



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
CUAUTITLA**

**SIMULACION DEL PROCESO DE REFORMACION
CATALITICA DE NAFTA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

JONATHAN JESUS LAGUNA CERON

ASESORA: I.Q. PAULA ALVAREZ FERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE



ATN:L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas.

Que presenta el pasante Jonathan Jesús Laguna Cerón

Con número de cuenta: 303851051 para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlan Izcalli, Mex. a 3 de marzo de 2011

PRESIDENTE MC. Leticia Zúñiga Gómez

VOCAL Dra. Abigail Martínez Estrada

SECRETARIO I.Q. Paula Alvarez Fernández

1er SUPLENTE MI. Arturo Ortéga Díaz

2º SUPLENTE I.Q. Pedro Adolfo Delgado Maldonado

Dedicatorias

Esta tesis se la dedico a mis padres...

A mí madre que siempre me enseñó a ser un hombre de bien, que con su ejemplo me a conducido por el camino de la integridad y respeto; porque siempre me ha entregado incondicionalmente su cariño y ha estado conmigo apoyandome en los momentos más difíciles.

A mí padre que siempre se ha entregado a su familia, porque me ha compartido su experiencia para afrontar cualquier reto y con su ejemplo me ha enseñado a que el verdadero camino al éxito requiere perseverancia y valor.

Quiero agradecer de manera especial...

A todos mis compañeros de la carrera, porque de todos aprendí algo diferente.

A mis amigos: Christian, Jeronimo, Ana, Lya, Julieta, Lizette y Fernando, porque sin su apoyo moral hubiera sido imposible terminar satisfactoriamente la carrera.

A mis profesores, porque se encargaron de mostrarnos el camino correcto y fueron la guía para la culminación de este proyecto de cuatro años y medio.

A mi amiga, compañera y colega, Sandra, por la amistad brindada para mi persona durante toda la carrera y el apoyo en la ejecución de los diferentes tramites circundantes a la aprobación y registro de este trabajo..

Índice	Pág.ina
1-Introducción.....	6
2-Objetivo.....	8
3-Marco teórico.....	9
3.1-Reseña sobre el petróleo.....	9
3.1.1-Historia del petróleo.....	10
3.1.2-Historia del petróleo en México.....	12
3.2-Tipos de petróleo.....	13
3.3-Composicion del petróleo.....	15
3.4- Extracción de petróleo.....	16
3.5-Importancia del petróleo.....	17
3.5.1-Importancia del petróleo en México.....	17
3.6 –Reservas de petróleo en México y el mundo	19
3.7 Refinación del petróleo.....	20
3.8 Algunos procesos involucrados en la refinación.....	25
• Destilación combinada	
• Hidrodesulfuración de naftas	
• Hidrodesulfuración de destilados intermedios	
• Hidrocraqueo de gasóleo	
• Craqueo catalítico fluido (FCC)	
• Reductora de viscosidad	
• Isomerización de nafta ligera	
3.9-El Reformado catalítico.....	36

3.9.1-Descripción del Proceso.....	40
3.9.2-Tipos de reformadoras.....	40
3.9.3- Características de la alimentación y el producto reformado de una reformadora destinada a obtener gasolina de alto octanaje.....	41
3.9.4-Reacciones llevadas a cabo en el reformado catalítico.....	47
3.10-Reactores de reformación catalítica.....	51
3.11--Catalizadores de reformación.....	55
3.11.2-Componente activo.....	55
3.11.3 Venenos del catalizador.....	56
3.12-Importancia del reformado catalítico.....	59
3.13- Reseña sobre el simulador de procesos industriales PRO/II.....	61
4-Modelo cinético.....	65
5-Condiciones de operación.....	72
5.1- Descripción del proceso usado en la simulación.....	76
6-El proceso de simulación.....	78
7-Resultados y análisis.....	91
8-Conclusiones.....	105
9-Bibliografía.....	108

1-Introducción

El reformado catalítico es un proceso químico utilizado en la refinación del petróleo, es fundamental en la producción de gasolina, ya que su objetivo es aumentar el número de octano de la nafta pesada que es previamente hidrodesulfurada. Esto se consigue mediante la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso que se aprovecha en otros procesos de la refinería tal como la hidrodesulfuración, y LPG, que es una mezcla de hidrocarburos ligeros que se usa como combustible.

Para ello se utilizan altas temperaturas (490-530 °C), presiones moderadas (10-25 bar) y catalizadores sólidos de platino u otros metales nobles soportados sobre alúmina.

Este proceso se lleva a cabo en unidades diseñadas al efecto y que con frecuencia adoptan nombres registrados. El más extendido es el de Platformado, cuya licencia pertenece a UOP (Universal Oil Products), empresa estadounidense que empezó a comercializarla en 1949. Otras empresas de ingeniería también licencian este proceso (p.ej. el antiguo Instituto Francés del Petróleo, que ahora se llama Axens) y algunas de las grandes empresas del petróleo disponen de diseños propios.

