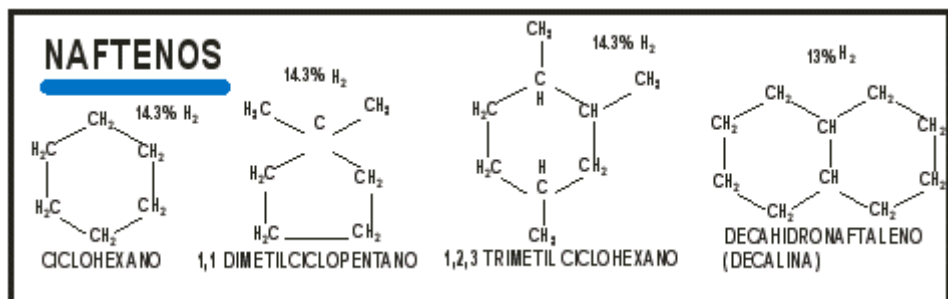
Parafinas o alcanos. Son hidrocarburos alifáticos saturados con la fórmula general C_nH_{2n+2} . Pueden estar constituidos de cadenas lineales (n-parafinas) o estructuras ramificadas (isoparafinas). El punto de ebullición incrementa de 25-30°C por cada átomo de carbono presente en la molécula, y el punto de ebullición de una n-parafina es siempre mayor que el que presenta una isoparafina con el mismo número de átomo de carbono. De la misma manera la densidad aumenta con el incremento del número de átomos de carbono.



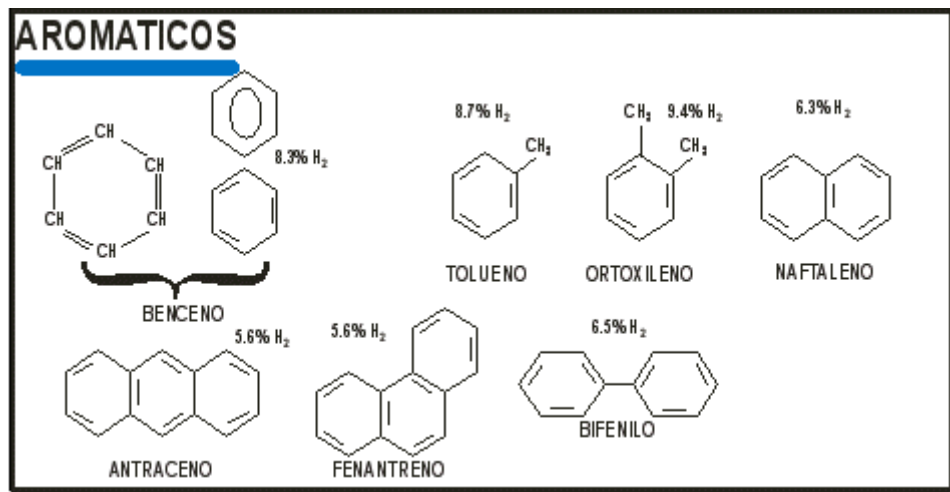
Olefinas o alquenos. Son hidrocarburos alifáticos insaturados. Al igual que las parafinas, pueden estar constituidos de cadenas lineales o estructuras ramificadas, pero contiene uno o más dobles enlaces. Las monoolefinas presentan la fórmula general C_nH_{2n} .



Naftenos o cicloalcanos. Son hidrocarburos cíclicos saturados que contienen al menos una estructura en forma de anillo. La fórmula general para los mononaftenos es C_nH_{2n} . Los naftenos más abundantes en el petróleo tienen un anillo de cinco o seis átomos de carbono. Los anillos pueden contener estructuras parafínicas unidas a sus lados. El punto de ebullición de estos compuestos es mayor que el de una parafina normal con el mismo número de átomos de carbono.



Aromáticos. Poseen la fórmula general C_nH_{2n-6} y contienen uno o más anillos poli-insaturados (dobles enlaces conjugados). Estos anillos bencénicos pueden tener parafinas unidas a sus lados o unido con otros anillos nafténicos o aromáticos. El punto de ebullición y la densidad de estos compuestos poli-insaturados son altos en comparación con las parafinas o naftenos con el mismo número de átomos de carbono.



La reactividad de los enlaces insaturados hacen a los aromáticos C_6 , C_7 , C_8 o al BTX (benceno, tolueno y xileno) importantes bloques de construcción para la industria petroquímica. Los aromáticos presentan un alto índice de octano.

Clasificación de las naftas

Las naftas que provienen de otras unidades de refinación pueden ser clasificadas como a continuación se indica (16).

Nafta Directa

Las fuentes principales de alimentación a la reformadora son nafta directa pesada, con un intervalo de temperatura de ebullición de 85-165 °C. En la práctica nafta directa ligera (C₅ a 85 °C) no es una buena alimentación a la reformadora porque está compuesta en su mayor parte por parafinas de bajo peso molecular, los cuales tienden a craquearse a butano y fracciones ligeras. Por otra parte, los hidrocarburos con puntos de ebullición por arriba de 180 °C son fácilmente hidrocraqueados que tiene como consecuencia la deposición de carbón sobre el catalizador de reformación.

La composición y cantidad de nafta directa varían significativamente dependiendo del origen del crudo y su gravedad API.

Nafta craqueada

Productos derivados de otras unidades de procesamiento en la refinería, los cuales poseen aproximadamente el mismo intervalo de ebullición de la nafta directa, son añadidos a los anteriores como carga de alimentación a la reformadora. Las fuentes principales de tales naftas son: la unidad reductora de viscosidad, la coquizadora, la hidrotratadora y la FCC, de aquí su denominación dado que todas estas unidades producen naftas por medio del craqueo de fracciones pesadas. El porcentaje de naftas craqueadas que son mezclados con la nafta directa depende en la disponibilidad de estas corrientes, diseño y configuración de la hidrotratadora al proceso de mezclado de nafta.

Las naftas craqueadas generalmente contienen más azufre, nitrógeno, y olefinas; además los compuestos de azufre y nitrógeno son en su mayoría aromáticos, producidos durante el craqueo de largas cadenas de aceite pesado. Generalmente estos tipos de compuestos de azufre y nitrógeno son más difíciles de hidrotratar.

Nafta proveniente de la unidad reductora de viscosidad

Nafta proveniente de la unidad reductora de viscosidad especialmente las obtenidas a partir de alimentación con un elevado contenido de azufre, contiene cerca de 15000 ppm de azufre y 500 ppm de nitrógeno básico. Tales concentraciones de heteroátomos requieren un hidrotreatmento severo para preparar una carga de alimentación conveniente. Por lo tanto, esta nafta es agregada a la nafta directa en pequeños porcentaje.

Nafta proveniente de la coquizadora

Sus propiedades no difieren significativamente de la nafta de la unidad reductora de viscosidad; sin embargo el proceso de producción es de cuatro a cinco veces más alto, lo cual significa que las unidades coquizadoras cuentan con más procesos de coquización de nafta en la producción que de reformadora.

Nafta de la FCC

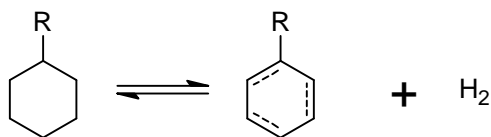
El craqueo catalítico de gasóleos de vacío o residuos de la destilación atmosférica producen cantidades de naftas significativas; de hecho, la unidad de FCC es la mayor fuente de la mezcla total en la elaboración de gasolinas, constituyendo del 30 al 40% de la misma en una refinería de los Estados Unidos. El FCC contribuye solamente 36% de la gasolina pero el 98% de azufre en la mezcla.

Reacciones del proceso de reformación

Dada la cantidad de compuestos que participan en las reacciones de reformación, es muy común agrupar aquellos de característica y comportamiento semejantes, asumiendo que varios isómeros con el mismo grupo funcional reaccionan de forma similar. A continuación se da una explicación de las reacciones de reformación (14, 19).

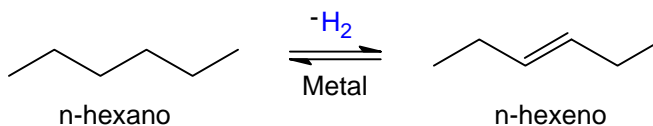
Deshidrogenación de naftenos

El paso final en la formación de un compuesto aromático a partir de un nafteno es una deshidrogenación de un ciclohexano. La reacción de un ciclohexano con el correspondiente compuesto aromático, es extremadamente rápida y de esencia cuantitativa. Esta reacción es endotérmica y es promovida por una función de catalizador metálico que se favorece por altas temperaturas y bajas presiones en la reacción. A continuación se muestra un ejemplo de la reacción anterior:



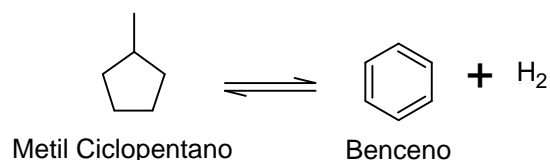
Deshidrogenación de parafinas

Se trata de una reacción en equilibrio (hidrogenación-deshidrogenación), para la cual, a menor temperatura se favorece la hidrogenación, mientras que para mayores temperaturas se favorece la deshidrogenación. Esta reacción constituye un paso intermedio de otras reacciones, como la isomerización. Las reacciones de deshidrogenación son de carácter endotérmico, catalizadas por el platino. Un ejemplo de este tipo de reacción se da a continuación:



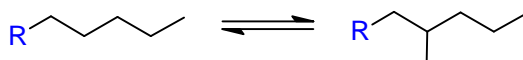
Isomerización de naftenos

La isomerización de un ciclopentano a un ciclohexano deberá ocurrir como primer paso en la conversión del ciclopentano en el compuesto aromático. Esta isomerización implica una redistribución anular y la probabilidad de que el anillo se abra para formar una parafina es muy alta; por lo tanto la reacción de los alquilciclopentanos a los ciclohexanos no es de naturaleza cuantitativa. Esta reacción depende en gran medida de las condiciones del proceso. Un ejemplo de esta reacción se muestra a continuación:



Isomerización de parafinas

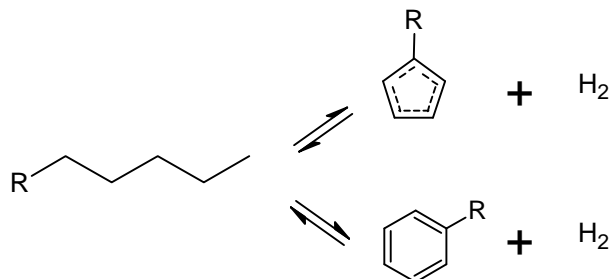
Esta reacción es importante debido a la cantidad de parafinas lineales presentes en la nafta y que son transformadas en parafinas ramificadas gracias a la acción concertada tanto de los sitios ácidos como metálicos del catalizador. Se trata de una reacción cuya rapidez no es tan alta como la de la deshidrogenación de naftenos, pero con rapidez mayor a la de la deshidrociclización y la hidrocracking. El mecanismo propuesto para este tipo de reacciones es el siguiente:



Deshidrociclización de parafinas

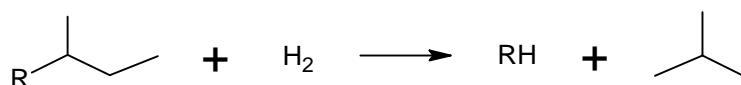
Esta reacción, que es de carácter endotérmico, ocurre, al igual que la reacción de isomerización, por la acción concertada de la función ácida y metálica, ya que involucra pasos intermedios de hidrogenación-deshidrogenación e isomerizaciones. Se trata de una reacción difícil de promover y para la cual se requieren cadenas de al menos seis átomos de carbono, las cuales son más favorablemente deshidrociclizadas a medida que sea más larga la cadena de hidrocarburos, pues existe mayor flexibilidad y probabilidad de arreglos

a medida que se incrementa el número de átomos de carbono en cadenas lineales de la molécula.



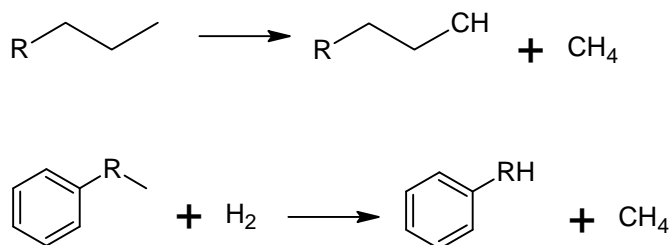
Hidrocracking

La reacción de hidrocracking de la parafina es relativamente rápido y está ayudado por la alta presión y temperatura. La desaparición de las parafinas del rango de ebullición de la gasolina a través del hidrocracking, concentra definitivamente los compuestos aromáticos en el producto, contribuyendo por lo tanto a mejorar el octanaje. La reacción consume sin embargo hidrógeno y el resultado es una producción menor de reformados.



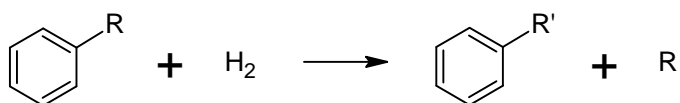
Demetilación

Las reacciones de demetilación ocurren por lo general solo en operaciones de Platforming (regeneración catalítica continua) muy severas (en las cuales la temperatura y la presión son muy elevadas). La reacción es catalizada por metal y favorecida por alta temperatura y presión. La reacción puede estar inhibida por la atenuación de la función de catalizador metálico a través de la función de azufre o un segundo metal.



Dealquilación de los compuestos aromáticos

Esta reacción es similar a la demetilación de aromáticos, y difiere tan solo en el tamaño del fragmento que se retira del anillo. Si la cadena natural de alquilo es lo suficientemente grande, esta reacción puede observarse como un ion carbonium catalizado por ácido y que causa un rompimiento en la cadena lateral. La reacción de dealquilación también se favorece por las altas temperaturas y presiones.



Debido a la amplia gama de parafinas y naftenos incluidos en la alimentación de materia prima en la unidad reformadora y debido a que los promedios de reacción varían considerablemente con respecto del número de carbono del reactante, estas reacciones ocurren en serie y paralelo entre sí, formando el esquema complejo de reacción general que se indica en la figura 1.2:

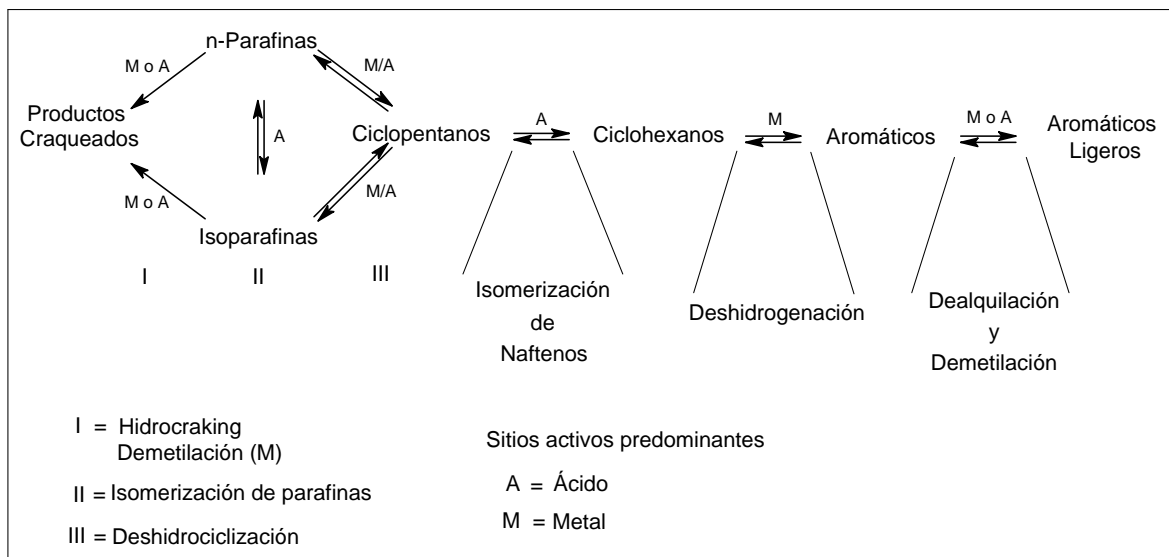


Figura 1.2 Esquema generalizado de reacción Platforming

Catalizador de reformación

Como se mencionó anteriormente actualmente el catalizador comúnmente empleado en el proceso de reformación catalítica de naftas consiste en pequeños cristales de platino soportados en alúmina, generalmente con la inclusión de un segundo metal, como estaño (Sn), renio (Re), iridio(Ir) o germanio (Ge), además de cloro como promotor de acidez.

Por lo general el catalizador está hecho de una fase metálica dispersa sobre un sólido soporte ácido. La fase metálica, - platino promovido con otro metal noble tal como con Re, Ir, Sn o Ge (16)- es el responsable de las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, mientras que la fase ácida (Al_2O_3); isomerización, ciclización y cracking (22). En la siguiente sección se dará una explicación detallada de los componentes del catalizador de reformación.

Componentes del catalizador de reformación

Alúmina.

Es el componente que constituye el soporte del catalizador, y el que define la mayoría de sus propiedades. Se trata de óxido de aluminio (Al_2O_3) en forma de sólido poroso, y cuyas fuentes de obtención son principalmente la gibsita, bayerita y bohemita (16).

Dependiendo de la fuente y del método de preparación, se tiene una amplia gama de alúminas con diferentes propiedades estructurales y cristalinas, para las que existe una clasificación con letras griegas dependiendo de la fase cristalina e hidratación de la alúmina.

La serie de transformaciones que sufre la alúmina en función de la temperatura son por lo general de carácter irreversible.

Los dos tipos de alúmina más empleados como soporte para los catalizadores de reformación son las alúminas de transición identificadas como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, de las

cuales predomina substancialmente el uso de la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ya que es térmicamente más estable que la eta-alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) en el sentido de que la segunda pierde más fácilmente área superficial durante el proceso de regeneración (16).

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una estructura cristalina de empaquetamiento cúbico compacto, con arreglos cristalinos tetraédricos y octaédricos. Con un área superficial de aproximadamente 200 a 250 m^2/g .

Aunado al área superficial, es preciso mencionar las propiedades mecánicas del soporte, ya que para su aplicación comercial, es preciso darle una forma definida al soporte para facilitar su transportación, manejo y fluidez dentro del equipo. En el caso particular del proceso de Reformación con Regeneración Continua de Catalizador, los catalizadores se presentan de 1/16", 1/8" o 1/4" (16); sin embargo se prefiere la forma de esferas de 1/8" porque con esta medida, no se tiene una excesiva caída de presión al atravesar la cama catalítica y por tener además la fluidez y rigidez estructural necesarias para el proceso (21).

Platino

El platino es un metal de transición del grupo III con la notable capacidad de catalizar la mayoría de las reacciones de reformación descritas anteriormente. Ello obedece a su capacidad de deslocalizar sus electrones de valencia y formar ligandos, además de presentar variación de sus estados de oxidación y coordinación. Existe en el catalizador de reformación en sus estado reducido (Pt^0), en forma de pequeños cristales dispersos en el soporte, coordinados con átomos de cloro y oxígeno adyacentes que los mantiene fijos al soporte, comúnmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18).

La cantidad de platino presente en el catalizador comprende solo una pequeña fracción del peso total del mismo, del orden del 0.3% y 0.7% (16), existiendo además dos clasificaciones en el caso de catalizadores bimetálicos: catalizadores balanceados, cuando el segundo metal está presente en la misma proporción que el platino y desbalanceados, cuando alguno de los dos está presente en mayor proporción.

Los cristales de platino (combinados con estaño) oscilan entre los 20 y 25 Å y están formados por arreglos de 20 a 40 átomos metálicos. La distancia que separa un metal del siguiente es grande, comparada con el tamaño del cristal; sin embargo, se presentan los fenómenos de migración y aglomeración, dada la inherente movilidad de los átomos de platino a medida que forman complejos con oxígeno y cloro (18).

Estaño

Es el promotor metálico que proporciona estabilidad térmica tanto al platino como al soporte, disminuyendo la rapidez de depósito de carbón y las reacciones de hidrogenólisis. Particularmente el estaño que contiene el catalizador modifica la densidad electrónica del componente metálico activo (platino) incrementando las reacciones de deshidrociclización de parafinas. Por otra parte, de acuerdo con interacciones geométricas y electrónicas disminuye las reacciones de hidrogenólisis. Asimismo el estaño cambia la distribución de acidez del soporte, al reducir el número de sitios fuertes provocando menor selectividad a la desintegración y menor formación de precursores de coque. El estaño promueve la estabilidad de la dispersión cristalina de platino a cambios térmicos e hidrotérmicos (19).

Cloro

El cloro es el elemento que determina la acidez del catalizador (22). Si la acidez del catalizador es muy fuerte, conduce a un exceso de hidrodeseintegración y depositación de coque en el catalizador, por otra parte si la acidez es muy débil no permite que las reacciones de isomerización y deshidrociclización procedan con la rapidez apropiada y esto se traduce en un incremento de producción de ligeros, por lo tanto una disminución de la cantidad de reformado. (18)

Además de promover la acidez, el cloro juega un papel fundamental en la redispersión de platino durante la regeneración del catalizador, pues los complejos que forma el platino con el oxígeno y cloro adyacentes permiten a la platino migrar en la superficie del catalizador tanto para aglomerarse, como para redispersarse.

La cantidad de cloro presente en el catalizador depende de muchos factores y cambia constantemente, pero se mantiene en niveles de alrededor de 0.1-1% en peso (16).

El cloro puede ser eliminado del catalizador por las siguientes causas:

- Humedad excesiva, tanto en el proceso de reformación como en la regeneración
- Contaminantes en la carga, principalmente compuestos nitrogenados
- Temperaturas elevadas durante la regeneración del catalizador.