La nafta desulfurada se mezcla con una corriente de hidrógeno reciclado y después de ser precalentada en un tren de intercambio, pasa al horno de carga donde vaporiza completamente. De allí entra en los reactores de reformado. Es un proceso muy endotérmico, por lo que se lleva a cabo en varios reactores en serie entre los que hay intercalados hornos de recalentamiento.

Hoy en día la gasolina es uno de los elementos primordiales en el desarrollo y modo de vida del hombre, al ser el combustible con mayor demanda a nivel mundial para automoción; en México se producen aproximadamente 456,000 barriles por día de gasolina, que significa casi la tercera parte de la producción de productos del petróleo total del país*, por lo que resulta importante estudiar el proceso del reformado catalítico mediante simulaciones como la presentada en este trabajo y de esta manera verificar si con la modificación de condiciones de operación, el catalizador usado en los reactores o el estudio de la cinética de las reacciones se puede hacer más eficiente esta operación.

Por su parte el simulador de procesos químicos industriales PRO/II es una herramienta que nos facilita el cálculo de las funciones de estado de un sistema termodinámico en equilibrio; es decir que al nosotros brindar información sobre las condiciones de operación, la operación unitaria realizada o las reacciones que se llevan a cabo en alguna parte del sistema, el simulador resolverá muchas incógnitas que de otra manera sería más difícil de resolver tales como el estado de agregación de la materia, la densidad, la entalpía, entropía, o grados de conversión de los productos entre otras propiedades.

En este trabajo se utilizara dicha herramienta para analizar el reformado catalítico de naftas e intentar simular el funcionamiento de este proceso, las condiciones de operación, alimentación y capacidad de nuestro proceso están basadas en la reformadora de naftas de la refinería Miguel Hidalgo, más específicamente la unidad U-500-1.

*Anuario de PEMEX 2007.

2-Objetivo

Utilizar el simulador de procesos químicos industriales PRO/II para simular computacionalmente el reformado catalítico de naftas, demostrar si este simulador es una herramienta apropiada para analizar el reformado catalítico de naftas y proponer el uso del PRO/II como una herramienta útil para el análisis y simulación de procesos industriales.

Enfocaremos la atención en la parte del proceso que involucra los tres reactores de lecho fijo (unidad de reformado), y compararemos los resultados de la simulación con los reportados en la literatura para determinar su confiabilidad y exactitud.

Objetivos particulares

-Apoyados en la bibliografía sobre la ingeniería petroquímica, demostraremos la importancia del reformado catalítico de naftas en la refinación del petróleo.

-Se explicará el modelo cinético, de reacción y de proceso utilizado en esta simulación.

-Se obtendrán balances de materia con las fracciones de entrada y salida del proceso, para observar la transformación llevada a cabo en la simulación del reformado catalítico de naftas pesadas.

-Se explicará el proceso seguido en la simulación

-Se indicará en las conclusiones si el simulador fue una herramienta óptima para analizar este proceso industrial.

3-Marco teórico

3.1-Reseña sobre el petróleo

El producto es un compuesto químico complejo en el que coexisten partes sólidas, líquidas y gaseosas. Lo forman, por una parte, unos compuestos denominados hidrocarburos, formados por átomos de carbono e hidrógeno y, por otra, pequeñas proporciones de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. Se presenta de forma natural en depósitos de roca sedimentaria y sólo en lugares en los que hubo mar.

Factores para su formación:

- Ausencia de aire
- Restos de plantas y animales (sobre todo, plancton marino)
- Gran presión de las capas de tierra
- Altas temperaturas
- Acción de bacterias

Al ser un compuesto líquido, su presencia no se localiza habitualmente en el lugar en el que se generó, sino que ha sufrido previamente un movimiento vertical o lateral, filtrándose a través de rocas porosas, a veces una distancia considerable, hasta encontrar una salida al exterior –en cuyo caso parte se evapora y parte se oxida al contactar con el aire, con lo cual el petróleo en sí desaparece– o hasta encontrar una roca no porosa que le impide la salida. Entonces se habla de un yacimiento.

En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,75 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla.

Es un recurso natural no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía en los países desarrollados. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

3.1.1-Historia del petróleo

Desde la antigüedad el petróleo aparecía de forma natural en ciertas regiones terrestres como son los países de Oriente Medio. Hace 6,000 años en Asiria y en Babilonia se usaba para pegar ladrillos y piedras, en medicina y en el calafateo de embarcaciones; en Egipto, para engrasar pieles; las tribus precolombinas de México pintaron esculturas con él; y los chinos ya lo utilizaban como combustible.

La primera destilación de petróleo se atribuye al sabio árabe de origen persa Al-Razi en el siglo IX, inventor del alambique, con el cual obtenía queroseno y otros destilados, para usos médicos y militares. Los árabes a través del Califato de Córdoba, actual España, difundieron estas técnicas por toda Europa.

Durante la Edad Media continuó usándose únicamente con fines curativos.

En el siglo XVIII y gracias a los trabajos de G. A. Hirn, empiezan a perfeccionarse los métodos de refinado, obteniéndose productos derivados que se utilizarán principalmente para el engrasado de máquinas.

En el siglo XIX se logran obtener aceites fluidos que empezaran pronto a usarse para el alumbrado. En 1846 el canadiense A. Gesnerse obtuvo queroseno, lo que incrementó la importancia del petróleo aplicado al alumbrado. En 1859 Edwin Drake perforó el primer pozo de petróleo en Pensilvania.

La aparición de los motores de combustión interna abrió nuevas e importantes perspectivas en la utilización del petróleo, sobre todo en uno de los productos derivados, la gasolina, que hasta entonces había sido desechada por completo al no encontrarle ninguna aplicación práctica. Poco a poco se incrementaron las refinerías, obteniendo la gasolina en cantidades enormes, siendo conocida mundialmente, pues era necesaria para el uso de vehículos.

En 1922, se empiezan a buscar aditivos para la optimizar el rendimiento de la gasolina. Para 1925, el octanaje aumenta de 50 a 60. Por lo cual aparecen nuevas compañías, como STANDARD OIL, SHELL, ROYAL, las cuales empiezan la competencia por la mejor calidad de gasolina.

En 1939, tras el comienzo de la 2º Guerra Mundial, se inicia una época de escasez de gasolina, por lo que es necesario optimizar el rendimiento y buscar nuevas maneras de formar gasolina a partir del ien petróleo.

Se expuso el petróleo a mayores temperaturas y presiones, además de añadirle metales preciosos, logrando romper las grandes cadenas y se obtuvo gasolina. Poco a poco se fue experimentando hasta lograr romper los hidrocarburos más pesados.

Y se vino el auge consumidor de la post-guerra. Nacieron grandes refinerías, a condiciones más altas y presión atmosférica normal. Se inició el hidrocraqueo, sometiendo las cadenas de hidrocarburos al hidrógeno, separándolas y produciendo mayor cantidad de gasolina. Gracias a la alcalización se logró un octanaje muy alto.

El 14 de septiembre de 1960 en Bagdad, (Iraq) se constituye la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), fundada por el Ministro de Energías venezolano Juan Pablo Pérez Alfonso, junto con un grupo de ministros árabes.

Las principales empresas estatales son Aramco (Arabia Saudita), National Iranian Oil Company (Irán), *Petróleos de Venezuela Sociedad Anónima* PDVSA (Venezuela), *China National Petroleum Corporation*, Kuwait Petroleum Company, Sonatrach, *Nigerian National Petroleum Corporation*, *Libya National Oil Co*, Petróleos Mexicanos (PEMEX) (México) y Abu Dhabi National Oil Co. En el caso de la mayor empresa rusa, Lukoil, la propiedad gubernamental es parcial¹.

¹Petroleum Intelligence Weekly Ranks World's Top 50 Oil Companies (2009), Energy Intelligence Group, Inc.

3.1.2 Historia del petróleo en México

En 1901 el ingeniero mexicano Ezequiel Ordóñez descubre un yacimiento petrolero llamado *La Pez*, ubicado en el campo de El Ébano en San Luis Potosí. En ese mismo año el Presidente Porfirio Díaz expide la Ley del Petróleo con la que se logra impulsar la actividad petrolera, otorgando amplias facilidades a los inversionistas extranjeros.

En 1912 a la caída de Porfirio Díaz, el gobierno revolucionario del Presidente Francisco I. Madero expidió, el 3 de junio de ese año, un decreto para establecer un impuesto especial del timbre sobre la producción petrolera y, posteriormente, ordenó que se efectuará un registro de las compañías que operaban en el país, las cuales controlaban el 95 por ciento del negocio.

En 1917 La Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos determina el control directo de la nación sobre todas las riquezas del subsuelo.

En 1934 nace Petróleos de México, A. C., como encargada de fomentar la inversión nacional en la industria petrolera.²

El viernes 18 de marzo de 1938, el Presidente Lázaro Cárdenas del Río declaró la expropiación mediante la cual la riqueza petrolera, que explotaban las compañías extranjeras, se volvió propiedad de la nación Mexicana.

En 1992 se expide una nueva Ley Orgánica de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios donde se establecen los lineamientos básicos para definir las atribuciones de Petróleos Mexicanos en su carácter de órgano descentralizado de la Administración Pública Federal, responsable de la conducción de la industria petrolera nacional.

Esta Ley determina la creación de un órgano Corporativo y cuatro Organismos Subsidiarios, que es la estructura orgánica bajo la cual actualmente opera actualmente PEMEX.