Desactivación del catalizador de reformación (26)

El catalizador de reformación es un catalizador bifuncional. La actividad del catalizador en una reformadora es una función de varios factores, que a continuación se presentan:

1. Deposición de coque en el catalizador
2. Ambiente de agua/cloro
3. Venenos temporales como el azufre
4. Venenos permanentes como plomo, zinc y cobre
5. Área superficial del catalizador
6. Tamaño de los cristales de platino
7. Aglomeración
8. Cambio de la gamma alúmina a alfa alúmina
9. Atrición del catalizador

Los factores a partir del 5 hasta el 9 son básicamente cambios mecánicos en el catalizador y ocurren principalmente durante la regeneración del catalizador.

Existen varias teorías sobre la deposición del coque, uno o más de ellos pueden ser correctos. El concepto general de mayor aceptación es que el coque es formado por la condensación de hidrocarburos policíclicos. Un segundo concepto generalmente aceptado es que los policíclicos son formados a partir de una olefina intermedia creada principalmente durante la ciclización (y en cierto grado durante la isomerización) de naftenos a partir de parafinas y aromáticos.

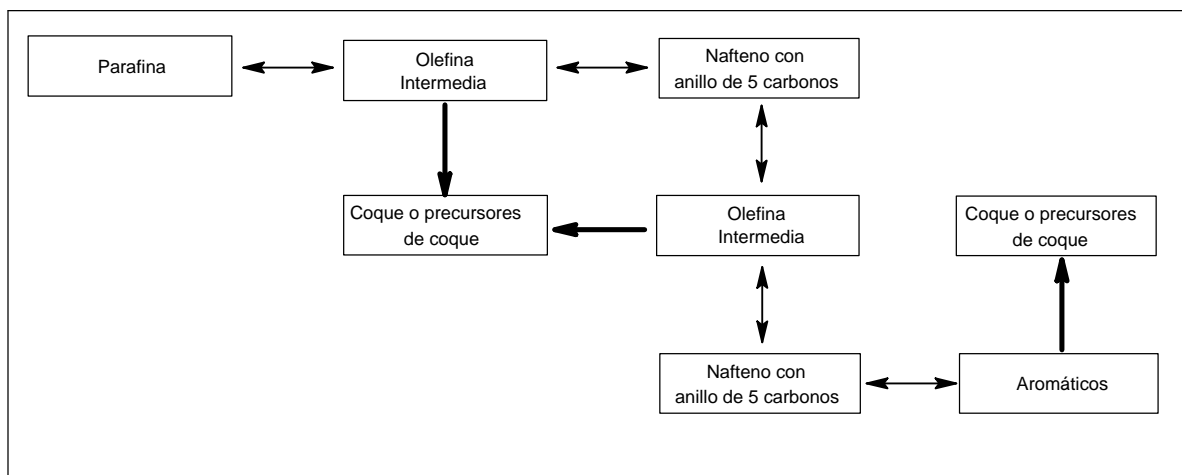


Figura 1.3 Esquema de formación de coque

Venenos del Catalizador (14)

Azufre

La concentración máxima permitida en la alimentación de nafta es 0.5 ppm por peso. La operación de 0.1 a 0.2 ppm por peso en la alimentación es normalmente posible con la mayoría de hidrotratadores de nafta los cuales proporcionaran un aseguramiento adicional de logro de la máxima estabilidad y selectividad del catalizador. La contaminación de azufre en la unidad de reformación produce una atenuación de la actividad de platino. Lo anterior significa que las reacciones de hidrocracking (función ácida) aumentarán en relación con las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización (función metálica). Entre los efectos, resultantes que se observan está:

- Disminución en la producción de hidrógeno
- Disminución de la pureza de hidrógeno de gas reciclado
- Aumento de hidrocracking
- Reducción del delta T
- Menor producción de C₅+
- Menor actividad de catalizador para casos más severos
- Aumento del promedio de coquización del catalizador.

Nitrógeno

La concentración máxima permitida de nitrógeno en la carga de nafta es de 0.5 ppm por peso. El nitrógeno es un tóxico de función ácida. El nitrógeno orgánico que penetra en la unidad de reformación catalítica con regeneración continua de catalizador se transformará en amoníaco, éste reaccionará con el cloruro en el catalizador para formar cloruro de amonio volátil.

El efecto general consiste en reducir el nivel de cloruro del catalizador produciendo lo que se señalan a continuación:

- Pérdida de la actividad del catalizador
- Aumento en la producción de hidrógeno
- Aumento en la pureza de hidrógeno
- Aumento en el valor Delta T del reactor.

Agua

Una unidad de Platforming se desempeña mejor cuando la alimentación que le llega a la unidad se encuentra esencialmente seca y se mantiene el equilibrio agua-cloruro a través de los sistemas de inyección. El contenido de agua en el gas de reciclado de 30 ppm indica una cantidad excesiva de agua, oxígeno disuelto, o una combinación de oxígeno en la alimentación hacia la unidad de reformación. El agua tiende a actuar como un tóxico de la función del metal, también produce un devastamiento del cloruro que se encuentra en el catalizador y formar el HCl para formar el gas de reciclado. Entre los efectos, resultantes que se observan está:

- Disminución en la producción de hidrógeno
- Disminución en la pureza de hidrógeno en el gas de reciclado
- Mayor producción de C₃ y C₄
- Reducción de los valores de Delta T
- Menor producción de C₅+
- Mayor tasa de coquización en el catalizador
- Aumento en los niveles HCl en el gas de reciclado (14)

Metales

Debido a los efectos cuantitativos e irreversibles de la contaminación de metales de los catalizadores de reformación, no deberían existir niveles detectables de metales en la carga de la unidad. La mayoría de los metales son tóxicos para la función de platino del catalizador. En términos generales la intoxicación por metal ocurre cromatográficamente en todos los reactores, cargando completamente el catalizador del primer reactor antes de pasar al siguiente de reactor.

Los efectos observables serán una pérdida menos severa en la delta de temperatura del reactor afectado, una pérdida de actividad y selectividad generalizadas del catalizador, a medida que una cantidad cada vez mayor del catalizador se contamine.

La concentración máxima permitida de los metales es $Pb+As+Cu \leq 20$ ppb.

Reacciones de regeneración del catalizador

Como se mencionó en la sección anterior durante el proceso de reformación el catalizador sufre fenómenos de desactivación, aglomeración, etc que se traduce en reducción de las propiedades deseadas del productos principalmente la calidad, lo cual se refleja principalmente en el costo del mismo; por esta razón es indispensable llevar a cabo la regeneración del catalizador empleado.

El objetivo de la regeneración es hacer que el catalizador retorne a un estado la más cerca posible de la condición de catalizador fresco, lo cual quiere decir que el catalizador regenerado debe poseer las siguientes propiedades (14):

1. La superficie de área debe ser alta.
2. Los metales deberán encontrarse en estado de reducción.
3. Los metales deben ser altamente dispersos.
4. La relación de halógeno / acidez debe encontrarse en el nivel adecuado.

A continuación se muestran los pasos que se llevan a cabo para la regeneración del catalizador (21):

Quemado del carbón

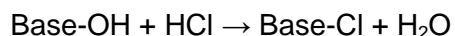
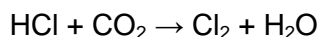
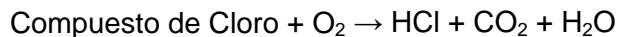
La primera etapa consiste en el quemado del coque contenido en el catalizador. El quemado se lleva en contacto con oxígeno por medio de una reacción de combustión. Esta reacción es exotérmica con la producción de dióxido de carbono y agua.



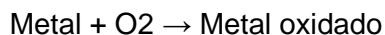
Esta reacción es necesaria y deseable para remover coque, pero puede dañar al catalizador. Eso resulta en un aumento de temperatura sobre el catalizador, y las altas temperaturas incrementan enormemente el riesgo de un tipo de daño permanente al catalizador. Debido a esto el quemado debe ser controlado, lo cual se logra controlando el contenido de oxígeno durante la combustión. En condiciones normales de operación, el contenido de oxígeno se mantiene entre 0.5 y 0.8 %mol.

Oxícloración

El segundo paso ajusta el contenido de cloro, oxida y dispersa el metal sobre el catalizador. Estas reacciones se llevan a cabo por medio de reacciones complejas con oxígeno y compuestos orgánicos de cloro. Estas reacciones necesitan tanto oxígeno como cloro. Las reacciones para el ajuste de cloro son como sigue:



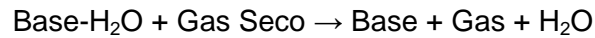
El cloro es indispensable sobre el catalizador para mantener una actividad apropiada de la función ácida. Las reacciones de oxidación y redispersión pueden resumirse como sigue:



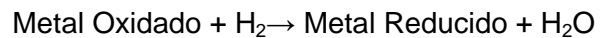
Mientras mejor sea la distribución del metal sobre la superficie del catalizador mejor será la función metálica del mismo.

Secado

El tercer paso seca el exceso de humedad del catalizador. Este exceso de humedad sobre el catalizador proviene de la etapa de quemado del coque. El secado se lleva a cabo cuando un gas caliente y seco fluye a través del catalizador. La reacción para el secado se ilustra como sigue:

**Reducción**

El cuarto paso convierte el metal de un estado oxidado a un estado reducido. Esto debe realizarse después de la etapa de oxiclорación para restablecer el catalizador a un estado que es catalíticamente activo en los reactores. La reacción se lleva a cabo en contacto con hidrógeno por medio de la siguiente reacción.



Procesos de reformación catalítica

Las unidades de reformación catalítica de nafta generalmente se clasifican en tres categorías dependiendo de la frecuencia y modo de regeneración del catalizador (16):

- Semi-regenerativas
- Cíclicas
- Continuo o de cama móvil

Unidades semi-regenerativas

El proceso semi-regenerativo es caracterizado por una operación continua durante largos períodos, con un decremento en la actividad del catalizador. Eventualmente las reformadoras son puestas fuera de funcionamiento periódicamente para regenerar el catalizador *in situ* como resultado de la deposición de coque. La regeneración es llevada a cabo a bajas presiones (aproximadamente 8 bar) con aire como fuente de oxígeno. El desarrollo de catalizadores de reformación bimetálicos o multimetálicos con la capacidad de tolerar altos niveles de coque ha permitido a las unidades semi-regenerativas operar a 14-17 bar con un ciclo similar obtenido a altas presiones.

El proceso semi-regenerativo es un proceso de reformación convencional el cual opera continuamente por un período superior a 1 año. A medida que la actividad catalítica disminuye, la producción de aromáticos y la pureza de los productos sufren un decremento debido al incremento del hidrocracking.

Las unidades semi-regenerativas generalmente son construidas con tres o cuatro reactores en series. El cuarto reactor está unido a otra unidad para permitir un incremento en severidad manteniendo el mismo ciclo de vida. Mientras mayor sea el ciclo de vida requerido, una mayor cantidad de catalizador son requeridos. La conversión se mantiene más o menos constante elevando la temperatura de reacción ya que de esta manera se declina la actividad del catalizador.

El RON (Research Octane Number) obtenido por medio de esta unidad está en el rango de 85-100, dependiendo de la calidad carga de alimentación, gasolinas y cantidades requeridas tanto en la condición de operación para lograr un cierto ciclo de

vida planeado (seis meses a un año). El catalizador puede ser regenerado de cinco a diez veces antes de que su actividad se sitúe por debajo del mínimo económico en donde es removido y reemplazado.

En la figura 1.4 se muestra la conformación de una unidad reformadora semi-regenerativa.

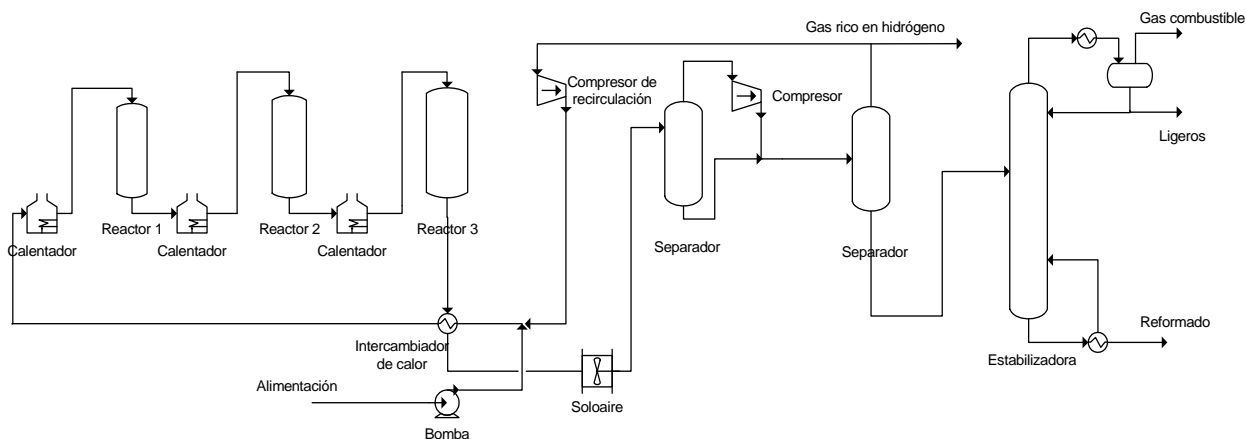


Figura 1.4 Unidad de reformado semi-regenerativo

Unidades cíclicas

El proceso cíclico generalmente emplea cinco o seis camas fijas de catalizador, similar al proceso semi-regenerativo, con un reactor adicional (swing), el cual es un reactor de repuesto; este reactor puede sustituir alguno de los reactores regulares en un tren, mientras que el reactor regular está siendo regenerado. De esta manera, solamente un reactor tiene que colocarse fuera de operación en un tiempo determinado para su regeneración. Usualmente todos los reactores son del mismo tamaño. Así el catalizador es menos utilizado en la primera fase; por lo tanto, se regenerará a intervalos más grandes en etapas posteriores.

El proceso cíclico puede ser operado a bajas presiones, una alimentación con amplios intervalos de ebullición y baja proporción de hidrógeno/alimentación. La rapidez de deposición del coque a bajas presiones y alto índice de octano (RON de 100-104) es

tan alto que el catalizador se agota en los reactores individuales en intervalos menores de una semana a un mes.

El diseño del proceso cíclico tiene la ventaja de operar a baja presión en la unidad para obtener un alto rendimiento en la producción del reformado C_5+ e hidrógeno. La actividad general del catalizador, conversiones, y la pureza de hidrógeno varía menos en relación con el tiempo, en comparación con una unidad semi-regenerativa. Sin embargo, un inconveniente de este proceso es que todos los reactores se alternan frecuentemente entre una atmósfera reductora durante la operación normal y una oxidante durante la regeneración.

En la figura 1.5 se presenta una unidad típica de reformación catalítica cíclica

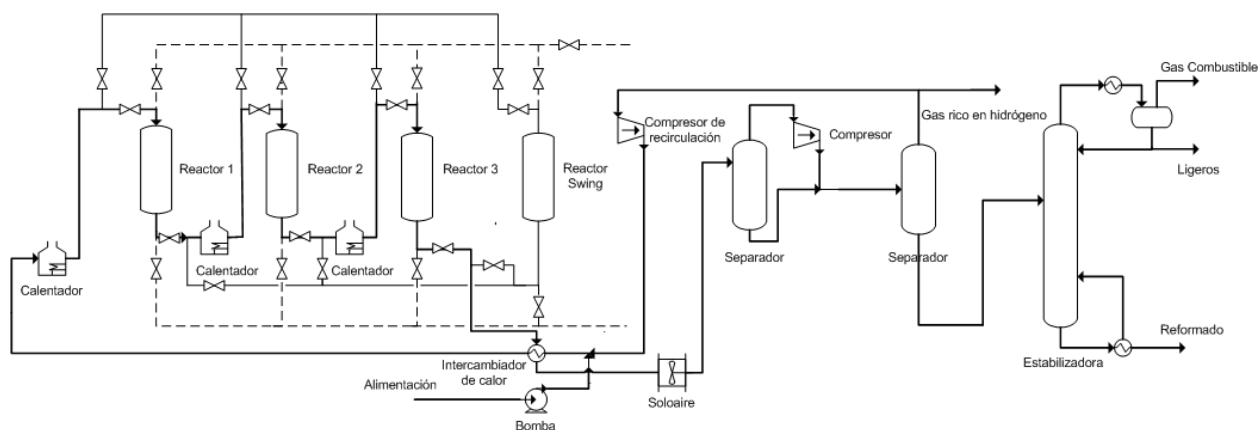


Figura 1.5 Unidad de reformado cíclico

Unidad con Regeneración Continua

El proceso de reformación continuo fue desarrollado por la Universal Oil Products (UOP) en 1960 para producir grandes cantidades de reformado con altos índice de octano e hidrógeno de alta pureza sobre una base continua. Se le denomina continua o CCR por sus siglas en inglés (Continuous Catalytic Reforming) debido a que el catalizador empleado en el proceso se regenera continuamente.

El proceso se caracteriza por tener alta actividad del catalizador en una cantidad reducida de éste, reformado más uniforme con alto contenido de aromático e hidrógeno de alta pureza. El proceso puede lograr y sobrepasar las severidades de reformación y evitar el inconveniente del proceso cíclico. En este proceso, pequeñas cantidades de catalizador son retirados continuamente del reactor, transportados a una unidad de regeneración, en donde el catalizador es regenerado y posteriormente enviado de vuelta al reactor. En la mayoría de los diseños de las unidades cíclicas, todos los reactores se apilan uno sobre otros. El cuarto reactor puede ser colocado al lado de los reactores apilados. El sistema del reactor tiene una cama común del catalizador que se mueve como una columna de partículas de arriba hacia abajo de la sección de reacción.

El catalizador coquizado es retirado del último reactor y enviado al reactor de regeneración, donde el catalizador es regenerado sobre una base continua. Sin embargo, el paso final de regeneración (reducción del platino oxidado y el segundo metal) tiene lugar en la parte superior del primer reactor o en la parte inferior del tren de regeneración. El catalizador fresco o regenerado es agregado en la parte superior del primer reactor para que la cantidad de catalizador permanezca constante. El catalizador se transporta a través de los reactores y del regenerador por gravedad, mientras que el transporte del catalizador del último reactor a la parte superior del regenerador y de regreso hacia el primer reactor es por medio del método del ascenso de gas. La rapidez de circulación del catalizador es controlado para prevenir alguna declinación en el rendimiento de reformado o la producción de hidrógeno.

En otro tipo de diseño, los reactores individuales son colocados separadamente, como en el proceso semi-regenerativo, con la modificación del movimiento del catalizador desde la parte inferior de un reactor hacia la parte superior del próximo reactor en línea. El catalizador regenerado es enviado al primer reactor y el catalizador gastado es retirado desde el último reactor y transportado de vuelta al regenerador.

El proceso de reformación continua es capaz de operar a bajas presiones y alta severidad por medio del manejo de la rápida deposición del coque sobre el catalizador a un nivel aceptable. Las presiones de operación se sitúan en el rango de 3.5-17 bar y el índice de octano del reformado obtenido se encuentra en el intervalo de 95-108. Los

beneficios adicionales de este proceso son la eliminación del tiempo de inactividad para la regeneración del catalizador y producción permanente de hidrógeno a pureza constante.

En la figura 1.6 se muestra la conformación de una unidad con regeneración continua o de cama móvil.

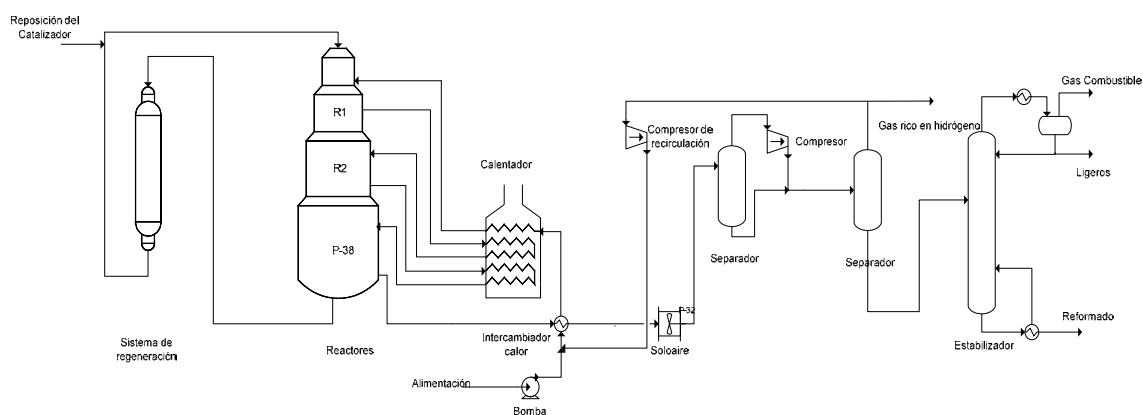


Figura 1.6 Unidad con regeneración continua

Existen otros procesos comerciales disponibles en el mundo (25) que son dominados por los licenciadores UOP y Axens Technologies en la reformación catalítica de tipo continuo y semirregenerativo. Entre otros licenciadores se encuentran HoudryDivision, Chevron, Engelhard, Exxon-Mobil, y Amoco. Los procesos difieren en el tipo de operación, tipo de catalizador, el proceso de regeneración del catalizador y el diseño de proceso. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de los procesos comerciales de reformación catalítica.

Tabla 1.1 Licenciadores del proceso de reformación catalítica de naftas

Licenciador	Proceso	Tipo de proceso y características principales	Comentarios
UOP	Platforming	Semirregenerativo; CCR; Cycle Max regenerator; sistema de recuperación de productos	800 unidades con 8 millones Bpd
Axens	Octanizing	Semirregenerativo; CCR; formación dual para proceso convencional de revampeo	100 unidades con licencia
Houdry Div. Of Air Products	Aromizing	Semiregenerativo; gasolina de alto octano y aromáticos	0.3 millones Bpd
Engelhard	Houdriforming	Semiregenerativo o semicíclico	1.8 millones Bpd
ExxonMobil	Magnaforming	Semiregenerativo o semicíclico	1.4 millones Bpd
Chevron	Powerforming	Semiregenerativo; operación a baja presión	1 millones Bpd
Amoco	Rheniforming	Semiregenerativo o cíclico	0.5 millones Bpd
	Ultraforming		

(Fuente (25))

Capítulo 2

Reformación Catalítica con Regeneración Continua de Catalizador

Proceso de Reformación Catalítica Continua de Naftas

La unidad de reformación catalítica con regeneración continua del catalizador fue descrita en el capítulo 1. A continuación se describen a detalle partes que conforman el proceso CCR (14).

Sección de pretratamiento de la carga de alimentación

La alimentación al proceso debe ser hidrotratada adecuadamente para disminuir los contenidos de azufre e hidrógeno a un punto de 0.5 ppm, saturar todas las olefinas, remover metales, halógenos oxigenados. El intervalo de ebullición de la nafta tiene un IBP mínimo de 75°C y un FBP extra de 204°C.

La sección de precalentamiento podría influir a los intercambiadores combinados de alimentación al proceso y el calentador de carga. La función de esta sección es elevar la temperatura del sistema de alimentación al proceso más el reciclado H₂ hasta alcanzar la temperatura de 482°C o valores más elevados. Los intercambiadores combinados de la alimentación del proceso podrán ser:

- a. Un banco de intercambiadores horizontales en serie
- b. De uno a cuatro intercambiadores verticales paralelos
- c. Intercambiadores de placa

Los intercambiadores verticales de placa presentan bajas caídas de presión y se prefieren por encima de los intercambiadores horizontales. El costo para la reposición de los bancos horizontales, por uno o dos intercambiadores verticales pueden tener un tiempo de reposición en un año, para solo contar los ahorros de energía. La parte del calentador de carga de precalentamiento se diferirá hasta llegar a la sección de precalentamiento.

Sección de reacción

La sección de reacción puede ser de 3 a 5 reactores en serie separados por la sección de recalentamiento o de intercalentadores. Los reactores pueden ir colocados al

lado o apilados uno encima del otro. Para aplicaciones de lecho fijo, los tipos de reactor pueden ser:

- a. Esféricos
- b. Flujo descendente
- c. Tubo central de flujo descendente radial
- d. Tubo central de flujo ascendente radial

La mayoría de los diseños de reactores ahora son de flujo radial debido a la baja caída de presión que se presentan entre ellos en contraposición en los tipos a y b. Todos los CCR utilizan reactores de flujo radial apilados, de los tipos c y d. el flujo ascendente radial es un diseño de reactor de flujo radial apilado para Platforming de CCR UOP de flujo de hidrocarburo ascendente a partir del tubo central, en lugar de hacerlo en sentido descendente.

El diseño de las condiciones operacionales en unidades de Platforming de lecho fijo cubre presiones de 10.5 kg/cm^2 a 44.2 kg/cm^2 y temperaturas entre 471°C y 538°C . La mayoría de las unidades de Platforming CCR operan a presiones de $(12.3\text{-}3.5 \text{ kg/cm}^2)$ con temperaturas de $482\text{-}543^\circ\text{C}$, con diseños de 532°C

Sección de calentamiento

El recalentamiento o sección de intercalentadores pueden ser calentadores individuales, de tiro ascendente circular o del tipo de cabina horizontal o bien puede ser una casilla dividida de calentador con una celda para el calentador de carga y para cada inter-calentador. El calentador dividido de multiceldas se utiliza en las unidades de Platforming CCR debido a su baja caída de presión.

El combustible utilizado puede ser solamente aceite, solo gas o una combinación de aceite y gas. El tipo de combustible utilizado determinará el tipo de calentador que deba emplearse. El tipo de combustible también ejercerá un impacto sobre si los quemadores serán de piso o de instalación lateral si los tubos serán del tipo vertical en U, tipo invertido en U, o un tubo recto en cruz. Estos calentadores pueden ser:

- a. Tiro natural
- b. Tiro forzado
- c. Alta intensidad
- d. La metalurgia de los tubos de calentadores es usualmente de 21/4% Cr-1%Mo o 9%Cr-1Mo según las temperaturas en las paredes del tubo (607.2 o 635°C, respectivamente).

La mayoría de los calentadores tienen una sección de convección para el calor de desecho que es utilizado para la generación de vapor o para los trabajos de re-ebullición de columnas más recientes.

Sección de compresión

Compresores de recirculación

Todas las unidades de reformación tienen uno o más compresores para reciclado. El compresor de reciclado hace circular el gas rico en hidrógeno a través del circuito del reactor. Sin la circulación del hidrógeno, se formarían grandes cantidades de coque en el catalizador que evitarán las reacciones catalíticas deseadas. Es importante conservar el flujo del gas de reciclado cuando se le esté aplicando la alimentación de materia prima a la unidad. Los compresores de reciclado pueden ser de tipo recíproco o centrífugo, siendo este último el más común.

Compresores de gas

El gas rico en hidrógeno proveniente del separador del producto que no es nuevamente reciclable hacia el circuito del reactor vía el compresor de gas de recirculación se exportará desde la unidad vía el sistema de gas neto. Este hidrógeno sobrante es comprimido en el sistema de gas neto y exportado hacia el cabezal de hidrógeno de la planta. Los compresores de gas pueden ser de tipo recíproco o centrífugo, siendo el de tipo recíproco el más usual. El usuario principal de este hidrógeno es la unidad de hidrotreatmento de nafta. Algunas unidades incorporan una unidad de purificación de flujo descendente del sistema de gas neto para aumentar la pureza del hidrógeno que se encuentra en el flujo del efluente de gas.

Sección de separación y estabilización

La sección de separación entre gas y líquido, cuya función consiste en dividir los hidrocarburos ricos en componentes aromáticos C_{5+} del H_2 neto podrá ser:

- a. Un solo separador
- b. Separadores de baja y alta presión que pueden involucrar recontacto de gas.
- c. Sección de enfriamiento

A medida que la presión de la unidad disminuye, el flash a través de un separador se hace menos eficiente y una cantidad mayor de hidrocarburos terminarán en el flujo neto del H_2 . Lo anterior aumenta la carga en el compresor de recirculación, y en el equipo de calentamiento y enfriamiento. Lo anterior también incrementa el trabajo en el sistema de fraccionamiento ya que existe una mayor cantidad de hidrógeno con respecto de la cantidad de los extremos livianos en el líquido separador, lo cual requiere de un reflujo y re-ebullición adicionales.

Para mejorar la eficiencia de esta separación, se adicionará un separador de alta presión. Este paso de contacto mejora la recuperación del material C_{3+} ; a partir del flujo neto de H_2 también se eleva la presión, hasta llegar al nivel necesario para los usuarios del flujo descendentes, como es el caso de los hidrotratadores de naftas.

La sección del estabilizador puede ser de una o dos columnas (divisor de estabilizador y reformados, como en el caso de la unidad de compuestos aromáticos) utilizados para producir un flujo o fraccionado a partir de aromáticos de C_{5+} o C_{6+} . Estas columnas son por lo general accionadas por vapor, o en algunos casos, a través de una re-ebullición del efluente del reactor.

Sección de regeneración del catalizador (19)

El catalizador gastado que fluye con gas nitrógeno del elevador No. 1, se introduce en un separador de finos que se encuentra en la parte superior de la torre regeneradora. De ahí el catalizador pasa a la zona de regeneración en donde se efectúa la etapa de

quemado de carbón. Mientras que los finos del catalizador se envían a un sistema de recuperación.

En el regenerador (figura 2.1) ocurren tres de las cuatro operaciones básicas para recuperar la actividad del catalizador: quemado de carbón, oxidación de los metales activos, ajuste del nivel de cloruros y secado del catalizador. La etapa de reducción se realiza en la parte superior del primer reactor a alta temperatura y en una atmósfera de gas rico en hidrógeno.

La torre de regeneración es similar a un reactor de reformación en la que el catalizador desciende a través de un espacio anular contra un gas que fluye de forma radial hacia el centro del anillo. En la zona de quemado, el carbón depositado en el catalizador se elimina a alta temperatura y baja concentración de oxígeno (0.8 a 1.3 % mol), enseguida el catalizador pasa a la zona de oxiclорación donde los metales activos se oxidan a alta temperatura y alta concentración de oxígeno (18 a 20 % mol). Con el gas de recirculación de esta zona se inyectan compuestos orgánicos clorados para ajustar el balance de cloruros en el catalizador. El siguiente paso consiste en eliminar la humedad mediante la inyección de aire seco filtrado y caliente, en la parte inferior de la torre para eliminar el exceso de humedad en el catalizador.

Cuando el catalizador se descarga del fondo de la torre de regeneración hacia la tolva de balance por medio de un controlador de flujo, la cama cae y más catalizador gastado entra el regenerador desde el tanque separador de finos. El catalizador regenerado y en estado de óxido metálico es elevado con gas hidrógeno hacia la zona de reducción, completando así el circuito de transferencia.

En la figura 2.2 se muestra las secciones que conforman al proceso de reformación continua.

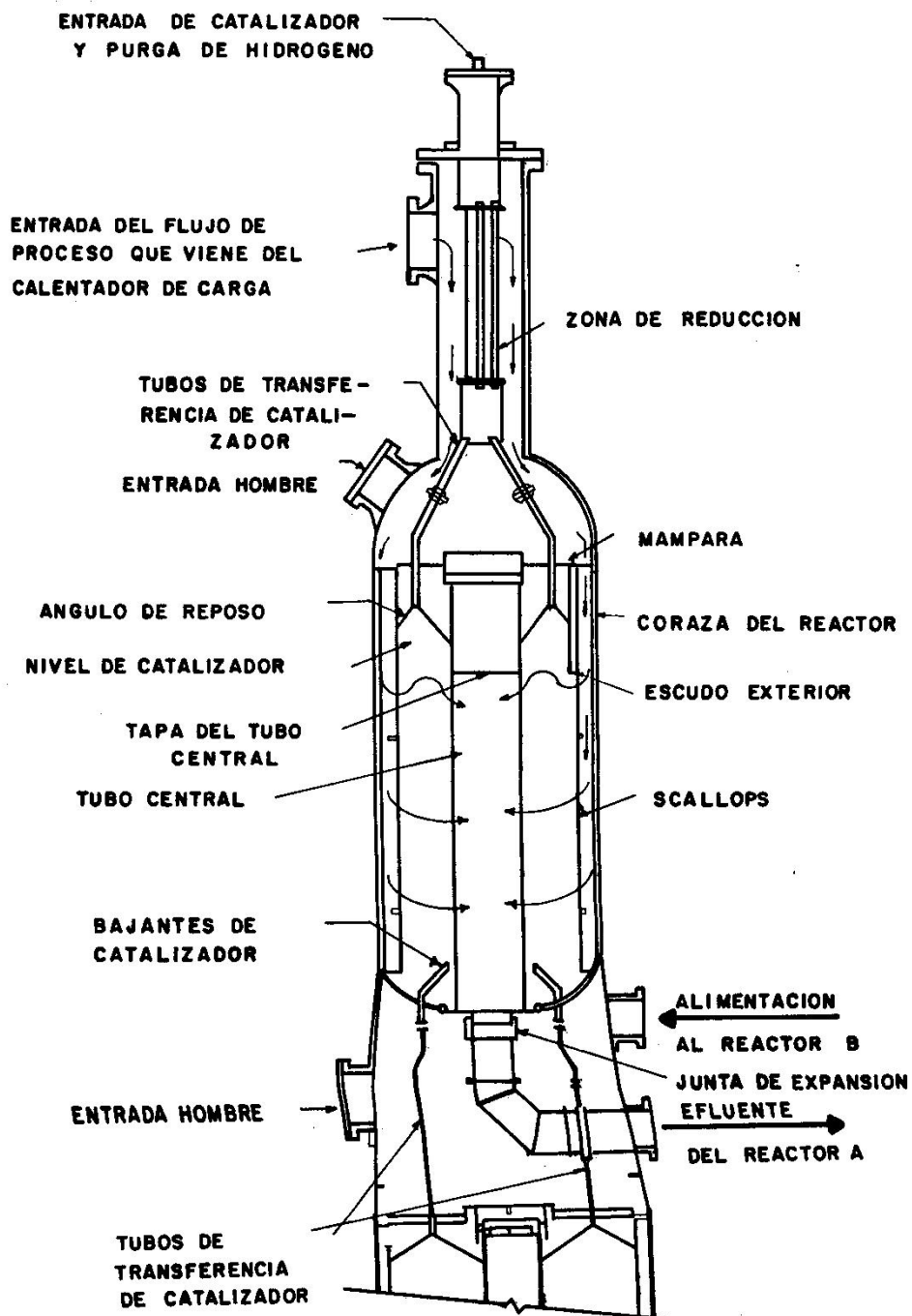


Figura 2.1 Torre de regeneración del catalizador

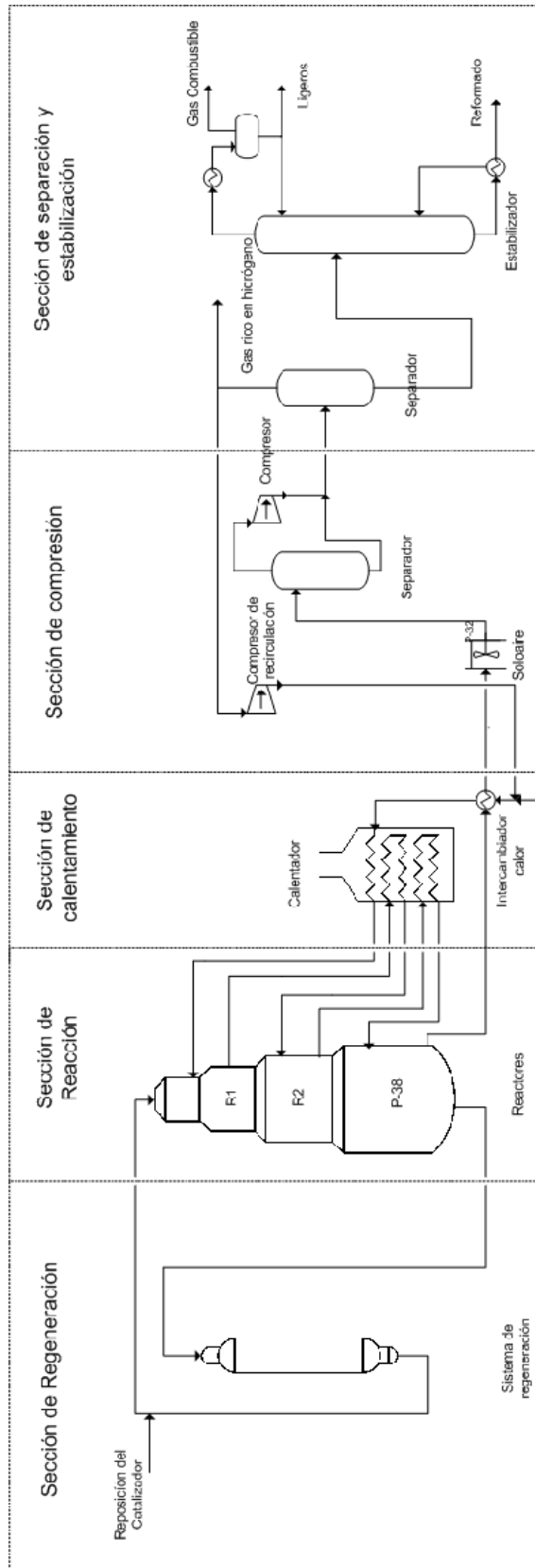


Figura 2.2 Secciones del Proceso de Reformación Catalítica con Regeneración Continua de Catalizador

Capítulo 3

Modelos Cinéticos de Reformación Catalítica

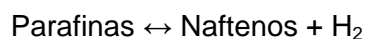
Modelos cinéticos

La alimentación de la nafta es muy complejo debido a que generalmente contiene cerca de 300 compuestos que con el número de carbono de C₆-C₉+. Un modelo detallado considerando todos esos componentes es infactible, es por ello que se han hecho aproximaciones dividiendo la nafta en "Lumps", mediante modelos cinéticos desarrollados en décadas anteriores.

Smith (1)

Smith propuso el primer modelo cinético para el proceso de reformación catalítica en 1959. En este modelo él asumió que la nafta está compuesta de tres grupos fundamentales: parafinas, naftenos, y aromáticos; además, introdujo al hidrógeno, etano, propano y butano dentro del sistema adicional a los grupos anteriores. Basado en estas suposiciones, él pudo dar una cinética simple pero precisa para el proceso de reformación catalítica.

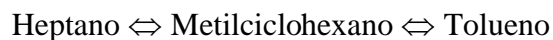
Este modelo tiene contemplada cuatro reacciones, en donde representa a cada una de las clases que conforman la nafta



Hidrodesintegración de Naftenos

Hidrodesintegración de Parafinas

La justificación para asumir tal modelo simplificado está en la naturaleza de las reacciones para formar compuestos que poseen el mismo número de átomos de carbono que de sus precursores. Por ejemplo:



De esta manera es razonable asumir que cada uno de los tres pseudocomponentes posee el mismo número de carbonos. El número de átomos que se presume poseer cada clase se obtiene a partir del peso molecular promedio de la alimentación, basando esto en el hecho que la alimentación tiene una distribución muy estrecha de pesos moleculares. Teniendo en cuenta lo anterior se deduce la siguiente fórmula a partir del balance de materia.

$$M_F = n_P M_P + n_N M_N + n_A M_A$$

Donde n_P, n_N y n_A designan las moles de parafinas, naftenos y aromáticos por mol de alimentación, respectivamente, n es el número de átomos de carbono, y M_F es el peso molecular de la alimentación.

$$M_F = n_P(12n + 2n + 2) + n_N(12n + 2n) + n_A(12n + 2n - 6)$$

o

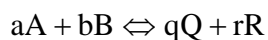
$$14n(n_P + n_N + n_A) = M_F - 2n_P + 6n_A$$

o

$$n = \frac{1}{14}(M_F - 2n_P + 6n_A)$$

Aunque las reacciones químicas son catalizadas de manera heterogénea, Smith obtiene correlaciones que describen el comportamiento de rapidez de reacción satisfactoriamente, tratando el sistema como si fuera homogéneo.

De tal manera que para la reacción pseudo.-homogénea reversible:



La ecuación de reacción está dada para la siguiente ecuación general:

$$\frac{dN_A}{d\tau} = k_j \left(P_A^a P_B^b - \frac{1}{K_{eq}} P_Q^q P_R^r \right)$$

K_j = constante de rapidez de reacción directa

- P_x = presión parcial del componente X
 K_{eq} = constante de equilibrio de reacción
 N_A = moles de A por moles de alimentación fresca
 τ = tiempo espacial

Krane (2)

Este modelo considera tres pseudocomponentes principales para la nafta: aromáticos, naftenos y parafinas. Se hace la extensión de considerar dentro de cada clase de pseudocomponente, grupos o lumps, en donde la diferencia entre cada uno de ellos es el número de carbonos que posee cada grupo, de tal manera que existen: 10 grupos para los compuestos parafínicos C_1 - C_{10} ; cinco grupos para los nafténicos y aromáticos C_6 - C_{10} .

Se consideran las reacciones para los grupos descritos:

- Hidrodesintegración de compuestos parafínicos a parafínicos de menor número de carbonos.
- Ciclización de compuestos parafínicos a nafténicos de igual número de carbonos
- Hidrogenación y apertura del anillo nafténico a compuestos parafínicos de igual número de carbonos
- Dealquilación de compuestos nafténicos a compuestos nafténicos con menor número de carbonos.
- Deshidrogenación de compuestos nafténicos a aromáticos de igual número de carbonos.
- Hidrogenación y apertura de anillo de compuestos aromáticos produciendo parafinas de igual número de carbonos.
- Dealquilación de aromáticos en aromáticos de menor número de carbonos.

Las reacciones se consideran de pseudo-primer orden con respecto a cada hidrocarburo, de manera que la ecuación de rapidez para cada una de las reacciones que puede sufrir cada grupo posee la forma siguiente:

$$\frac{dN_{G_x}}{d\left(\frac{A}{SV}\right)} = -k \cdot N_{G_x}$$

N = moles del compuesto reaccionante por mol de alimentación.

A = actividad

SV = espacio velocidad

K = constante de rapidez de reacción

G = grupo (Aromáticos, Naftenos, Parafinas)

X = número de carbonos del grupo.

El intervalo en que se aplica el modelo se encuentra dentro de un rango de temperaturas de 880 a 960 °F. El rango de presión es de 100 a 450 psig.