Dichos Organismos son:

- PEMEX Exploración y Producción (PEP)
- PEMEX Refinación (PXR)
- PEMEX Gas y Petroquímica Básica (PGPB)
- PEMEX Petroquímica (PPQ)

²Historia de PEMEX; www.pemex.com

3.2- Tipos de petróleo

➤ Por su composición química

Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en:

- Parafínico: cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son muy fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta (usada para obtener solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación.

- Nafténicos: siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación.

- Mixtos: es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos.

➤ Por su densidad

La referencia que sustenta esta clasificación es los grados API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”.

Calculo de los grados API (Ecuación 2.1)

$$API^{\circ} = \left(\frac{141.5}{\text{densidad relativa}} \right) - 131.5$$

Clasificación de crudos de acuerdo a su densidad (Tabla 3.1).

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Cabe indicar que los petróleos ligeros son también los más requeridos en el mercado, y al mismo tiempo los de mayor precio, ya que los costos tanto de extracción como de refinación son menores en comparación con petróleos pesados.

- Por la presencia de azufre

Como mencionamos en un inicio, el azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos. Pero su presencia en los hidrocarburos implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final, razón por la cual la presencia de azufre es también un determinante del valor comercial del petróleo.

Así, tenemos que el petróleo puede clasificarse de 2 formas:

- Petróleo Dulce (Sweet Crude Oil), es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina.
- Petróleo Agrio (Sour Crude Oil), es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados

- En México para su exportación y procesamiento.

Existen 3 tipos de petróleos crudos con las siguientes características (tabla 3.2)³:

Crudo	Tipo	Densidad (⁰ API)	% en peso de azufre
Itsmo	Ligero	33.6	1.3
Maya	Pesado	22	3.3
Olmeca	Extra ligero	39.3	0.8

La refinería Miguel Hidalgo, que contiene la unidad de reformado en base a la cual se relaizara la simulación de este trabajo, es alimentada con crudo del itsmo (64.14%) y maya (35.86%).

³Segoviano Murillo Selene Inés; Análisis de la Refinería Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo, utilizando Petroplan; Tesis UNAM; 1998.

3.3-Composición del petróleo.

El petróleo está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono, generalmente se encuentra de un 76 a 86% de de composición de carbono y del 10 al 14% de hidrogeno formando así en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos. Junto con cantidades variables de derivados saturados homólogos del metano (CH_4). Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

- Alcanos: Solo contienen carbono e hidrogeno sin formar ningún ciclo y usando enlaces simples, la fórmula general para alcanos es $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- Cicloalcanos o cicloparafinas-naftenos: hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopropano (C_3H_6) y del ciclohexano (C_6H_{12}). Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo en contacto con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es C_nH_{2n} .
- Hidrocarburos aromáticos: hidrocarburos cíclicos insaturados constituidos por el benceno (C_6H_6) y sus homólogos. Su fórmula general es C_nH_n .
- Alquenos u olefinas: moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace doble de carbono ($-\text{C}=\text{C}-$). Su fórmula general es C_nH_{2n} . Tienen terminación "-eno".
- Dienos: Son moléculas lineales o ramificadas que contienen dos enlaces dobles de carbono. Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.
- Alquinos: moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace triple de carbono. Su fórmula general es: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Tienen terminación "-ino".⁴

Además de hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos orgánicos, entre los que destacan sulfuros orgánicos, compuestos de nitrógeno y de oxígeno. También hay trazas de compuestos metálicos, tales como sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V) o plomo (Pb). Asimismo, se pueden encontrar trazas de porfirinas.

El petróleo crudo comprado en cualquiera de los mercados mundiales debe responder más o menos a las necesidades de la refinería..

⁴Ancheyta, Jorge; Speight, James G., Hydroprocessing of heavy oils and residua, CRC Press, 2007.

3.4-Extracción del petróleo.

El petróleo se extrae mediante la perforación de un pozo sobre el yacimiento. Si la presión de los fluidos es suficiente, forzará la salida natural del petróleo a través del pozo que se conecta mediante una red de oleoductos hacia su tratamiento primario, donde se deshidrata y estabiliza eliminando los compuestos más volátiles. Posteriormente se transporta a refinerías o plantas de mejoramiento. Durante la vida del yacimiento, la presión descenderá y será necesario usar otras técnicas para la extracción del petróleo. Esas técnicas incluyen la extracción mediante bombas, la inyección de agua o la inyección de gas, entre otras.

Los componentes químicos del petróleo se separan y obtienen por destilación mediante un proceso de refinamiento. De él se extraen diferentes productos, entre otros: propano, butano, gasolina, keroseno, turbosina, diesel, gasóleo, aceites lubricantes, asfaltos, coque, etc..

Debido a la importancia fundamental para la industria manufacturera y el transporte, el incremento del precio del petróleo puede ser responsable de grandes variaciones en las economías locales y provoca un fuerte impacto en la economía global.