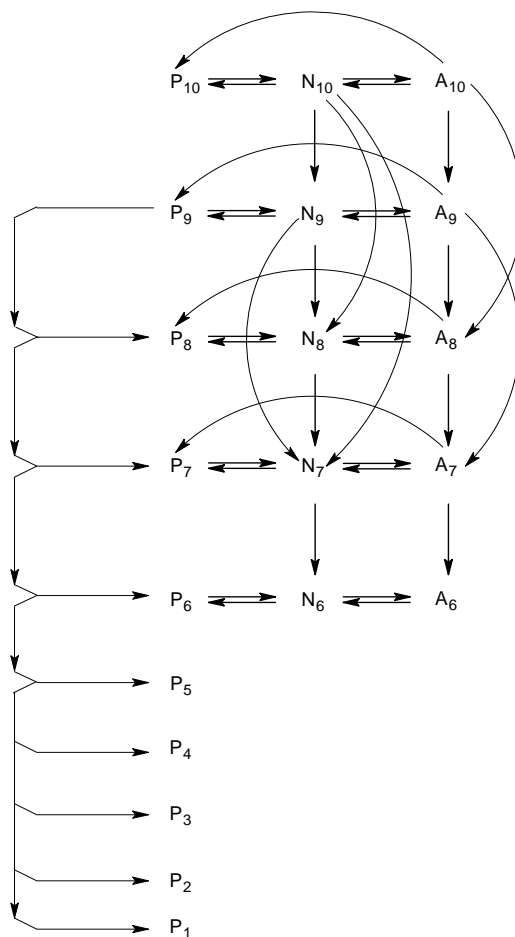


Figura 3.1 Esquema de reacción descrito por Krane

Henningsen y Bungaard-Nielson (3)

En este modelo se representa a la nafta mediante pseudocomponentes, con la diferencia que el grupo nafténico se separa en alquilciclopentanos y alquilciclohexanos. Esto se hace debido a que los alquilciclohexanos presentan mayor reactividad hacia la aromatización en comparación con los alquilciclopentanos.

Para cada tipo de pseudocomponente no se hace distinción en base al número de carbonos. El número de carbonos de cada clase para este modelo se eligió a partir de observaciones y datos reportados en la literatura determinándose que la nafta promedio correspondía a ocho carbonos, obteniéndose así los parámetros cinéticos para dicha nafta ideal.

La rapidez de reacción está dada por una cinética simple de primer orden en función de los hidrocarburos.

Las constantes de rapidez de reacción presentan la siguiente relación con la temperatura:

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

Las cuales son utilizadas dentro de las ecuaciones de rapidez que presentan la siguiente forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = kC_i$$

Donde C_i es la concentración del pseudocomponente i

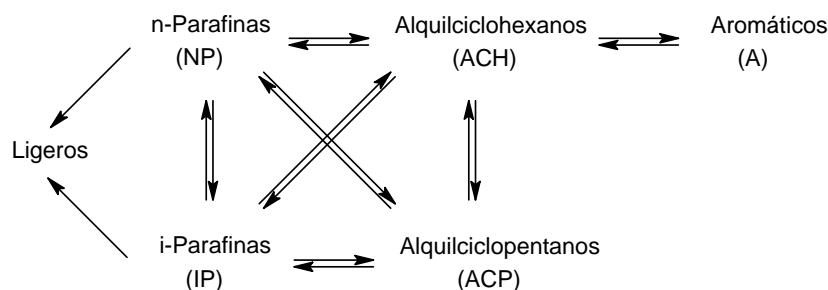


Figura 3.2 Esquema de reacción propuesto por Henningsen-Burgaard-Nielson

Marin y Froment (4)

En este modelo se estudia el mecanismo para la desactivación del catalizador y su efecto en las ecuaciones de rapidez de reacción debido a la formación de coque y su depositación sobre el catalizador.

El esquema de reacción para la fracción C_6 , es el resultado de un extenso estudio de los mecanismos que siguen las reacciones de reformación sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃. Estos estudios fueron realizados sobre un reactor de tipo tubular, para rangos de temperatura de 420 y 500 °C; presión de 1.6 a 16 bar y una relación H₂/CH de 1.5 a 20.

Las ecuaciones de continuidad utilizadas por este modelo, para las reacciones comunes de reformación como para la formación de coque, son de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{d\left(\frac{W}{F_{HC_0}}\right)} = r \text{ manteniendo } T \text{ constante}$$

$$\frac{dC_c}{dt} = r_c \text{ manteniendo } W/F_{HC_0} \text{ constante}$$

X = vector de conversión para cada componente independiente

W = masa del catalizador

F_{HC0} = flujo molar de alimentación fresca de hidrocarburos

T = tiempo

C_c = contenido de coque [=] masa de coque / masa de catalizador

R = vector de rapidez de reacción de cada componente independiente

r_c = rapidez de reacción para el coque

Las ecuaciones de rapidez son de tipo Hougen-Watson, en donde se considera la interacción de las especies con el catalizador. El mecanismo de interacción con el catalizador se establece de dos formas son de sitio único, para las reacciones de isomerización, ciclización así como para la expansión del anillo y reacciones de hidrodésintegración.

Los coeficientes de reacción, mantienen una funcionalidad del tipo Arrhenius con la temperatura, se calculan de la manera siguiente:

$$k = A_0 \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right]$$

Esto se realiza para facilitar la determinación de la energía de activación, donde T_m es la temperatura promedio de todos los experimentos.

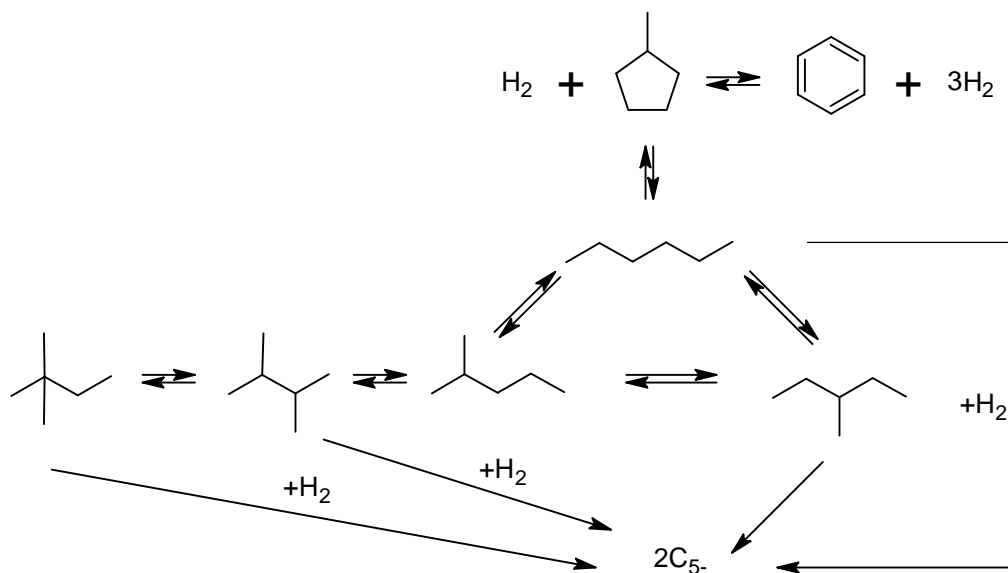


Figura 3.3 Esquema de reacción propuesto por Marin y Froment

Padmavathi-Chaudhuri (5)

En el presente modelo cinético, la alimentación de la nafta es caracterizada por naftenos (alquilciclohexanos [ACH] y alquilciclopentanos [ACP]), parafinas (parafinas normales [NP] e isoparafinas [IP]) y aromáticos [A] en grupos con número de carbono desde C₆-C₉. La alimentación es combinada con una recirculación de gas que contiene gases de C₁ a C₅ e hidrógeno haciendo un total de 26 grupos.

La deshidrogenación de cicloparafinas es catalizada por la función metálica del catalizador y es la reacción más rápida de todas las reacciones de reformación. Esta reacción incrementa el número de octano del producto. Es una reacción endotérmica; un incremento en la masa molar de las cicloparafinas favorece la viabilidad termodinámica de la formación de aromáticos.

La isomerización de alquilciclopentanos a alquilciclohexanos es seguida por la deshidrogenación de aromáticos. La isomerización de parafinas normales a isoparafinas es una reacción muy conveniente, ya que la alimentación de la nafta consiste en un mayor porcentaje de parafinas normales, las cuales son isomerizadas a isoparafinas. Estas reacciones son moderadamente rápidas; son catalizadas por la función ácida y la velocidad de la reacción se incrementa con un aumento de temperatura y presión.

La deshidrociclización de parafinas a naftenos es relativamente lenta. La velocidad se compara con la del hidrocracking; la termodinámica de la reacción se incrementa con un número de carbono mayor; la reacción es favorecida a altas temperaturas y baja presión.

El hidrocracking es una reacción exotérmica y la velocidad de la reacción se incrementa con un aumento en la temperatura, presión y las parafinas de mayor número de carbono. El hidrocracking de naftenos es menor que el de las parafinas. En los naftenos, los ciclopentanos son más susceptibles que los ciclohexanos. Las reacciones de cracking de naftenos, parafinas y la hidroalquilación son irreversibles; todas las demás reacciones son reversibles.

La hidroalquilación es la reacción más lenta de la reformación. La velocidad se incrementa con un número de carbono mayor. Es una reacción exotérmica que es favorecida a altas temperaturas y presiones.

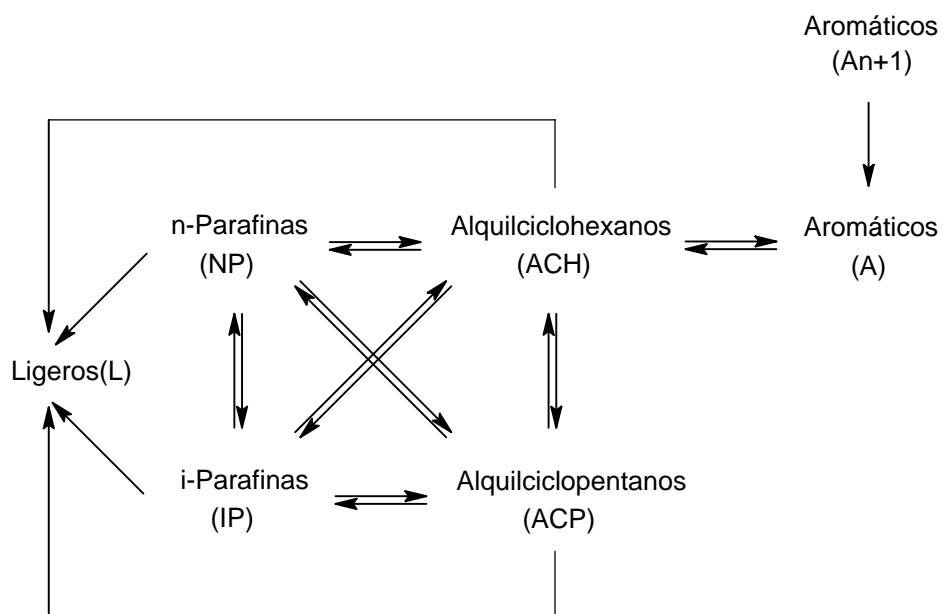


Figura 3.4 Esquema de reacción propuesto por Padmavathi-Chaudhuri

Ramage, Graziani y Krambeck (6,7)

Este modelo cinético fue desarrollado para la mobil y actualmente es empleado en el monitoreo de procesos comerciales de reformación como una guía en investigaciones, diseño de nuevos procesos, planeación y optimización

La cinética del sistema de reformación puede ser descrita empleando trece lumps de hidrocarburos

Número de carbonos	Naftenos con seis carbono (N6)	Naftenos con anillo de cinco carbonos (N5)	Parafinas (P)	Aromáticos (A)
C ₈₊	Ciclohexanos C ₈₊	Ciclopentanos C ₅₊	Parafinas C ₈₊	Aromáticos C ₈₊
C ₇	Metilciclohexano	Ciclopentanos C ₇	Heptano	Tolueno
C ₆	Ciclohexanos	Metilciclopentano	Hexano	Benceno
C ₅₋			Hidrocarburos C ₅₋	

La razón para seleccionar estos lumps está basada en consideraciones termodinámicas y cinéticas para la selectividad hacia la aromatización de parafinas y cicloparafinas (producción en peso de aromáticos/peso de hidrocarburos cargados)

Las ecuaciones de rapidez de reacción para el sistema de reformación son descritas por medio de rapidez de cambio pseudomoleculares de los 13 lumps. Esto es, los cambios de los lumps son representados por medio de cinéticas de acción masa de primer orden con el mismo sistema de adsorción aplicable a cada paso de reacción. El balance de materia en estado estacionario para los lumps de hidrocarburos está descrito sobre un diferencial de volumen de catalizador, dv , de la manera siguiente:

$$\frac{dw}{dv} = \phi K w$$

donde

$$\phi = \frac{\left(\frac{pVc}{FRT}\right) k_{\phi}}{\left(1 + K_h P_h + \frac{pG}{F} K_a w\right)}$$

P, P_h = presión total y presión de hidrógeno

V_c = volumen total de catalizador

T = temperatura

F = flujo molar total

G = rapidez de flujo másico de la carga de hidrocarburos

K_a, K_h = coeficientes de equilibrio de adsorción

W = vector de la fracción en peso de hidrocarburos

K = matriz de constantes de selectividad de rapidez de reacción

k_ϕ = constante de rapidez de tiempo real

Las ecuaciones anteriores se aplican para un reactor de cama fija de flujo pistón. Un modelo no disociativo de adsorción de Langmuir-Hinshelwood es empleado. La fracción en peso del hidrocarburo, w_j , es definido sobre la base H_2 donde:

$$w_j = \frac{P_j F M_j}{p G (1 - h)}$$

H = rendimiento en peso del de H_2 , generalmente de 0.01-0.02 y por lo tanto $(1-h)=1$

M_j = peso molecular del lump j

P_j = presión parcial del lump j

Cabe señalar que $\sum_1^j w_j = 1$ donde el H_2 no está incluido en la suma. La producción hidrógeno puede ser calculado a partir del balance del átomo sobre los 13 lumps

La forma de las constantes de rapidez empleadas por k_{ji} y k_ϕ es:

$$k = k^0 \exp \left[-\frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{756} \right] \right] (P_h/1220)^n$$

P_h en el sistema de reformación experimental esencialmente se mantiene constante con una sola fase de hidrógeno. Así los efectos cinético de P_h pueden ser incluidas en la definición de las constantes de rapidez como se muestra en la ecuación anterior.

Para las reacciones que son reversibles, la constante de rapidez inversa k_{ij} satisface la reversibilidad macroscópica y esta dado por:

$$k_{ij} = k_{ij} P_h^{\gamma_{ji}} \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \right]$$

Donde ΔS^0 y ΔH^0 son los cambios de entropía y entalpía estándar de reacción respectivamente y γ_{ji} es el coeficiente estequiométrico del H_2 .

Esquema de reacción de móvil

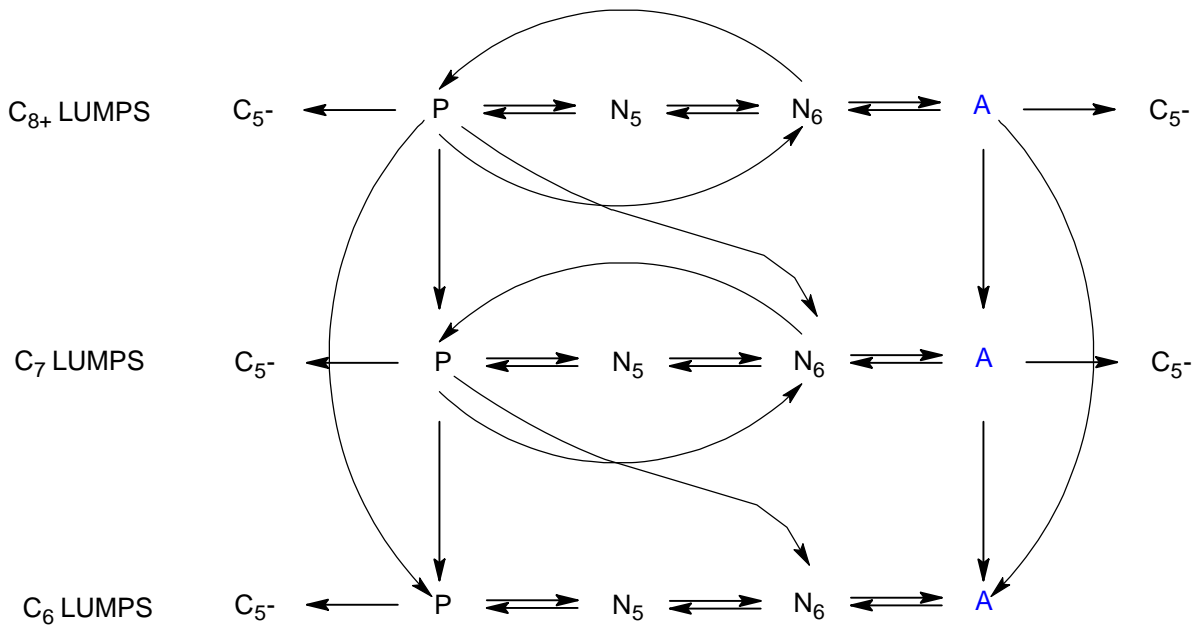


Figura 3.5 Esquema de reacción propuesto por Ramage, Graziani y Krambeck

Capítulo 4

Simulador RefSYS

Simulador RefSYS (20)

El modelo de reformador que está integrado en el simulador de procesos RefSYS puede ser empleada para el modelado de unidades CCR o Semirregenerativa ya sea en un caso particular o como parte de una de una refinería completa.

La operación de la Reformadora Catalítica en el simulador contiene un sistema de caracterización de alimentación, sección de reacción, estabilizador y un analizador de productos. En la sección de reacción se encuentran los reactores, calentadores, compresores, separador, y los tambores de recontacto. La sección de reacción está basada en un modelo cinético muy riguroso.

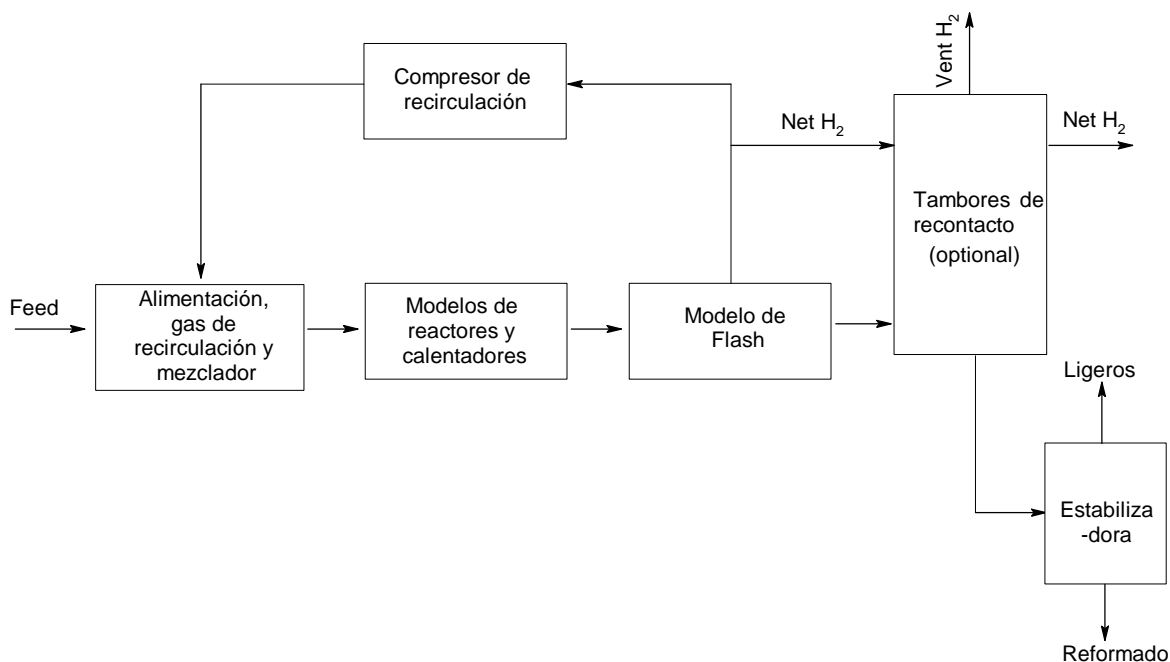


Figura 4.1. Esquema de Reformador Catalítico de naftas AspenRefSYS

En la tabla siguiente se muestra los componentes que el simulador RefSYS emplea para llevar a cabo la simulación de la reformadora catalítica.

Tabla 4.1 Sistema de caracterización de carga

Hidrógeno	Ciclopentano	24-Mpentano	O8*	6N9*	N12*
Metano	22-Mbutano	2-Mhexano	n-Octano	IP10*	A12*
Etano	23-Mbutano	3-Mhexano	5N8*	n-Decano	P13*
Etileno	2-Mpentano	3-Epentano	E-Benzeno	5N10*	N13*
Propano	3-Mpentano	n-Heptano	o-Xileno	A10*	A13*
Propeno	n-Hexano	O7*	m-Xileno	6N10*	P14*
i-Butano	O6*	11Mdiclopentano	p-Xileno	IP11*	N14*
n-Butano	Mdiclopentano	Eciclopentano	6N8*	n-C11	A14*
1-Butano	Benzeno	Tolueno	IP9*	5N11*	
i-Pentano	Ciclohexano	Mdiclohexano	n-Nonano	A11*	
n-Pentano	22-Mpentano	MBP8*	5N9*	6N11*	
O5*	23-Mpentano	SBP8*	A9*	P12*	

Fuente Simulador Aspen Refsys

Los nombres de los componentes hipotéticos pueden ser interpretados identificando el prefijo de acuerdo al tipo de componente y el sufijo con el número de carbón. Los prefijos de los tipos de componentes son:

- O : Olefina
- MBP : (Multi-branch paraffin) parafina con múltiples ramas.
- SBP : (Single-branch paraffin) parafina con una sola rama.
- 6N : Naftenos con un anillo de 6 carbonos.
- IP : Isoparafinas (sin distinción en el número de ramificaciones)
- 5N : Naftenos con un anillo de 5 carbonos.
- A : Aromaticos
- P : Parafinas (sin distinción en el tipo de isómero)
- N : Naftenos (sin distinción en el número de átomos de carbono en el anillo)

Estos componentes son utilizados directamente en el modelo cinético del reactor.

El RefSYS contiene una opción que se encarga del cálculo de la composición de componentes a reformar. Para lograr esto debemos especificar el tipo de alimentación. En el tipo de alimentación se especificarán las relaciones de varios isómeros dentro de la alimentación al reformador. Estas relaciones, junto con la destilación y el análisis PONA

de la carga a la reformadora, se utilizarán para calcular la composición de los componentes de la reformadora.

Tabla 4.2 Relación de los componentes de alimentación

Relación de los componentes de la alimentación	
• nP5 /C5 Total	• N7 N5/[N5+N6]
• nP6 /P6 Total	• nP8 /P8 Total
• MBP6 /P6 Total	• MBP8 /P8 Total
• MCP / [MCP+CH]	• N8 N5/[N5+N6]
• nP7 /P7 Total	• iP9 /P9 Total
• MB P7 /P7 Total	• N9 N5/[N5+N6]
• iP5 /C5 Total	• iP10 / Total P10
• N10 N5/[N5+N6]	• N11 N5/[N5+N6]
• iP11 /P11 Total	

Fuente Simulador Aspen Refsys

En el ambiente de la reformadora catalítica, se encuentran otras opciones para calcular la composición de la alimentación. Es posible realizar el cálculo de la composición basada en el rango de punto de ebullición del ensayo, especificación de propiedades de bulto, o en la especificación de los lumps cinéticos.

Para la opción del ensayo, se selecciona un ensayo asociado con la alimentación. El tipo de alimentación se especifica junto con el punto inicial y final de ebullición para generar una composición de la alimentación.

Para la opción de propiedades de bulto, se especifica el tipo de alimentación con los datos de la destilación, el total de naftenos y aromáticos en la alimentación.

En la opción de lumps cinéticos, se especifica el tipo de alimentación junto con la composición de los componentes que son deseados. Opcionalmente se puede introducir un valor para el N+2A o N+3A para ajustar la composición. Si ningún valor es ingresado para el N+2A o N+3A, la composición especificada será usada directamente.

Cinética de la reacciones de Reformación

Los componentes utilizados para la ruta de reacción son los mismos que se presentan en la lista para la alimentación. A continuación se presenta una lista en forma abreviada de la tabla 4.1 de los componentes utilizados en la red de reacción.

• H2	• NP6	• O8	• IP11
• P1	• 5N6	• 5N8	• NP11
• P2	• A6	• A8	• 5N11
• O2	• 6N6	• 6N8	• A11
• P3	• MBP7	• IP9	• 6N11
• O3	• SBP7	• NP9	• P12
• P4	• NP7	• 5N9	• N12
• O4	• O7	• A9	• A12
• P5	• 5N7	• 6N9	• P13
• O5	• A7	• IP10	• N13
• 5N5	• 6N7	• NP10	• A13
• MBP6	• MBP8	• 5N10	• P14
• SBP6	• SBP8	• A10	• N14
• O6	• NP8	• 6N10	• A14

Ruta de la cinética de reacción

Tabla 4.3 Reacciones de reformación en Aspen RefSYS

Tipo de Reacción	Ejemplo
Isomerización	$NP6 \Leftrightarrow SBP6$
Anillo Cerradura/Apertura	$NP6 \Leftrightarrow 5N6$
Expansión de anillo	$5N6 \Leftrightarrow 6N6$
Deshidrogenación	$6N6 \Leftrightarrow A6 + 3H2$
Hidrogenólisis	$6N7 + H2 \Rightarrow 6N6 + P1$
Hidrocracking	$P5 + H2 \Rightarrow P2 + P3$
Hidrodealquilación	$A7 + H2 \Rightarrow A6 + P1$
Polimerización	$A7 + P5 \Rightarrow A12 + H2$
Condensación	

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Las rutas de reacción utilizadas para C₆ a C₈ son mostradas en el diagrama de inferior

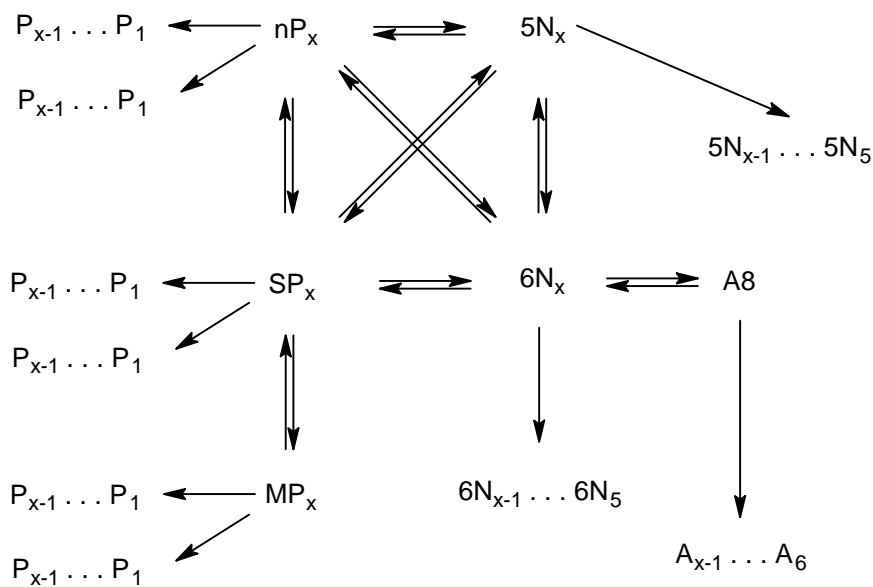


Figura 4.2 Rutas de reacción de reformación empleadas en Aspen RefSYS

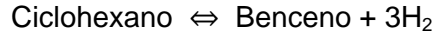
Donde :

- X : Número de carbonos de 6 a 8
- nP : Parafinas normales
- SP : Parafinas con ramificación simple
- MP : Parafinas con multiramificación
- 5N : Naftenos con anillo de 5 carbonos
- 6N : Naftenos con anillo de 6 carbonos
- A : Aromáticos

A medida que el número de carbonos se incrementa más allá de 8, la complejidad de las rutas se reduce.

Cinética de Reacción. Expresiones

Las expresiones de cinética de reacción para la reformadora, son poderosas expresiones de rapidez basadas en la concentración. La reacción de deshidrogenación es utilizada como un ejemplo para ilustrar las expresiones de cinética de reacción empleada para modelar estas reacciones.



$$\text{Rapidez} = \text{actividad} \times k_f \times ([6N6] - [A6] \times [\text{H}_2]^3 / K_{eq}) \times PF^x$$

Donde:

- Actividad = Producto de la actividad del catalizador, actividad del sitio metálico y actividad específica de deshidrogenación.
- K_f = Constante de reacción directa que tiene la forma de la expresión de Arrhenius.
- $[6N6]$, $[A6]$, $[\text{H}_2]$ = Concentración de ciclohexano, benceno e hidrógeno.
- K_{eq} = Constante de equilibrio que presenta la forma de la expresión de Arrhenius.
- PF^x = Factor de presión, (0.02 valor por default para la deshidrogenación).

Diagrama de coquización

Para fines de modelado de una reformadora catalítica comercial, se puede suponer que el coque es función principalmente de los naftenos con anillo de cinco carbonos y aromáticos.

La generación de coque en la reformadora es modelado por medio de la reacción de parafinas, naftenos con cinco carbonos, y aromáticos a coque por medio de un mecanismo de reacción de primer orden. Todos los naftenos con cinco átomos de carbono comparten una energía de activación común como lo hacen los aromáticos y las parafinas. Los factores de frecuencia varían por el número de carbón y especies. Todos los reactores poseen su actividad para la generación de coque. La rapidez de reacción se presenta en forma general de la siguiente manera:

$$k_P = A_S \times A_{RX1} \times F_{Pi} \times e^{-\frac{E_P}{R \times T}}$$

$$k_P = A_S \times A_{RX1} \times F_{Ni} \times e^{-\frac{E_N}{R \times T}}$$

$$k_P = A_S \times A_{RX1} \times F_{Ai} \times e^{-\frac{E_A}{R \times T}}$$

- K_P = factor de rapidez de parafinas, i número de carbono a coque
 k_N =Factor de rapidez de naftenos de 5 átomos de carbono, i número de carbono a coque
 k_A = Factor de rapidez de aromático, i número de carbono a coque
 A_S = Actividad de coque del sistema de reactor
 A_{RX} = Actividad del coque para reactor individual
 F_{Ni}, F_{Ai} = Factores de frecuencia para los naftenos de 5 átomos de carbono y aromáticos, i número de carbono.
 E_N, E_A = Energía de activación de los Naftenos de 5 carbonos y aromáticos

Los factores de rapidez entonces son utilizados en las ecuaciones de reacción con el siguiente formato general

$$\frac{dC}{dt} = (k_P[Total P] + k_N[Total 5N] + k_A[Total A] \times PF \times H2HCF)$$

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

- k_P = Factor de coque a parafina
 $[TOTALP]$ = Concentración de parafinas totales
 k_N = Factor de rapidez de naftenos de cinco carbonos a coque
 $[TOTAL5N]$ = Concentración de naftenos de cinco carbonos
 k_A = Factor de rapidez de aromáticos a coque
 $[TOTAL A]$ = Concentración total de aromáticos.
 PF = Factor para ajustar a cambios en la presión
 $H2HCF$ = Factor para ajustar para cambios en la relación H2/HC.

Capítulo 5

Simulación de la Reformadora de Naftas CCR de la Refinería de Minatitlán, Ver.

Simulación de la Planta

Para llevar a cabo la simulación de un proceso hay que seguir un procedimiento básico que se describe a continuación y que se llevó a cabo para el desarrollo de la simulación en este trabajo aunque hay que mencionar que no necesariamente hay que seguir estos pasos, es solamente una sugerencia.

El desarrollo de la simulación en el programa RefSYS se puede realizar de manera general mediante la declaración de los compuestos y las ecuaciones de estado que se van a utilizar para el cálculo de las propiedades termodinámicas y la declaración de la secuencia de operaciones unitarias con sus correspondientes condiciones de operación a las que se someterán los compuestos previamente declarados.

La secuencia que se siguió para desarrollar la simulación de la planta fue la siguiente:

- Definir el diagrama de flujo de proceso.

Consiste en especificar las corrientes que serán utilizadas en la simulación; es decir se deben saber cuáles son las corrientes que están interconectadas con otros equipos. Ya que de esta manera el cambio en alguna condición de dicha corriente afectará inmediatamente los equipos que están interconectados.

- Especificación de unidades para los datos de entrada y salida

Resulta elemental seleccionar el sistema de unidades que se va a manejar para los datos de entrada, así como de los datos del reporte que genera el simulador; también es posible especificar unidades pertenecientes a distintos sistemas de unidades para una unidad de operación unitaria.

- Especificación de los componentes

El simulador RefSYS contiene una base de datos de los componentes que le son indispensables para lograr el simulado de una unidad específica. Para una reformadora catalítica, dado que esta contiene una cinética de reformación, los componentes a ingresar en la alimentación deben ser aquellos utilizados en la cinética.

- Selección de modelos

Se seleccionan las ecuaciones de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas, de tal manera que dicho modelo sea el adecuado para asegurar que calculen con considerable exactitud las propiedades de los compuestos.

- Inserción de corrientes de proceso y unidades de operación unitaria

Una vez ya especificado lo anterior, se accede al ambiente de simulación del programa y se insertan los equipos y corrientes de proceso que se requieren para llevar a cabo la simulación de la planta. En el caso de la simulación realizada se insertaron la reformadora, la torre de destilación, corrientes de procesos, etc.

- Especificación de las corrientes de alimentación

Las corrientes de alimentación deben tener bien especificados el régimen de flujo (flujo de cada componente, flujo total, composición de componentes), por lo menos dos condiciones termodinámicas que por lo regular son presión y temperatura.

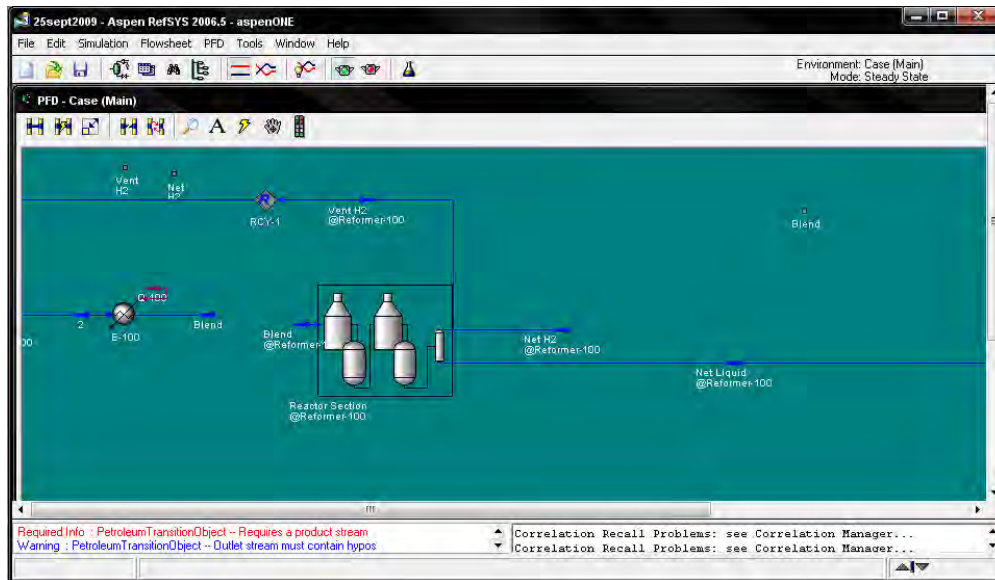
- Especificación de las condiciones de operación

Este paso no resulta del todo sencillo debido a que en muchas ocasiones las variables que especificamos nos conducirán al resultado que se desea obtener.

Debido a lo anterior debemos de tomar decisiones que creamos que nos conducirán a los mejores resultados. El simulador ofrece una serie de posibles alternativas para la especificación de una unidad de operación unitaria de aquí que el elegir una variable no permitida, no permitirá que el sistema converja, lo cual hará que variemos las otras opciones para lograr la convergencia.

En las siguientes páginas se muestra de manera ilustrativa los pasos anteriormente descritos que se siguieron para llevar a cabo la simulación de la planta:

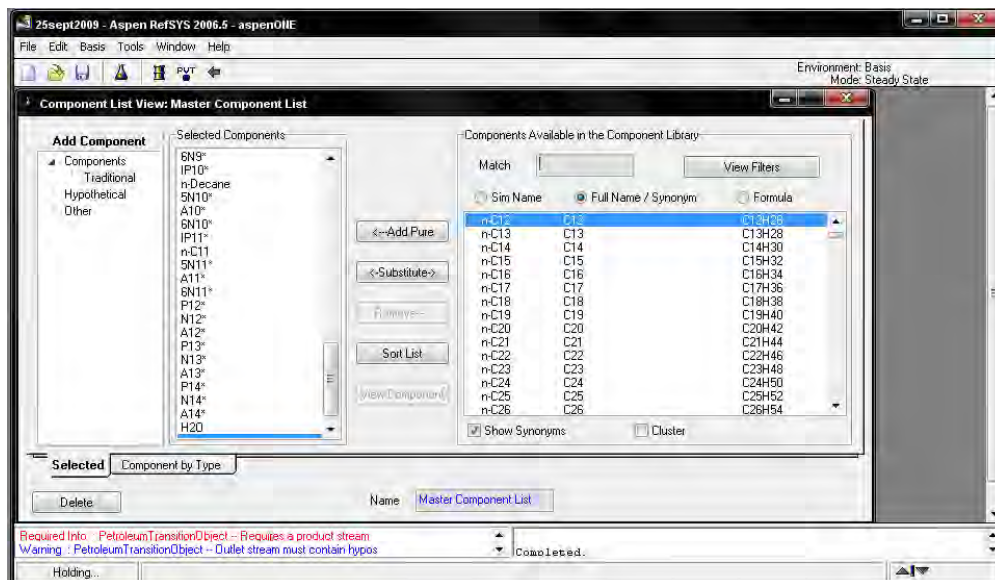
Ambiente de simulación



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 5.1

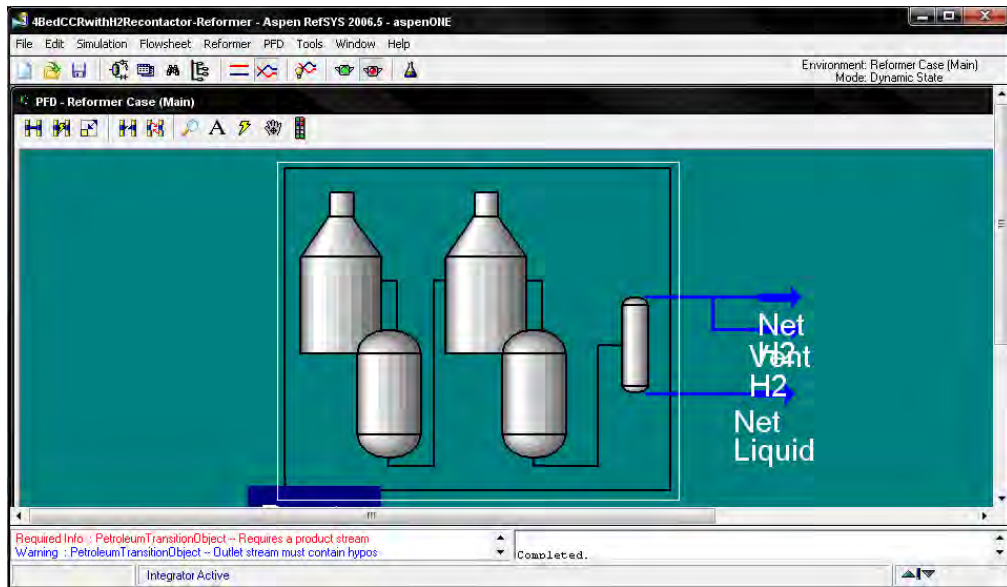
Declaración de componentes y ecuaciones de estado



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 5.2

Inserción de unidades de operación unitaria



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 5.3

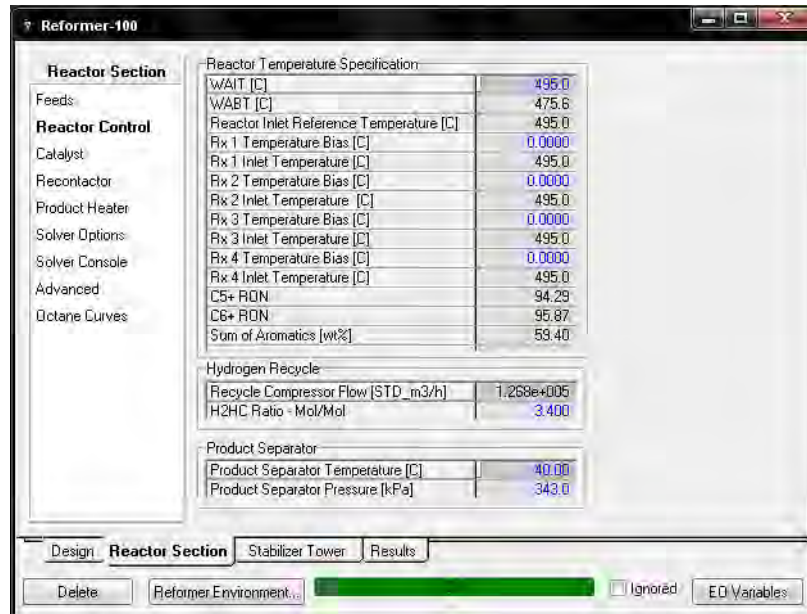
Especificación de corrientes de alimentación

Lean Case	
Worksheet	Stream Name: Lean Case
Conditions	Vapour / Phase Fraction: 0.0000
Properties	Temperature [C]: 121.0
Composition	Pressure [kPa]: 883.0
K Value	Molar Flow [kgmole/h]: 1345
User Variables	Mass Flow [kg/h]: 1.450e+005
Notes	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]: 198.0
Cost Parameters	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]: -1.874e+005
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]: 182.7
	Heat Flow [kJ/h]: -2.520e+008
	Liq Vol Flow @Std Cond [barrel/day]: 2.970e+004
	Fluid Package: Basis=2

Fuente Simulador Aspen Refsys

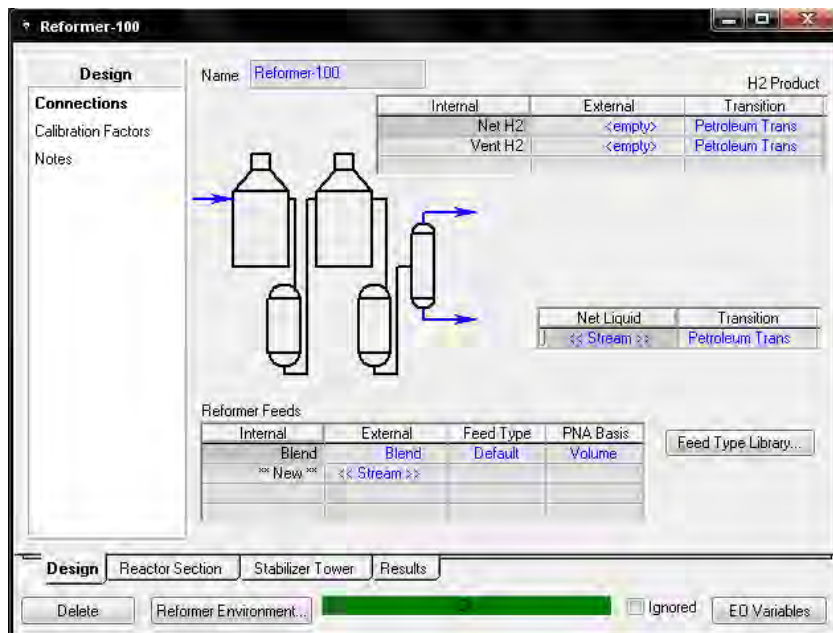
Tabla 5.4

Especificación de las condiciones de operación.