3.5-Importancia del Petróleo

El petróleo es quizá el recurso natural más importante para el hombre después del agua, ya que es el principal suministro energético del mundo, sus derivados son quemados para la producción de energía para la maquinaria, algunos son utilizados en la industria textil y otros son transformados en la materia prima para la industria de los plástico que cuenta con un gran potencial.

Estados Unidos todavía está sólidamente liderando el consumo superando por el triple el consumo chino: 20,4 millones de barriles por día en relación a los 6,5 millones de barriles en el año 2004.⁵

3.5.1-Importancia del Petróleo en México

Desde que México ingresó al mundo de la globalización en el año de 1986, situación que se dio cuando nuestro país fue aceptado en el Gatt (*General Agreement on Tariffs and Trade*) empezó a cambiar, se liberó la actividad comercial e iniciamos una etapa de grandes transformaciones, no sólo en México, sino en todo el mundo

De la noche a la mañana en el sexenio de López Portillo, el petróleo se convierte en la palanca de despegue y crecimiento para México, hasta nos dijo en su momento, “preparémonos para administrar la riqueza derivada del petróleo”. Efectivamente, fluyó riqueza, los precios del crudo subieron hasta llegar casi a los 34 dólares por barril, cuando éste había estado en ocho dólares.

Al inicio del sexenio se designó como director de la estatal Pemex a una persona experimentada y conocedora en materia de exploración, perforación y extracción del petróleo, al ingeniero Jorge Díaz Serrano, hombre conocido y de confianza de López Portillo. Se consideró que con dicha designación realmente la administración de ese organismo sería la mejor y los resultados esperados llegarían.

⁵Niels Jensen socio de Absolute Return Partners LLP; International Monetary Fund; Londres, agosto 2006.

Desgraciadamente los demás países exportadores, organizados en la OPEP, de primas a primeras decidieron invadir el mercado con petróleo, al final del sexenio los precios se caen, destituyen al director porque se opuso a seguir sosteniendo los precios altos del petróleo, nuestra economía se vino abajo, se estatiza la banca, y por tanto se generan grandes problemas, alta inflación y devaluación.

Sólo el petróleo y muy a pesar de que los precios no eran altos en ese momento, siguió siendo el sostén de las finanzas públicas del gobierno federal.⁶

Hoy en día (2010) Pemex es la compañía más grande de México y de acuerdo a la revista fortune ocupa el lugar 64 entre las 500 compañías más grandes del mundo y procesa 1.3 millones de barriles de crudo al día aproximadamente

⁶http://www.economia.com.mx/la_importancia_del_petroleo.htm

3.6-Reservas de petróleo en México y el Mundo.

El petróleo, como fuente energética no renovable, ya está dando señales de su agotamiento a nivel de las reservas mundiales y de su ritmo productivo. A este hecho hay que añadir el preocupante aumento de la demanda. Así pues el consumo en 10 años se incrementará en 20 millones de barriles diarios y, al mismo ritmo de crecimiento, en el 2020 la demanda rondará los 115 millones de barriles diarios. Se estima en que la tasa de caída anual en cuanto a producción corresponde a un 5 %. Esto supone que en 10 años habrá un déficit cercano a los 60 millones de barriles diarios.

Cifras alarmantes que demuestran la insostenibilidad de este recurso energético. México tiene 10.4 billones de barriles de reservas probadas según el ultimo informe en enero de 2010.⁷

⁷Special Report: Pemex, PDVSA, Petrobras., Oil and Gas Journal, Marzo del 2010.

3.7-Refinación del petróleo

Una refinería es una planta industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante un proceso adecuado, se obtienen diversos combustibles fósiles capaces de ser utilizados en motores de combustión: gasolina, gasóleo, etc. Además, y como parte natural del proceso, se obtienen diversos productos tales como aceites minerales y asfaltos.

La estructura de cada refinería debe tener en cuenta todas las diferentes características del crudo. Además, una refinería debe estar concebida para tratar una gama bastante amplia de crudos. Sin embargo existen refinerías concebidas para tratar solamente un único tipo de crudo, pero se trata de casos particulares en los que las reservas estimadas de dicho crudo son consecuentes.

Existen refinerías simples y complejas. Las simples están constituidas solamente por algunas unidades de tratamiento (Destilación atmosférica, destilación al vacío, procesamiento de gas, hidrodesulfuración , y reformado catalítico), mientras que las refinerías complejas cuentan con un mayor número de estas unidades(además de las antes mencionadas, hidrocrackeo de gasóleo, reductora de viscosidad, isomerización de nafta ligera, alquilación y coquización).

En efecto, en función del objetivo fijado y el lugar en el que se encuentra la refinería, además de la naturaleza de los crudos tratados, la estructura de la refinería puede ser diferente. De la misma manera, en función de las necesidades locales, la refinería puede ser muy simple o muy compleja. A menudo, en Europa, en Estados Unidos y generalmente en las regiones en las que las necesidades de carburantes son elevadas, la estructura de las refinerías es compleja. En cambio, en países menos desarrollados como algunos de África dicha estructura es bastante simple.

En los países que disponen de ellas, las refinerías se instalan preferentemente en las costas, para ahorrar gastos de transporte y construcción de oleoductos.

México por su parte cuenta con 6 complejos destinados a la refinación del petróleo y la obtención de sus derivados.

Refinerías en México (tabla 3.3)⁸:

Refinería	Ubicación	Capacidad de procesamiento BPD.	Procesamiento de Reformado de naftas BPD.
Miguel Hidalgo	Tula de Allende, Hidalgo.	315,000	30,000
Ing. Héctor R. Lara Sosa	Cadereyta, Nuevo León	235,000	20,000
Ing. Antonio M. Amor	Salamanca, Guanajuato	270,000	24,800
Francisco I. Madero	Ciudad Madero, Tamaulipas	186,000	15,000
Gral. Lázaro Cárdenas	Minatitlán Veracruz	190,000	20,000
Ing. Antonio Dovalí Jaime	Salina Cruz. Oaxaca	330,000	20,000

*BPD- Barriles por día.

⁸PEMEX refinación, revistas descriptivas de cada refinería citada, 2007.

El primer paso en el proceso de refinación es el desalado del crudo que consiste en eliminar la mayor cantidad de aguas y sales posibles que vienen en el seno del crudo, ya que estas sales resultan dañinas para los equipos al propiciar la corrosión, después se pasa el crudo por la unidad de destilación combinada, que está compuesta por dos procesos la destilación atmosférica y la destilación al vacío.

El crudo calentado entra en la torre de destilación atmosférica en la que se separan los diferentes componentes del petróleo según sus puntos de ebullición. Obtenemos gas amargo, LPG, nafta, turbosina, keroseno, diesel, gasóleo atmosférico y residuo atmosférico. El residuo atmosférico entra a la unidad de vacío para obtener gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío.

Los productos obtenidos se tratan para conseguir productos comerciales en la forma siguiente:

- Los gases ligeros (metano y etano) se endulzan para eliminar el ácido sulfhídrico y se aprovechan como combustible en la propia refinería.
- El LPG se separa en propano y butano que son envasados a presión o usados como materia prima para producir etileno y propileno y combustible para automóviles.
- Las naftas pesadas se tratan en las unidades de reformado catalítico para mejorar sus cualidades y se mezclan para obtener gasolinas comerciales. La fracción ligera de la nafta también se procesa en unidades de isomerización para mejorar su índice de octano.
- La turbosina es tratada para cumplir con las especificaciones del combustible para aviación.
- El keroseno es tratado para usarse en la formulación del diesel de automoción.
- El gasóleo ligero atmosférico se lleva a las unidades de hidrodesulfuración, donde se reduce su contenido en azufre, y se puede producir gasolina de alto octanaje utilizando el hidrocraqueo.
- El gasóleo pesado atmosférico es llevado a unidades de craqueo catalítico fluido para producir productos más ligeros como diesel, gasolina y LPG.

- El gasóleo ligero de vacío no es un producto final. Se lleva a las unidades de FCC (craqueo catalítico fluido) donde a elevada temperatura sus largas moléculas se rompen y se transforman en componentes más ligeros como LPG, naftas o gasolina. El gasóleo de vacío también puede convertirse en las unidades de hidrocraqueo, donde a unos 400-440°C y alta presión, en presencia de catalizadores apropiados, se transforma también en LPG, naftas o gasolinas libres de azufre. Estas unidades producen un gasolina de mejor calidad (con mejor índice de octano) que las unidades de FCC.
- El gasóleo pesado de vacío se lleva a la unidad de FCC para producir LPG, gasolina y diesel.
- El residuo de vacío se puede utilizar como asfalto o bien someterlo a altísimas temperaturas en las unidades de reducción de viscosidad en las que se producen componentes más ligeros como gasolina o diesel. Este residuo de vacío también puede ser usado para fabricar combustóleo.
- En todas las refinerías se produce también azufre, como subproducto, debido a las limitaciones impuestas a la emisión del dióxido de azufre a la atmósfera. Entre los productos de azufre podemos encontrar ácido sulfhídrico, azufre elemental o Mercaptidos de sodio que se obtienen de la hidrodesulfuración, el proceso Claus y del tratamiento MEROX respectivamente.

Una refinería en México tienen la capacidad procesar en promedio 250,000 BPD de crudo y en total los complejos para la refinación del petróleo en México procesan aproximadamente 1.27 millones de barriles por día (BPD) de crudo.⁹

⁹Reporte anual de Pemex 2007.

3.8-Algunos procesos involucrados en la refinación.