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 5.5



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 5.6

Condiciones de operación

El simulador RefSYS contiene la unidad reformadora prediseñada como cualquier otro equipo de operación unitaria, a los cuales únicamente se tendrán que especificar las condiciones de operación. Esto simplifica la simulación de dicha unidad, ya que muchos de las operaciones ya vienen definidos como los tambores de recontacto, compresores, calentadores, sección de regeneración de catalizador, etc. y para el caso de los tambores de recontacto y la estabilizadora se cuenta con la opción de agregarlos o no a la reformadora.

La unidad cuenta con una alimentación que puede ser cualquiera de los dos casos anteriormente descritos los cuales ingresan a la unidad reformadora de naftas.

La carga de alimentación de nafta (121°C , 9 kg/cm^2) es mezclada con un gas de recirculación y después calentado a la temperatura de reacción (510°C) requerida por medio del intercambiador. Dado que la mayoría de las reacciones en los reactores son endotérmicas, las reformadoras catalíticas son diseñadas con múltiples reactores y con calentadores entre los reactores para mantener la temperatura de reacción a condiciones operables; en el caso de la simulación, la temperatura de entrada a cada uno de los reactores fue la misma. En concordancia, los reactantes pasan en la secuencia de calentamiento en los tres intercalentadores y reaccionan en los cuatro reactores de reformación. El efluente del último reactor es enfriado por medio un intercambiador y enfriadores (enfriador y un aircooler) y luego entra al separador de productos. La mayoría del vapor flasheado, el cual contiene 80% a 90% mol de hidrógeno, circula junto con la carga de alimentación de la nafta como gas de recirculación con una relación H_2/HC de 3.4.

El exceso de hidrógeno del separador pasa nuevamente por otro enfriador y aircooler, entra al tambor de recontacto el cual opera a una presión de $5.09 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$. El producto del tambor vuelve a pasar por la misma etapa de enfriado y tambor de recontacto tres veces más a diferencia de que la presiones de operación son de $16.8 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$ - $18.5 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$, $39.37 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$ - $44 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$, $66 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$ - $73 \text{ kg/cm}^2(\text{g})$, para el segundo, tercero y cuarto tambor de recontacto. El líquido del separador se mezcla con la alimentación al tercer tambor de recontacto. Las fases líquidas de los tambores de recontacto se mezclan, pasan por un intercambiador de calor donde se calientan a la

temperatura adecuada y se envían a la debutanizadora para obtener Gas Seco, LPG y el Reformado. La fase vapor del tercer y cuarto tambor de recontacto se envía a las unidades de hidrotatamiento. La debutanizadora contiene 30 platos y opera con una presión de 14.8 kg/cm²(g) en los domos y 15kg/cm²(g) en los fondos. El reformado posteriormente se utiliza como corriente de calentamiento en el intercambiador de calor ubicado antes de la columna de debutanizadora

Capítulo 6

Análisis de Resultados

Análisis de resultados

El diseño de la unidad está concebido para manejar dos casos, los cuales están basados en una mezcla de cuatro corrientes diferentes:

Tabla 6.1 Características generales de la carga a la reformadora

	Alimentaciones			
	A	B	C	D
Descripción de la nafta	Coker	SRN	SRN	SRN
Fuente de Crudo	100% Maya	100% Maya	67/33 Lt/Maya	67/33 Lt/Maya
Flujo, BPSD (Diseño)	7000	23000	13000	17000
API	60.7	58.7	60.7	58.8
Gravedad específica	0.7364	0.7438	0.7362	0.7437
PONA, LV%				
P (incluyendo ciclopentano)	75.8	64.2	67.6	64.6
O	0.0	0.0	0.0	0.0
N (sin ciclopentano)	16.7	20.6	19.2	20.5
A	7.5	15.2	13.2	14.9
ASTM D-86				
Destilación, °C				
IBP	87	82	72	80
10%	113	99	91	97
30%	125	111	106	110
50%	136	124	119	122
70%	148	141	135	140
90%	163	167	156	160
EP	175	197	170	198

Fuente UOP CCR Platforming Process Unit

Los dos casos fueron creados basados en la mezcla de las corrientes descritas en la tabla anterior para el diseño de la unidad. El caso A (Alimentaciones A+B) es una mezcla con flujos en las mismas proporciones descritas en la tabla anterior al igual que el caso B (Alimentaciones C+D). Dado que el análisis PONA de ambos casos es muy cercano y no ofrece un amplio rango para el diseño, PEMEX decidió sustituir el caso B por la alimentación pobre.

Una descripción más detallada de ambas corrientes se presenta en forma tabulada en las tablas 6.2 y 6.3. Con el fin de tener una mejor visualización de los componentes de las alimentaciones; estas se representan en las gráficas 6.1 y 6.2

Contenido de PIANO de los dos casos de alimentación de naftas

Tabla 6.2

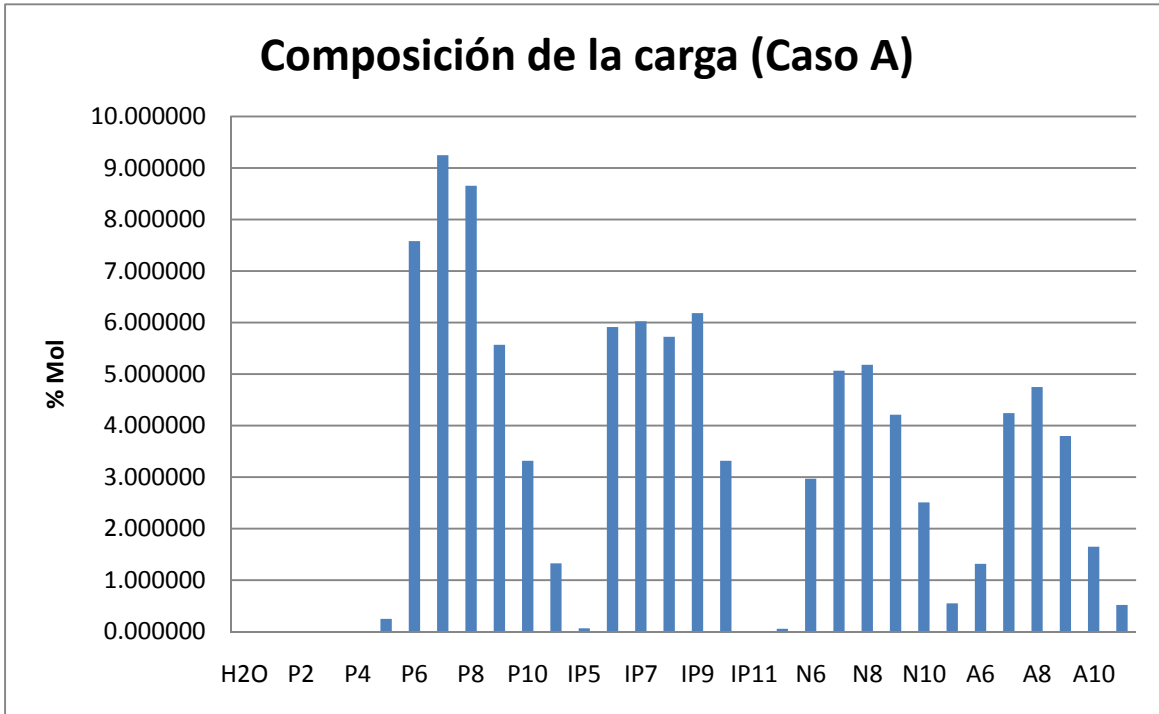
Caso A (Fracción mol)	
H2O	0.001229
P1	0.000000
P2	0.000000
P3	0.000000
P4	0.000000
P5	0.249539
P6	7.581878
P7	9.250801
P8	8.654707
P9	5.568132
P10	3.316668
P11	1.325570
IP5	0.064394
IP6	5.913736
IP7	6.024134
IP8	5.722800
IP9	6.183057
IP10	3.316668
IP11	0.000000
N5	0.056732
N6	2.970860
N7	5.064726
N8	5.182249
N9	4.212149
N10	2.509582
N11	0.549849
A6	1.318447
A7	4.242476
A8	4.750032
A9	3.800170
A10	1.651076
A11	0.518339

Fuente UOP CCR Platforming Process Unit

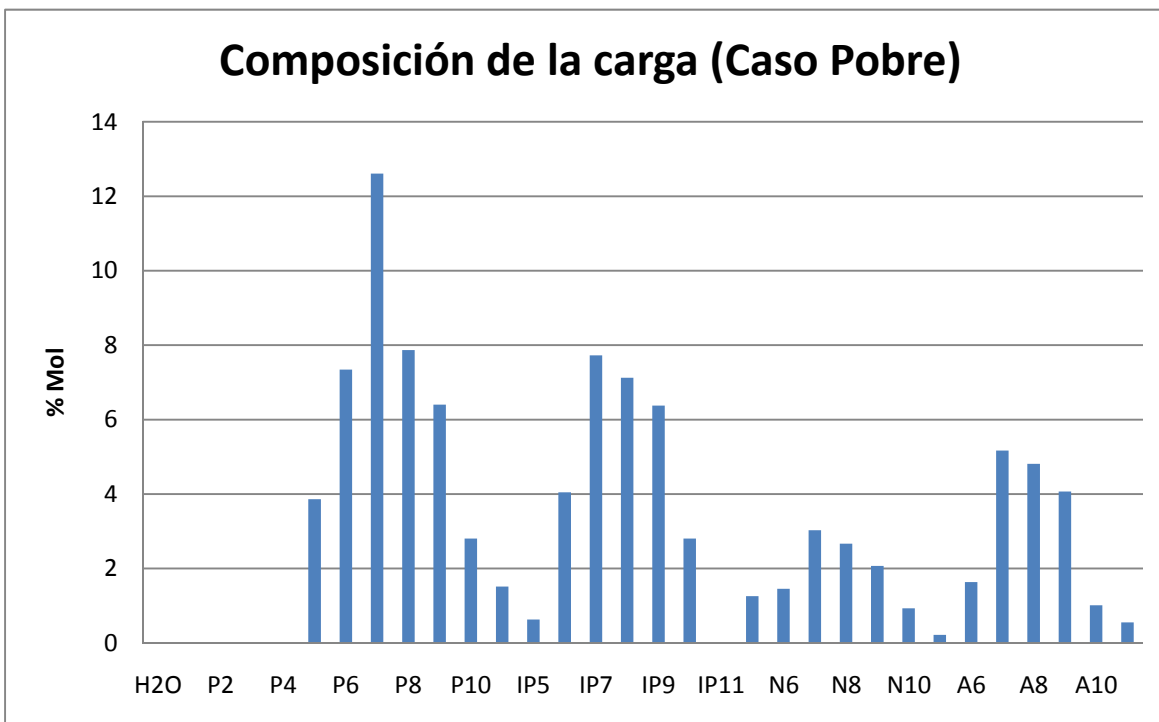
Tabla 6.3

Caso Pobre (Fracción mol)	
H2O	0.001197308
P1	0
P2	0
P3	0
P4	0
P5	3.86365172
P6	7.344041882
P7	12.60932766
P8	7.867530039
P9	6.402004931
P10	2.805455312
P11	1.513935236
IP5	0.631693706
IP6	4.046383997
IP7	7.724715236
IP8	7.124310065
IP9	6.374845052
IP10	2.805455312
IP11	0
N5	1.258081243
N6	1.454679497
N7	3.029603887
N8	2.669401523
N9	2.068914766
N10	0.931659615
N11	0.21828585
A6	1.637406045
A7	5.170792491
A8	4.812044313
A9	4.069197653
A10	1.013405358
A11	0.5519803

Fuente UOP CCR Platforming Process Unit

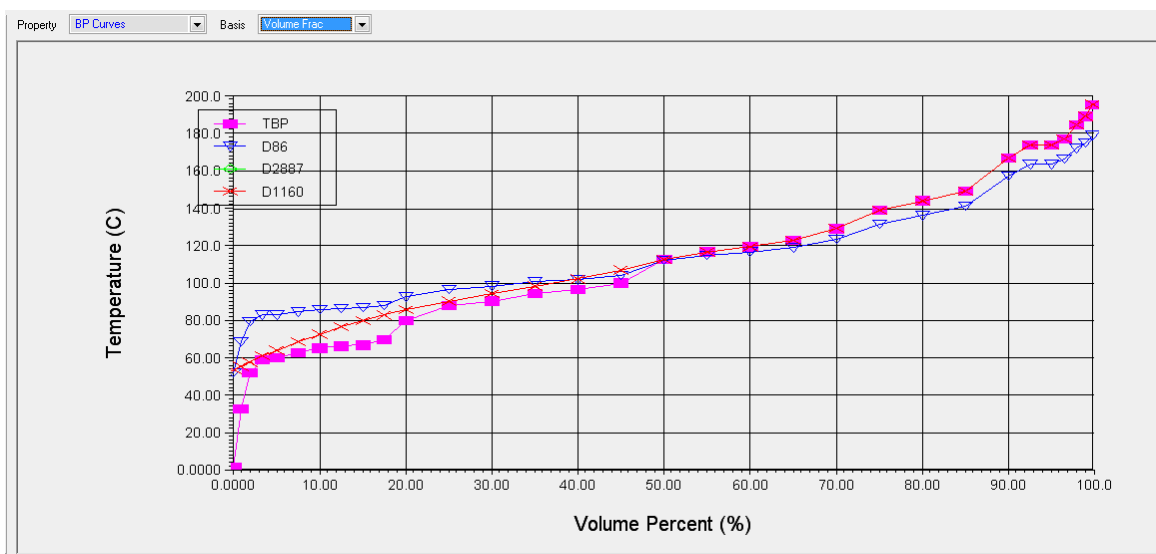


Gráfica 6.1 Composición de la corriente del Caso A



Gráfica 6.2 Composición de la corriente del Caso Pobre

En la siguiente gráfica se muestran los mismos datos pero arrojadas directamente con el simulador



Fuente Simulador Aspen Refsys

Figura 6.3 Caracterización de la carga arrojada por el simulador

De acuerdo con los datos de alimentación de nafta a la reformadora que se muestran en la tablas 6.2 y 6.3; se observa que el contenido en los grupos de hidrocarburos varía en cada carga. Para el caso A 25.95%mol de parafinas, 27.22%mol de isoparafinas, 20.55%mol de nafténicos y 16.28%mol de aromáticos; para la alimentación pobre 42.41%mol de parafinas, 28.71%mol de isoparafinas, 11.63%mol de naftenos y 17.25%mol de aromáticos. Cabe señalar la diferencia principalmente en el contenido de los grupos nafténicos, ya que entre mayor contenido de estos grupos en la carga de alimentación influirá en el índice de octano debido a su reacción de deshidrogenación a aromáticos. El contenido de los aromáticos influirá en el caso de la cinética definida para la reformación catalítica en este simulador en las reacciones de polimerización e hidrodealquilación. En el caso de las parafinas, en las reacciones de isomerización, el cual incrementa el índice de octano del reformado; de igual forma el hidrocracking, el cual conlleva la generación del coque, puesto que éste se adsorbe en los sitios activos del catalizador y trae como consecuencia la disminución del octanaje del reformado.

A continuación se analizarán los resultados arrojados por el simulador AspenRefSYS

Tabla 6.4 Reformadora catalítica CCR

REACTOR SECTION					
Feeds					
Feed Conditions					
Feed	Volume Flow (m3/h)	Mass Flow (kg/h)	Std. Vol Flow (barrel/day)	Temperature (C)	Pressure (kPa)
Blend	198	1.47E+05	3.00E+04	1210 *	883
Blended Feed					
Blended Feed	Volume Flow (m3/h)	Mass Flow (kg/h)	Std. Vol Flow (m3/h)	Temperature (C)	Pressure (kPa)
Blended	198.0 *	1.468e+005 *	196.9 *	1210 *	883.0 *
Reactor Control					
Reactor Temperature Specification					
WAIT (C)	495				
WABT (C)	477.1				
Reactor Inlet Reference Temperature (C)	495				
Rx 1 Temperature Bias (C)	0.0000 *				
Rx 1 Inlet Temperature	510				
Rx 2 Temperature Bias (C)	0.0000 *				
Rx 2 Inlet Temperature (C)	495				
Rx 3 Temperature Bias (C)	0.0000 *				
Rx 3 Inlet Temperature (C)	495				
C5+RON	97.91				
C6+RON	99.9				
Sum of Aromatics (%)	61.27				
Hydrogen Recycle					
Recycle Compressor Flow (m3/h)	4.40E+04				
H2HC Ratio - Mol/Mol	3.400 *				
Reactor Temperature Specification					
Product Separator Temperature (C)	95				
Product Separator Pressure (kg/cm2(g))	5.1				

Fuente Simulador Aspen RefSYS

El esquema empleado por el simulador AspenRefsys para modelar la reformadora catalítica de naftas se muestra en el capítulo 4 en la figura 4.1; dicho esquema nos brindará una guía para analizar los resultados que nos arrojó el simulador. De acuerdo a la unidad del cual realizamos la simulación y observando la figura 4.1 solo empleamos el simulador hasta la parte de la sección modelo de flash y omitimos las secciones de la

sección de recontacto y la estabilizadora ya que estas las simulamos con las herramientas de AspenHysys que el AspenRefSYS emplea.

Los datos de la tabla 6.4 corresponden a la sección de la reformadora catalítica y son los mismos que se utilizaron para las corrientes (Caso Pobre y Caso A); cuya relación de compresión y condición de operación del separador es la que se especifica en el diseño de la unidad. Sin embargo, las condiciones de operación de los reactores de reformación no son las de diseño ya que estas especificaciones conducen a una situación de condición muy severa debido a la alta temperatura con la cual ingresan cuyo valor en la entrada de cada uno de los cuatro reactores de reformación es de 549°C; situación que conduciría a un alto grado formación de coque y debido a la elevada temperatura; el cambio en la fase del soporte del catalizador, en este caso el α -alúmina.

Tabla 6.5 Datos del catalizador

Catalyst	
CCR	
Catalyst Circulation Rate (kg/h)	965
Rx 1 Coke on Cat (%)	0.27
Rx 2 Coke on Cat (%)	0.78
Rx 3 Coke on Cat (%)	1.7
Rx 4 Coke on Cat (%)	4.24
Rx 1 Coke Laydown Rate (kg/h)	2.588
Rx 2 Coke Laydown Rate (kg/h)	4.894
Rx 3 Coke Laydown Rate (kg/h)	7.962
Reactor 1 Percent Pinning	85.55
Reactor 2 Percent Pinning	74

Fuente Simulador Aspen RefSYS

El flujo de catalizador que se especifica es la de diseño que es la que se indica en la tabla anterior con un valor de 965 kg/h y cuya densidad es de 835 kg/m³, es un valor considerablemente alto considerando que las unidades de reformación anteriormente utilizaban solo 295 kg/h de catalizador.

Para la distribución del catalizador en cada uno de los reactores de reformación se puede notar que este varía con respecto con la distribución dada de los datos de diseño de la reformadora, ya que al realizar las simulación dichas especificaciones no permitían la obtención de un buen producto como lo es el caso para un hidrógeno de una pureza mínima del 90%, sino que dicho valor estaba por debajo de la cifra anterior por lo que realizando una variación en la distribución del catalizador, se encontró que el simulador arrojaba mejores resultados.

Para la distribución del catalizador en los reactores de reformación se tiene los siguientes resultados:

Tabla 6.6 Distribución del catalizador en los reactores de reformación

	Simulación	Diseño	Simulación	Diseño	% Error
	Masa, kg	Masa, kg	Dist %	Dist %	
Reactor No.1	15320	15865	16.45	17.04	0.59
Reactor No.2	18380	18620.5	19.74	20.00	0.26
Reactor No.3	24330	23296.5	26.13	25.02	1.11
Reactor No.4	35073	35320.5	37.67	37.94	0.27

De acuerdo a la tabla anterior se puede observar que el porcentaje de error está en un rango aceptable y no dista mucho de los datos de diseño.

Nuestra corriente de gas de H₂ la comprimimos mediante un compresor reciprocante desde una presión que va de 3.5 kg/cm²(g) hasta alcanzar una presión de 65 kg/cm²(g) y en este curso la enviamos a los tambores de recontacto. Para alcanzar esta última presión elevada el compresor no lo realiza de forma directa sino que funciona a partir de tres etapas.