Las refinerías simples o también llamadas de baja conversión constan en su mayoría de las unidades de:

- Desalado
- Destilación Combinada
- Hidrodesulfuración de nafta
- Hidrodesulfuración de queroseno y de gasóleo
- Reformado catalítico

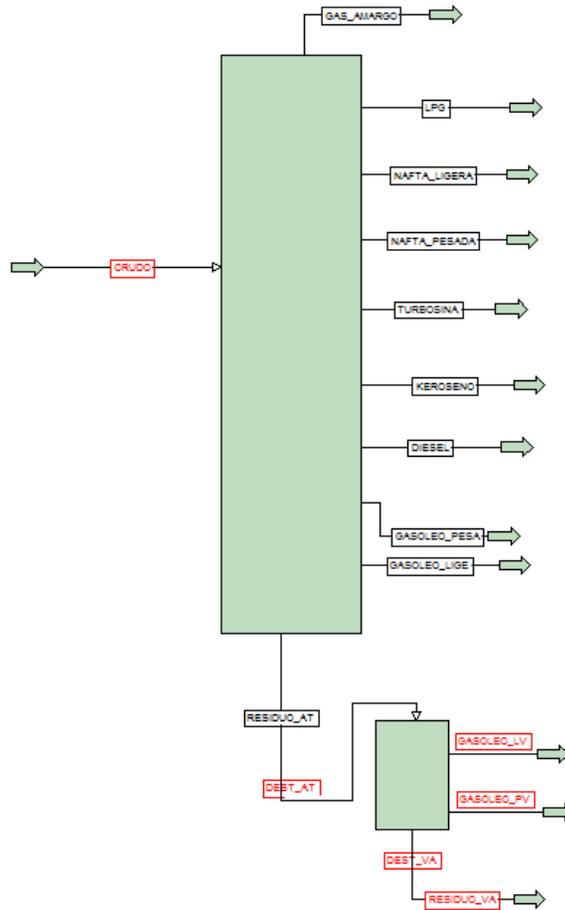
Sin embargo, además de las unidades antes citadas, las refinerías complejas pueden contar con otras unidades tales como :

- Hidrocraqueo de gasóleo
- Craqueo catalítico fluido (FCC)
- Reductora de viscosidad
- Isomerización de nafta ligera.

***Desalado:** El crudo proveniente de los yacimientos es lavado con aguas bajas en sales, y se provoca una coalescencia (asociación de partículas en algunas más grandes) de las partículas de agua con sales en el seno del crudo por medio de un campo eléctrico inducido por un par de electrodos; por último se decanta el exceso de agua que contiene las sales dañinas para los equipos.

***Destilación combinada:** Esta unidad consta de los procesos de destilación atmosférica y destilación al vacío.

Diagrama de bloques de la unidad de destilación combinada (fig. 3.2):



-Destilación atmosférica: Es la destilación que se realiza a una presión cercana a la atmosférica. Se utiliza para extraer los hidrocarburos presentes de forma natural en el crudo, sin afectar a la estructura molecular de los componentes.

En las unidades de destilación atmosférica, el objetivo es obtener combustibles terminados y cortes de hidrocarburos que luego se procesarán en otras unidades.

Se basa en la transferencia de masa entre las fases líquido-gas de una mezcla de hidrocarburos. Permite la separación de componentes en función de su punto de ebullición.

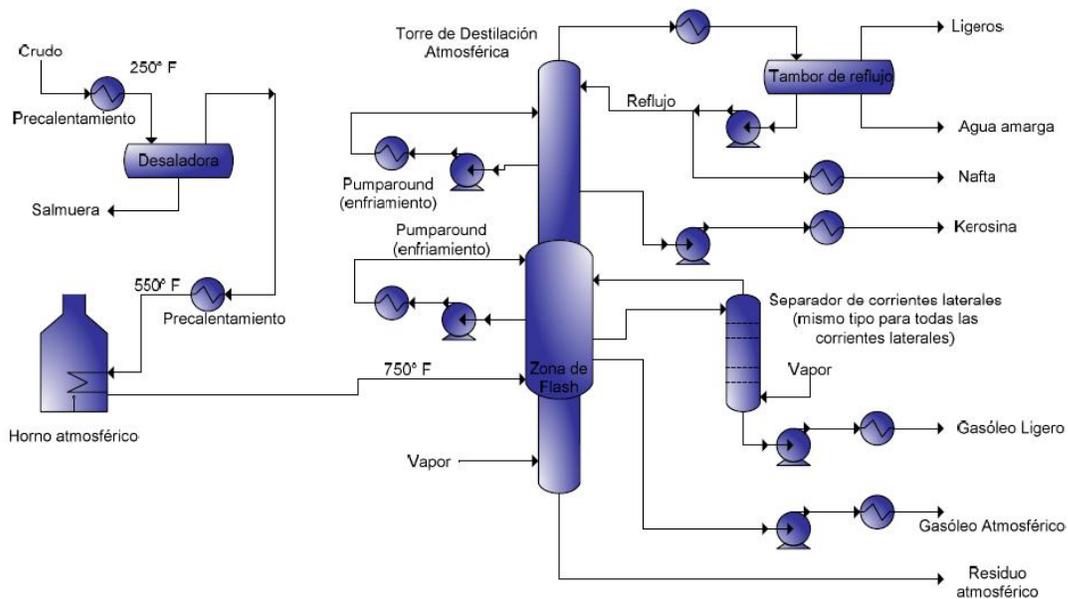
Para que se produzca el *fraccionamiento* o separación, es necesario que exista un equilibrio entre las fases líquido y vapor, que es función de la temperatura y presión del sistema. Así los componentes de menor peso molecular se concentran en la fase vapor y los de peso mayor, en el líquido. Las columnas se diseñan para que el equilibrio líquido-vapor se obtenga de forma controlada y durante el tiempo necesario para obtener los productos deseados.