A continuación se muestra la sección de recontacto

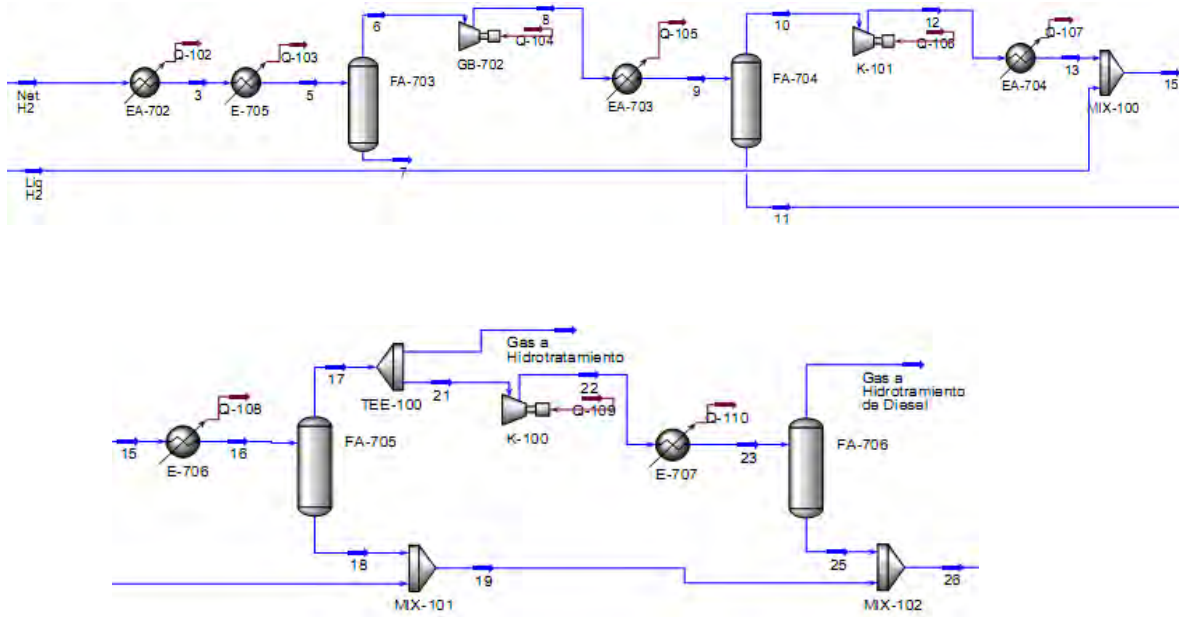


Figura 6.4 Sección de recontacto

La función de los tambores de recontacto consiste principalmente en enriquecer la fase gaseosa de ligeros y así evitar que una gran cantidad de estos se vaya a la corriente de reformado, que traería como consecuencia una gasolina con un PVR (Pressure Vapour Reid) muy elevado, lo que no lo haría adecuado para su utilización como combustibles.

La carga en los equipos de transferencia de calor se muestra a continuación:

Tabla 6.7 Carga en los calentadores

	Simulador	Diseño
Charge Heater Fired Duty [kcal/h]	1.55E+07	1.15E+07
Rx2 Interheater Fired Duty [kcal/h]	1.59E+07	1.55E+07
Rx3 Interheater Fired Duty [kcal/h]	9.46E+06	1.02E+07
Rx4 Interheater Fired Duty [kcal/h]	5.31E+06	7.31E+06
EA-702 First Stage Suction Cooler [kcal/h]	2.21E+06	1.18E+06
EA-703 First Stage Discharge Cooler [kcal/h]	2.75E+06	2.26E+06
EA-704 Second Stage Discharge Cooler [kcal/h]	1.53E+06	2.57E+06
E-705 First Stage Suction Trim Cooler [kcal/h]	9.41E+05	6.25E+05
E-706 Recontact Cooler [kcal/h]	6.57E+05	1.72E+06
E-707 Third Stage Discharge Cooler [kcal/h]	1.54E+05	1.99E+05

D

e acuerdo con la tabla anterior los datos de la simulación en la mayoría de los casos no distan mucho de los de diseño para la unidad de reformación y solo para los casos en los que se encuentra la mayor desviación son en el equipo E-706.

En la sección de reacción se empleó la cinética del simulador RefSYS, la cual se explicó en secciones precedentes. Y por consiguiente sus parámetros correspondientes registrados en el mismo se muestran en la tabla 6.8.

El simulador RefSYS contiene la opción de modificar los parámetros cinéticos, procedimiento denominado calibración o parametrización, el cual ajusta los parámetros cinéticos al funcionamiento actual de la planta. La planta aún no está en funcionamiento por lo cual hace un poco difícil realizar una parametrización por lo que solo se opta por la realización de la simulación.

Tabla 6.8 Factores de calibración para las reacciones

Catalytic Reformer: Reformer-100 @Main (continued)		
Advanced (continued)		
FOE Densities		
General Calibration Factors		
Overall Catalyst Activity		1
Single-Branch Isomerization		1
Multi-Branch Isomerization		1
Iso-paraffin Isomerization		1
Ring Closure		1
Ring Expansion		1
Dehydrogenation		1
Hydrogenolysis		1
Hydrocracking		1
Hydrogenolysis/Dealkylation		1
Hydrocracking/Dealkylation		1
Polymerization		1
IC4 Isomerization		7
IC5 Isomerization		9
Activity Profile Constants		
Minimum Activity		1
COC Response Factor		0
Distribution Factor		1
Heater Efficiencies		
Reactor 1		0.65
Reactor 2		0.65
Reactor 3		0.65
Reactor 4		0.65

Metal Deactivation Function Parameters		
Intercept		1.012
First Order Coefficient		-1.09E-02
Second Order Coefficient		2.51E-04
Third Order Coefficient		1.25E-05
Fourth Order Coefficient		-3.08E-06
Metal Deactivation Function Parameters		
Intercept		1.012
First Order Coefficient		-1.09E-02
Second Order Coefficient		2.51E-04
Third Order Coefficient		1.25E-05
Fourth Order Coefficient		-3.08E-06

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Resultaría importante que una vez que la planta entre en operación se validasen estos datos con los correspondientes a las condiciones de operación, ya que de esa manera obtendríamos resultados confiables para unidad que estamos simulando y una vez con los resultados de la calibración volver a reproducir la unidad de reformación.

Estabilizadora

Tabla 6.9 Estabilizadora

Distillation: T-100 @Main								
CONNECTIONS								
Inlet Stream								
STREAM NAME	Stage	FROM UNIT OPERATION						
Qr	Reboiler							
Net Liquid	21__Main TS	Reformer Reactor	Reactor Section					
Outlet Stream								
STREAM NAME	Stage	TO UNIT OPERATION						
Qc	Condenser							
Gas Seco	Condenser							
LPG	Condenser							
Reformado	Reboiler							
MONITOR								
Specifications Summary								
	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Wt. Tol.	Abs. Tol.	Active	Estimate	Used
Reflux Ratio	3.000 *	3	-7.32E-06	100E-02	100E-02	On	On	On
Ovhd Vap Rate		60.38 kgmole/h		100E-02	1000 kgmole/h	Off	On	Off
Distillate Rate		67.08 kgmole/h		100E-02	1000 kgmole/h	Off	On	Off
Reflux Rate		382.4 kgmole/h		100E-02	1000 kgmole/h	Off	On	Off
Btms Prod Rate	1215 kgmole/h *	150 kgmole/h	-5.35E-02	100E-02	1000 kgmole/h	Off	On	Off
Draw Recovery	0.8800 *	0.9002	2.30E-02	100E-02	100E-03	Off	On	Off
Cut Point	75.00 C *	75.00 C	-4.74E-08	100E-02	0.1000 C	On	On	On
Temperature	69.00 C *	69.00 C	-1.62E-06	100E-02	1000 C	On	On	On

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Tabla 6.10 Condiciones en la estabilizadora

CONDITIONS				
Name	et Liquid @Reformer-100	Reformado @M ain	Gas Seco @M ain	LPG @M ain
Vapour	0.0152	0	1	0
Temperature (C)	189	253.3147	68.9969	68.9957

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Tabla 6.11 Perfiles estimados en la estabilizadora

Profile Estimates			
	Temperature (C)	Net Liquid (kgmole/h)	Net Vapour (kgmole/h)
Condenser	69.00 *	382.4	60.38
1__M ain TS	88.00 *	415.8	509.8
2__M ain TS	118.9	410.2	543.2
3__M ain TS	129	405	537.6
4__M ain TS	136.3	401.3	532.4
5__M ain TS	141.8	398.7	528.8
6__M ain TS	145.8	396.8	526.2
7__M ain TS	148.9	395.4	524.3
8__M ain TS	151.2	394.2	522.9
9__M ain TS	153	393.2	521.7
10__M ain TS	154.5	392	520.6
11__M ain TS	155.6	390.7	519.5
12__M ain TS	156.6	389	518.1
13__M ain TS	157.5	386.8	516.4
14__M ain TS	158.4	383.7	514.2
15__M ain TS	159.4	379.3	511.2
16__M ain TS	160.8	372.4	506.7
17__M ain TS	162.7	361	499.9
18__M ain TS	165.9	340.6	488.4
19__M ain TS	171.6	304.9	468.1
20__M ain TS	182.5	254.5	432.4
21__M ain TS	201.6	1735	381.9
22__M ain TS	208.9	1861	585.3
23__M ain TS	213.3	1932	711.1
24__M ain TS	216.6	1983	782
25__M ain TS	219.1	2022	833.3
26__M ain TS	221.4	2052	872.2
27__M ain TS	223.5	2076	902.4
28__M ain TS	226.1	2093	925.9
29__M ain TS	229.7	2102	943.2
30__M ain TS	236	2096	952.2
Reboiler	254.0 *	1150	946.2

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Tabla 6.12 Perfil de presión en la estabilizadora

Pressure Profile		
	Pressure (kPa)	Pressure Drop (kPa)
Condenser	1553 kPa *	0.4000 kPa
1__Main TS	1553 kPa	0.6625 kPa
2__Main TS	1554 kPa	0.6625 kPa
3__Main TS	1554 kPa	0.6625 kPa
4__Main TS	1555 kPa	0.6625 kPa
5__Main TS	1556 kPa	0.6625 kPa
6__Main TS	1556 kPa	0.6625 kPa
7__Main TS	1557 kPa	0.6625 kPa
8__Main TS	1558 kPa	0.6625 kPa
9__Main TS	1558 kPa	0.6625 kPa
10__Main TS	1559 kPa	0.6625 kPa
11__Main TS	1560 kPa	0.6625 kPa
12__Main TS	1560 kPa	0.6625 kPa
13__Main TS	1561 kPa	0.6625 kPa
14__Main TS	1562 kPa	0.6625 kPa
15__Main TS	1562 kPa	0.6625 kPa
16__Main TS	1563 kPa	0.6625 kPa
17__Main TS	1564 kPa	0.6625 kPa
18__Main TS	1564 kPa	0.6625 kPa
19__Main TS	1565 kPa	0.6625 kPa
20__Main TS	1566 kPa	0.6625 kPa
21__Main TS	1566 kPa	0.6625 kPa
22__Main TS	1567 kPa	0.6625 kPa
23__Main TS	1568 kPa	0.6625 kPa
24__Main TS	1568 kPa	0.6625 kPa
25__Main TS	1569 kPa	0.6625 kPa
26__Main TS	1570 kPa	0.6625 kPa
27__Main TS	1570 kPa	0.6625 kPa
28__Main TS	1571 kPa	0.6625 kPa
29__Main TS	1572 kPa	0.6625 kPa
30__Main TS	1572 kPa	
Reboiler	1572 kPa *	0.0000 kPa

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Tabla 6.13 Composición de los productos de la estabilizadora

Product Compositions			
	Gas Seco	LPG	Reformado
Flow Rate (kgmole/h)	56.62	13.74	516.00
Hydrogen	0.2874	0.0049	0.0000
Methane	0.0086	0.0006	0.0000
Ethane	0.1485	0.0361	0.0000
Ethylene	0.0002	0.0000	0.0000
Propane	0.2034	0.1258	0.0000
Propene	0.0011	0.0006	0.0000
i-Butane	0.0953	0.1163	0.0000
n-Butane	0.1131	0.1763	0.0001
1-Butene	0.0010	0.0014	0.0000
i-Pentane	0.0670	0.2070	0.0028
n-Pentane	0.0384	0.1438	0.0036
O5*	0.0120	0.0385	0.0006
Cyclopentane	0.0083	0.0390	0.0050
22-M butane	0.0032	0.0178	0.0034
23-M butane	0.0014	0.0090	0.0045
2-M pentane	0.0063	0.0438	0.0246
3-M pentane	0.0026	0.0198	0.0269
n-Hexane	0.0012	0.0108	0.0550
O6*	0.0006	0.0048	0.0060
M cyclopentan	0.0000	0.0002	0.0048
Benzene	0.0004	0.0035	0.0866
Cyclohexane	0.0000	0.0000	0.0013
22-M pentane	0.0000	0.0000	0.0044
23-M pentane	0.0000	0.0000	0.0042
24-M pentane	0.0000	0.0000	0.0043
2-M hexane	0.0000	0.0000	0.0109
3-M hexane	0.0000	0.0000	0.0109
3-Epentane	0.0000	0.0000	0.0108
n-Heptane	0.0000	0.0000	0.0273
O7*	0.0000	0.0000	0.0022
1M cycpentan	0.0000	0.0000	0.0040
Ecyclopentan	0.0000	0.0000	0.0038
Toluene	0.0000	0.0000	0.2184
M cyclohexane	0.0000	0.0000	0.0005
MBP8*	0.0000	0.0000	0.0069
SBP8*	0.0000	0.0000	0.0038
O8*	0.0000	0.0000	0.0000

Fuente Simulador Aspen RefSYS

22-M pentane	0.0000	0.0000	0.0025
23-M pentane	0.0000	0.0000	0.0031
24-M pentane	0.0000	0.0000	0.0485
2-M hexane	0.0000	0.0000	0.0721
3-M hexane	0.0000	0.0000	0.1174
3-Epentane	0.0000	0.0000	0.0409
n-Heptane	0.0000	0.0000	0.0007
O7*	0.0000	0.0000	0.0046
1M cycpentan	0.0000	0.0000	0.0007
Ecyclopentan	0.0000	0.0000	0.0040
Toluene	0.0000	0.0000	0.1481
M cyclohexane	0.0000	0.0000	0.0002
MBP8*	0.0000	0.0000	0.0003
SBP8*	0.0000	0.0000	0.0001
O8*	0.0000	0.0000	0.0004
n-Octane	0.0000	0.0000	0.0174
5N8*	0.0000	0.0000	0.0000
E-Benzene	0.0000	0.0000	0.0000
o-Xylene	0.0000	0.0000	0.0000
m-Xylene	0.0000	0.0000	0.0000
p-Xylene	0.0000	0.0000	0.0011
6N8*	0.0000	0.0000	0.0000
IP 9*	0.0000	0.0000	0.0000
n-Nonane	0.0000	0.0000	0.0000
5N9*	0.0000	0.0000	0.0000
A 9*	0.0000	0.0000	0.0000
6N9*	0.0000	0.0000	0.0000
IP 10*	0.0000	0.0000	0.0000
n-Decane	0.0000	0.0000	0.0000
5N10*	0.0000	0.0000	0.0000
A 10*	0.0000	0.0000	0.0000
6N10*	0.0000	0.0000	0.0000

En las tablas 6.14 y 6.15 se presentan los resultados arrojados por el simulador RefSYS

Tabla 6.14 Resumen de resultados

WAIT	495		
Yields/RON		Recycle H₂	
C5+ Yield, wt%	90.23	Recycle H ₂ Rate [STD_m ³ /h]	120921.684
C5+ Yield, wt%	80.99	Recycle H ₂ Purity	0.88339728
C5+ RON	97.9	H ₂ /HC Ratio	3.4
C6+ Yield, wt%	85.08	Hydrogen Yield	
C6+ Yield, wt%	75.26	H ₂ Yield, Wt[%]	3.23207838
C6+ RON	99.9	Net H ₂ Rate, MMSCFD	51.0865628
Reformate Production [m ³ /h]	8561.1	H ₂ Production SCM/CUM	288.472068
Reformate RON	97.9	H ₂ Purity, mole fraction	0.91379093
Aromatics Yields			
	Wt [%]	Vol [%]	
Benzene	6.92	5.60	
Toluene	17.86	14.66	
Ethy-Benzene	4.03	3.30	
Para-xylene	3.36	2.78	
Ortho-xylene	5.82	4.71	
Meta-xylene	9.63	7.93	
Total Xylenes	18.81	15.42	
Total Aromatics	61.27	50.25	

Fuente Simulador Aspen RefSYS

El WAIT especificado fue de 495°C ya que a esta temperatura los efectos que ejerce la misma sobre el catalizador no son muy significativos, es decir que no se altera la fase cristalina del soporte del catalizador y no ocurre la aglomeración del platino.

Para la condición de la temperatura de entrada a los reactores se especificó la temperatura de 495°C debido a que la temperatura especificada como de diseño es muy elevado, lo que ocasiona mayor producción de coque y daños al catalizador y provoca la operación a condiciones muy severas. La temperatura de entrada a los reactores

especificada en el diseño de la unidad es de 549 °C en la cual se logra obtener el RONC requerido.

Cabe señalar que el RON obtenido del efluente de los reactores es mayor comparado con el RON obtenido en el efluente de la debutanizadora, esto es debido a que aún no ocurre la separación de los ligeros con el producto final o reformado y se toman en consideración para obtener el RON; la pureza en la producción de hidrógeno es aceptable (91%mol aprox.), ya que en diseño se especifica la obtención de hidrógeno con una pureza mínima de 90 %mol. La pureza del hidrógeno de recirculación obtenido de la simulación es aceptable con el valor aproximado de 88%; que influirá en la deposición del coque sobre el catalizador de reformación. También se puede observar que el contenido de aromáticos aumenta en comparación con lo que ingresa en la alimentación a la reformadora obteniéndose un incremento aproximado de 61% lo cual contribuye de manera significativa en índice de octano del reformado.

Tabla 6.15 Propiedades del producto obtenido

Product Properties	
C5+ RON	97.9
C6+ RON	99.9
C5+ MON	78.7
C6+ MON	78.7
Sum of Aromatics[wt%]	61.3

Fuente Simulador Aspen RefSYS

Tabla 6.16 Reactores (datos y resultados)

Reactores					
		Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
Inlet Temperature [C]		495.0	495.0	495.0	495.0
Outlet Temperature [C]		391.1	436.0	458.8	471.5
Delta T [C]		103.9	59.0	36.2	23.5
Inlet Pressure [kg/cm ² (g)]		6.4443	6.0758	5.9012	5.8173
Outlet Pressure [kg/cm ² (g)]		6.2774	5.9584	5.8269	5.7821
Delta P [kg/cm ² (g)]		0.1669	0.1173	0.0744	0.0352
Inlet Molar Flow [kgmole/h]		2598.7	3160.9	3515.4	3738.7
Outlet Molar Flow [kgmole/h]		3160.7	3515.4	3738.7	3889.3
LHSV h ⁻¹	1.085				
WHSV h ⁻¹	por Aspen RefSYS 1.429				

Hay que señalar que las tablas 6.4 al 6.16 son las arrojadas directamente por el simulador RefSYS. En el anexo 1 se muestra el diagrama con el cual se realizó la simulación de la planta.

Se realizó un análisis de posibles eventos con sus respectivas consecuencias y recomendaciones que a continuación en la tabla 6.17 se muestra:

Tabla 6.17 Breve análisis WHAT IF con las variables más importantes del proceso

¿QUÉ PASA SÍ?	CONSECUENCIAS	RECOMENDACIONES
1. Aumento del 10 % de capacidad de carga por arriba del valor de diseño	<ol style="list-style-type: none"> 1. Incremento de la ΔT entrada y salida del las celda A del calentador BA-501 (ΔT máx 80 °C). 2. Incremento en el approach por arriba de los 45 °C 3. Bajo octano en la gasolina Reformada 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Instrumentar con TI (termopozos) el tren de precalentamiento. 2. Instrumentar con termopares los tubos en la zona de convección y radiación de las celdas del calentador BA-501. 3. Monitorear las condiciones de operación cada media hora. 4. Rutinas continuas del operador en el campo. 5. Solicitar análisis PIANO a laboratorio de la gasolina reformada. 6. Solicitar a laboratorio el muestreo de la gasolina reformada para F1, F2 octanos.
2. Baja carga por abajo del 60% del valor de diseño	<ol style="list-style-type: none"> 1. Carbonización del catalizador en los reactores. 2. Alta producción de gas seco (crakeo). 3. Operación delicada del compresor GB-501. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Colocar instrumentación de control de registro de flujo (FRC) y una lógica de instrumentación (interlock). 2. Disminuir la temperatura a la entrada de los reactores a 40 °C /h. 3. Monitorear las condiciones de operación del calentador y tren de precalentamiento. 4. Llevar a la mínima de gobierno la operación del compresor GB-501 y tomar lecturas de vibración axial y radial del compresor. 5. Disminuir temperatura del fondo de la torre y monitorear el residuo del LPG en el domo de la torre DA-501

¿QUÉ PASA SÍ?	CONSECUENCIAS	RECOMENDACIONES
3. Incremento en la temperatura de entrada a los reactores por arriba de la temperatura máxima (540 °C)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Daños mecánicos a los reactores. 2. Daños mecánicos a los scalops en el interior de los reactores. 3. Daños al catalizador en sus propiedades físicas. 4. Carbonización de los reactores. 5. Disminución de los ΔT de cada uno de los reactores. 6. Desactivación permanente del catalizador. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Revisar los lazos de control de suministro de gas combustible a los calentadores de BA-501. 2. Solicitar que el área este presente personal de contraincendio posibles fugas. 3. Monitorear en campo el hogar del calentador. 4. Evaluar la operación de la unidad con datos de PIANO y destilación de la gasolina reformada. 5. Solicitar disminuir carga a la reformadora para mantener el octano de las gasolinas.
4. Falla del control de presión de la unidad reformadora	<ol style="list-style-type: none"> 1. Carbonización del catalizador en los reactores. 2. Fugas en el tren de precalentamiento. 3. Operación inestable del compresor GB-501. 4. Oscilaciones en compresor recíprocante GB-502. 5. Disminución en la producción de hidrógeno a las unidades hidrodesulfuradoras 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Disminuir a la mínima de gobierno la operación del GB -501. 2.- Pasar en manual la válvula de control de presión, de tener demasiada oscilación, directear la válvula con una válvula manual. 3.- Disminuir las cargas a las unidades hidrodesulfuradoras. 4.- Bajar la carrera del compresor recíprocante GB-502 a un 70 %. 5.- Monitorear la operación del compresor GB-501 desplazamiento axial y radial. 6.- Disminuir la carga a la unidad reformadora.

¿QUÉ PASA SÍ?	CONSECUENCIAS	RECOMENDACIONES
Falla de la bomba de carga	<ol style="list-style-type: none"> 1. Disminución de la producción de Hidrógeno 2. Altas temperaturas a la entrada de los reactores. 3. Desactivación del catalizador. 4. Disminución de la ΔT. 5. Bajos niveles de separadores líquidos FA-501, FA-502. 6. Pérdida de sellos en los separadores y daños a las bombas. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Solicitar al tablero de control monitoreas los niveles en el tanque de carga y en los separadores FA-501, FA-502. 2.- Disminuir la carga a la mínima y bajar temperatura a los reactores DC-501/ DC-504 a 470 °C. 3.- Disminuir la carrera al compresor recíprocante GB-502. 4.- En caso de no restablecer la bomba de carga solicitar la autorización para paro total de la unidad reformadora

Capítulo 7

Conclusión y Recomendaciones

Conclusión

Se logró realizar la simulación de la unidad reformadora catalítica de naftas de la refinería de Minatitlán Veracruz a través del simulador AspenRefSYS, aún cuando este simulador tiene la capacidad de modelar el comportamiento completo de una reformadora semi-regenerativa o continua como un solo equipo; en este trabajo solamente se empleó para simular la sección de reacción de la planta.

Se obtuvieron resultados coherentes de la simulación con desviaciones mínimas de las especificaciones de diseño, esto se puede observar por ejemplo en la carga de los equipos de transferencia de calor, distribución del catalizador en cada uno de los reactores, delta de temperatura de los reactores.

Se logró una simulación de la unidad CCR señalada con los requerimientos mínimos o necesarios especificados en los datos de diseño como lo son la pureza de hidrógeno como 90 %mol como mínimo, reformado con PVR de 6 psia como máximo y con un RONC de 102; que comparadas con los resultados de la simulación realizada PVR de 1.7 psia, pureza de hidrógeno del 91%mol aproximadamente y un RONC de 97.3 que se encuentra dentro del rango aceptable para la mezcla de las gasolinas pero que difiere un poco con respecto al diseño en una forma significativa.

Mediante el simulador se logró obtener una producción de 24140 barril/día de reformado obteniéndose así 2,348,822 barril-octano.

El simulador RefSYS es una herramienta práctica para llevar a cabo la simulación de una unidad CCR o semirregenerativa, ya que proporciona datos congruentes con el funcionamiento real de la planta. Además de que es uno de las herramientas que AspenTech ofrece para procesos de refinación tal que si se realizaran en otro simulador como el AspenHysys o AspenPlus dificultarían mucho esa labor o en muchos casos sería prácticamente

Recomendaciones

La simulación realizada consiste en una aproximación con respecto al diseño de la planta de reformación catalítica. Con el fin de lograr una mejor reproducción de la unidad se requerirá realizar un procedimiento de calibración con los datos de operación de la planta, que será obtenida obviamente una vez que la planta entre en funcionamiento y una vez realizada la calibración se realizará de nuevo la simulación con datos que resultaron del procedimiento anterior.

Para la realización de la simulación de la unidad reformadora; el simulador Aspen Refsys; está basado en un modelo cinético propio cuya compleja red de reacciones guardan cierta semejanza con los modelos de reformación catalítica existentes en la literatura. Dicho modelo cinético contiene ciertos componentes definidos para la alimentación de la reformadora y cuyos productos dependen de las reacciones que el modelo considera; tales componentes de alimentación y productos pueden o no coincidir con los de una reformadora catalítica real. Aun cuando en el modelo cinético del Aspen Refsys abarca la mayoría de los componentes de alimentación y considera además muchas reacciones posibles de un proceso real de reformación catalítica. Para lograr una mejor aproximación de una simulación de un reformador catalítico al proceso real; se deberá realizar el modelado del sistema de reacción mediante la programación del modelo cinético a través de un programa externo (visual basic, matlab, fortran, etc) de tal manera que abarque la mayoría de todos los componentes de la alimentación y la mayoría de las reacciones posibles de una reformadora y enlazarlo ya sea con el simulador o únicamente en el lenguaje de programación.

Con el fin de realizar una completa simulación de la unidad CCR se debería realizar la simulación de la sección de regeneración del catalizador aunque es necesario mencionar que dicho sistema de regeneración es muy complejo. Además de realizar esta otra simulación; ambas simulaciones (reformadora y regenerador) deberían ser realizadas en forma dinámica, el cual nos brindará una mejor reproducción de la planta.

Para realizar un completo análisis de la planta de la cual se realizó la simulación podríamos introducir precios, costos y realizar un proceso de optimización en las variables

más importantes que intervienen en el mismo como temperatura, relación H_2/HC , así como la distribución de los catalizadores en cada uno de los reactores.

Se debería realizar la simulación considerando los aspectos ambientales en cuanto a la concentración de aromáticos se refiere, esto se logrará mediante el procedimiento de calibración del simulador y con la ayuda de los datos de operación.

Capítulo 8

Glosario de términos y Bibliografía

Glosario de términos

Actividad. Efecto que tiene el catalizador sobre la nafta para obtener un determinado número de octano en el reformado y que se ve afectada directamente por la temperatura.

API. Escala arbitraria que expresa la gravedad o densidad de los hidrocarburos líquidos, establecida por la API. La escala de medida se calibra en términos de grados API. El valor más alto en grados API corresponde a un compuesto ligero. Los crudos livianos generalmente exceden los 38 grados API y los crudos pesados se denominan como casi todos los crudos con una densidad de 22 grados API o más bajos. Los crudos intermedios se encuentra entre el rango de los 22 - 38 grados API.

Barril de petróleo. Unidad de volumen basada en la medida del barril utilizado en la industria del petróleo. Equivale a 158.9873 litros (42 galones de Estados Unidos).

A principios de siglo era una vasija cilíndrica de madera, de preferencia de encino blanco. Se formaba con duelas apretadas por aros o zunchos. Se fabricaba también de hierro o acero. El petróleo se transportaba en barriles colocados en barcos o carretas. En la actualidad se transporta en barcos o carros con tanques elaborados para tal fin.

BTX. Grupo de aromáticos (benzeno, tolueno y xileno)

Calentador. Aparato o equipo que conduce calor a los líquidos, mediante el quemado de algún combustible líquido (combustóleo, gasóleo industrial, etc.) o gaseoso (gas de refinería, gas combustible, etc.) y en algunos casos sólido fluidizado (coque fluidizado, etc.) o, para algunos de los calentadores pequeños y de uso doméstico, mediante resistencias eléctricas.

Calentador de carga. Equipo que se utiliza para proporcionar el calor requerido por la carga de una torre de fraccionamiento o reactor de un proceso de refinación. Para proporcionar el calor, este equipo puede quemar gas combustible, combustóleo o ambos.

Calidad. Conjunto de características de un elemento que le confieren la aptitud para satisfacer las necesidades explícitas o implícitas.

Carga. Petrol. Cantidad de materia prima que se alimenta a una planta para su proceso y transformación en otros productos.

Catalizador. Sustancias que facilitan las reacciones químicas, dado que aumentan la velocidad con que se producen o, en casos reducidos, las retardan (catalizadores inhibidores). Su finalidad puede estar determinada y encauzarse a obtener productos deseables o bien se utilizan para liberar a un producto específico de sustancias indeseables. Terminada la reacción química que desencadena el catalizador, este último regresa a su estado químico original.

Catalizador(es) gastado(s). Cualquier material utilizado para alterar la velocidad de reacción de algún proceso, cuya calidad no permita usarlo nuevamente.

Condensador. Ind. Equipo de intercambio de calor utilizado para eliminar calor latente en lugar de calor sensible, licuando los vapores correspondientes.

Controlador. Instr. Dispositivo que tiene una señal de salida que puede modificarse para mantener la variable controlada de un proceso, en un valor establecido o dentro de límites específicos o que puede alterar la variable en forma particular

Destilación. Proceso de separación de componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial y la recuperación separada del vapor y el residuo. Mediante este proceso se logra aumentar la concentración del componente más ligero o volátil en la fase de vapor y del pesado o residuo en la fase líquida.

Equilibrio. Quím. Estado de un sistema de sustancias químicas cuya composición no sufre cambio alguno, debido a la inexistencia de reacción alguna o a la compensación de los efectos de dos reacciones inversas (equilibrio dinámico).

Fís. Estado físico que se tiene cuando dos o más fases de un sistema están cambiando en un mismo grado, de manera que el cambio neto del sistema es cero.

Estabilidad. Período de vida del catalizador en el cual se mantiene la calidad del producto sin necesidad de aumentos en la temperatura de operación. Constituye una medida de formación de coque en un catalizador dado.

Gasolina. Nombre comercial que se aplica de una manera amplia a los productos más ligeros de la destilación del petróleo. En la destilación del petróleo crudo la gasolina es el primer corte o fracción que se obtiene. En su forma comercial es una mezcla volátil de hidrocarburos líquidos con pequeñas cantidades de aditivos, apropiada para usarse como combustible en motores de combustión interna con ignición por chispa eléctrica, con un rango de destilación de aproximadamente 27 a 225° C.

Hidrocarburo. Familia de compuestos químicos formada, principalmente, por carbono e hidrógeno. Pueden contener otros elementos en menor proporción, como son oxígeno, nitrógeno, azufre, halógenos (cloro, bromo, yodo y flúor), fósforo, entre otros.

Su estado físico, en condiciones ambientales, puede ser en forma de gas, líquido o sólido, de acuerdo al número de átomos de carbono y otros elementos que posean. Se funden a temperaturas relativamente más bajas que los compuestos minerales o inorgánicos.

Hidrotratamiento. Proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430° C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm², en presencia de catalizadores diversos, tales como óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina (los más usados), así como el óxido o el tiomolibdato de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel y óxido de vanadio

Índice de Octano (IO) es el promedio: $IO = (RON + MON) / 2$ y es el número que aparece en las bombas de la gasolinería.

LHSV (Liquid Hour Space Velocity). Medida de la cantidad de nafta que se procesa en una cantidad dada de catalizador en un tiempo específico. Cuando el promedio de carga de volumen de la nafta y el volumen de catalizador se utiliza, el término aplicado será

velocidad espacial horaria del líquido. Cuando se utilizan los pesos, el término se convierte en velocidad espacial horaria de peso WHSV.

Límite de batería. Parte de una planta química, en nuestro caso de refinación, en la que se efectúan los procesos industriales, con el objeto de distinguirla de las oficinas administrativas y almacenes.

LPG (Liquefied Petroleum Gases). Grupo de gases con base en hidrógeno derivados de crudo refinado o gas natural fraccionado. Incluye etano, etileno, propano, propileno normal-butano, butileno, isobutano e isobutileno. Por conveniencia en su transporte, estos gases se licuan por presurización.

MON (Motor Octane Number). Número de octano operando el motor a altas velocidades.

Nafta. Actualmente, en la industria petrolera se da el nombre a los productos del petróleo refinado, particularmente refinados o no refinados, así como a productos líquidos del gas natural, cuyo rango de destilación comprende de los 30 a los 232° C. En este tipo de clasificación se denomina nafta ligera a la fracción de la destilación comprendida hasta los 101° C, y nafta pesada a la fracción comprendida entre 101 °C y 232 °C.

Número de octano

El número de octano es el % en volumen de iso-octano que contiene la mezcla que exhibe la misma capacidad antidetonante que la gasolina. La capacidad antidetonante de una gasolina que se compara con un estándar de referencia. Dicho estándar se prepara con cierto volumen de iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano) en n-heptano

Octanaje. Número de octano. Medida de calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Planta catalítica FCC. Planta que se emplea para producir principalmente gasolina estabilizada de alto octano (59 por ciento en volumen), gas residual que se adiciona al gas combustible de la refinería, propano-propileno, butano-butileno, aceite cíclico ligero y

aceite cíclico pesado, teniendo como carga gasóleo pesado primario y gasóleos de la planta de vacío.

Partes por millón (ppm). Unidad de medida que se refiere a los mg (miligramos) que hay en un kg de disolución; como la densidad del agua es 1, 1 kg de solución tiene un volumen de aproximadamente 1 litro, los ppm son también los mg de una sustancia en un litro expresado de otra forma, mg/l (Siguiendo el mismo razonamiento, los ppm también son los gramos que contiene cada metro cúbico, g/m³).

Partes por billón (ppb). Es una unidad de medida para expresar concentraciones extremadamente pequeñas, trazas de una sustancia extremadamente diluida en otra, es común entonces emplear las relaciones partes por billón: ppbm = $\mu\text{g} \times \text{Kg}^{-1}$, ppbv = $\mu\text{g} \times \text{Litro}^{-1}$.

Presión. Al incrementar la presión en el reactor aumenta favorablemente la presión parcial del hidrógeno evitando así la formación de carbón en el catalizado. Sin embargo también se favorece la reacción de hidrogenación.

Presión de operación

La presión del sistema de reactores está dada por el compresor y la caída de presión del sistema de separación

- Operaciones de alta presión (20 kgf/cm²) solían emplearse en plantas de tipo semiregenerativo. A este nivel de presión se le denomina “Baja severidad”
- Operaciones de baja presión (≤ 10 kgf/cm²) son denominadas “Alta severidad” porque a estas presiones se induce una severa formación de carbón en el catalizador.

Presión de Vapor Reid

La Presión de Vapor Reid (PVR) es una medida de la volatilidad de una gasolina

Punto final de ebullición (FBP). Temperatura a la cual un producto o fracción del petróleo termina de hervir. En las pruebas de destilación de los productos del petróleo, el punto final de ebullición es la mayor temperatura leída obtenida durante la prueba, lo que

generalmente ocurre después de la evaporación de todo el líquido del fondo del matraz de destilación. Las características de destilación (volatilidad) de los productos del petróleo que indican su comportamiento en las aplicaciones propuestas.

Punto inicial de ebullición (IBP). Temperatura a la que un material natural o fracción derivada del petróleo comienza a hervir. Para el caso de una prueba de destilación de los productos del petróleo, el punto inicial de ebullición es la temperatura observada en el instante en que la primera gota de condensado cae del extremo inferior del condensador empleado en la prueba.

Reactor. Recipiente industrial donde se efectúa una reacción química que puede ser en presencia de un catalizador.

Relación de Hidrógeno/Hidrocarburo. Se define como los moles de hidrógeno de reciclado por mol de nafta aplicado a la unidad.

Refinería. Instalación industrial en la que se lleva a cabo la refinación del petróleo crudo mediante diferentes procesos. La forma general de operar de una refinería es la siguiente: La refinería recibe la carga de petróleo crudo procedente de los campos productores por medio de oleoductos o de buquetanques para transporte de crudo (cuando está ubicada en zonas próximas a la costa o a vías fluviales). Mediante procesos que incluyen el calentamiento, fraccionamiento, tratamientos a presión, vacío, calentamiento en presencia de catalizadores, lavado con ácidos, extracción con solventes y otros, el crudo es dividido en múltiples componentes entre los que destacan gases ligeros, gasolinas, nafta, turbosina, querosina, gasóleos, lubricantes ligeros pesados, combustóleos y coque, además de un conjunto de productos petroquímicos.

RON (Research Octane Number). Número de octano operando el motor a bajas velocidades. Con frecuencia al Número de Octano RON también se le llama RONC, donde la C denota "Clear" es decir, una corriente sin aditivos (como Tetraetilo de Plomo o MTBE).

Selectividad. Capacidad que posee el catalizador para orientar el proceso hacia reacciones más específicas a fin de dar mayores rendimientos de reformado, aromáticos e hidrógeno.

Temperatura en el reactor. Es la principal variable de que se dispone para controlar la calidad de producción. Al incrementar la temperatura de operación se obtendrá un reformado de mayor número de octano debido a que se tendrá una mayor concentración de aromáticos e isómeros. Sin embargo, mientras mayor sea la temperatura de operación, el catalizador se desactivará más rápidamente debido al carbón depositado en su superficie.

Temperatura promedio de entrada a los reactores (WAIT). Se define como la suma de la fracción peso del catalizador cargado en cada uno de los reactores por su correspondiente temperatura de entrada.

$$WAIT = \sum f_i T_{e_i}$$

Temperatura promedio del lecho catalítico (WABT). Se define como la suma de la fracción de catalizador cargado en cada uno de los reactores multiplicada por el promedio aritmético de las temperaturas de entrada y salida de cada reactor.

$$WABT = \sum f_i \frac{(T_e + T_s)_i}{2}$$

$$WABT = \sum f_i (T_e - 0.5\Delta T)_i$$

WAIT = Temperatura promedio de entrada al reactor por sus siglas en inglés

WABT = Temperatura promedio del lecho catalítico

Te = Temperatura de entrada al reactor

Ts = Temperatura de salida al reactor

ΔT_i = $T_s - T_e$ del reactor "i"

Fi = Fracción de catalizador cargado en el reactor

Tiempo de residencia

MHSV: Mass Hour Space Velocity (Espacio-Velocidad Másico por Hora)

MHSV =Flujo Másico de Hidrocarburos por hora/Masa del catalizador

LHSV = Liquid Hour Space Velocity (Espacio-Velocidad Líquido por Hora)

LHSV=barriles por hora de hidrocarburos/barriles totales de catalizador en reactores.

Visbreaker. Proceso térmico no catalítico que convierte los residuos atmosféricos y de vacío por medio del cracking térmico a gas, nafta, destilados y residuos de la misma unidad.

Bibliografía

1. Smith, R.B. Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst. Chem. Eng. Progr., Vol 55(6): pp76-80. , 1959
2. Krane, H.G. "Proceeding of the 5th World Petroleum Congress ", 1959, pp 39- 51.
3. J. Henningsen and M. Bungaard-Nielson. Catalytic Reforming. British Chemical Engineering Vol 16, pp. 1433-1436, Nov 1970.
4. Marin, G.B.; Froment. Reforming of C₆ Hydrocarbons on a Pt-Al₂O₃. Chemical Engineering Science Vol. 37(5), pp 759-773, 1982
5. Padmavathi, G., J., Chaudhuri, Modelling and Simulation of Comercial Catalytic Naphta Reformers. Canadian Journal of Chemical Engineering Science. Vol 75: pp 930 – 937, Oct 1997.
6. M. P. Ramage, Kenneth R. Graziani and F.J. Krambeck. Development of Mobil's Kinetic Reforming Model. Chemical Engineering Science Vol. 35, pp 41-48, 1980.
7. Ramage, M. P., K. R. Graziani, P. H. Schipper, F. J. Krambeck, and B.C. Choi, "KINPTR (Mobil's Reforming Model), A review of Mobil's Industrial Process Modeling Philosophy," Adv. in Chem Eng. vol.13, pp. 193-266, 1987.
8. Liang Ke-min, GUO Hai-yan, Pan Shie-wei, A study on naphtha catalytic reforming reactor
9. Simulation and analysis, Journal of Zhejiang University Science, 2005 6B(6): 590-596.
10. Jerzy, S., 1999. On the kinetics of catalytic reforming with the use of various raw materials. Energy Fuels, 13(1):29-39.
11. Jorge, A.J., Eduardo, V.M., 2000. Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions. Energy Fuels, 14(5): 1032-1037.
12. J.W. Lee, Y. C. Ko, Y. K. Jung and K.S. Lee A Modeling and Simulation Study on a Naphtha Reforming Unit with a catalyst Circulation and Regeneration System.
13. HOU Weifen, SU Hongye, HU Yongyou and CHU Jian. Modeling, Simulation and Optimization of a whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform.
14. Proceso de Platforming.UOP Platforming Process.UOP Process Division, 1979
15. Meyer. Handbook of Petrochemical.

16. George J. Antos, Abdulah M. Aitani, José M. Parera. Catalytic Naphta Reforming: science and technology. Marcel Dekker, Inc, 1995 New York.
17. Donald M. Little. Catalytic Reforming. Penn Well Publishing Company. 1985, Tulsa Oklahoma, USA.
18. Martínez Hernández Alejandro Ivan. Tesis de Maestría. Estudio sobre la adición de cloro para la regeneración de catalizador de plantas reformadoras CCR. Facultad de Química. 2006
19. Manual de operación de catalizadores en serie. Subdirección General de Tecnología de Transformación Industrial. Instituto Mexicano del Petróleo. 1993.
20. AspenTech. Refsys User Option Guide. 2006.5
21. Operating Manual. Naphta Reformer Plant No 2 with CCR. Platforming Unit UOP Process Division, 1996
22. S. Jones David, Pujadó P.R. Handbook of Petroleum Processing. Springer. 2006.
23. J. A. Weiszmann, In Meyers, ed., Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw Hill, New York, 1986, p. 31
24. G. N. Maslyanskii, B. B. Zharkov, A. P. Fedorov, T. M. Klimenko, P. N. Shapiro and R. F. Pannikova. Catalytic Reforming of Naphtha Cuts over Polymetallic Catalysts. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Vol. 13, Number 1 / enero de 1977.
25. Abdullah M. Aitani. Catalytic naphtha reforming.
26. AspenTech RefSYS. User Option Guide. 2006.5

Anexo 1 Diagrama de simulación de la reformadora