El proceso consiste en vaporizar el crudo y luego condensar los hidrocarburos en cortes definidos, modificando la temperatura a lo largo de la columna fraccionadora.

En la zona de agotamiento, situada en la parte inferior de la columna, se le inyecta vapor de agua, que sirve para disminuir la presión parcial de los hidrocarburos, favoreciendo la vaporización de los compuestos más volátiles.

Hoy en día, debido a las medidas ambientales, de especificación de los productos y de la obtención del máximo rendimiento, todas las corrientes que se extraen de la columna pasan, previo a su comercialización, por otros procesos industriales para mejorar su calidad o para convertirlos en nuevos productos de mayor valor añadido.

Unidad de destilación atmosférica (fig 3.3):



En la unidad de destilación atmosférica se obtienen los siguientes productos, empezando por la parte superior o cabeza de la columna:

Gas amargo (Combustible refinería).

Es una mezcla de todos los

Compuestos incondensables (esencialmente hidrógeno, metano, etano y etileno), presentes de forma natural en el crudo que se está procesando. Este combustible se utiliza en refinería, después de endulzarlo (eliminarle los compuestos sulfurados), para quemarlo en los diferentes procesos.

Gas licuado de petróleo (LPG).

Se separan sus diferentes compuestos para su venta individualizada, esencialmente propano y butano

Nafta ligera.

Después de pasar por la unidad de hidrodesulfuración se envía como carga para isomerización para mejorar su RON y MON (octanaje) y formar parte de las corrientes de gasolinas de automoción, que se formulan en el sección de mezclado.

Nafta pesada.

Después de pasar por la unidad de hidrodesulfuración se envía como carga al reformado catalítico, para mejorar su RON y formar parte de las corrientes de gasolinas de automoción.

Keroseno.

Que, una vez endulzado, es la base de la producción de combustibles de algunas maquinas, principalmente aquellas que trabajan a una altitud considerable.

Turbosina

Una vez endulzada se utiliza como combustible para aviones.

Diesel

El diesel endulzado se utiliza como combustible de maquinas pesadas y transporte público.

Gasóleo Ligero Atmosférico.

Se envía a unidades de desulfuración, para eliminar los compuestos de azufre e incorporarlo a la mezcla de formulación de gasóleos de automoción.

Gasóleo Pesado Atmosférico.

Se utiliza como una de las alimentaciones a la unidad de cracking catalítico.

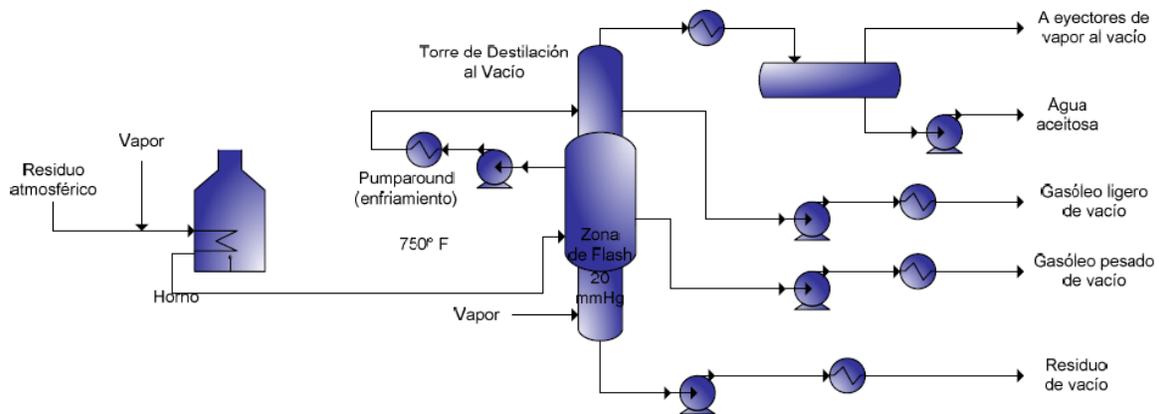
Residuo Atmosférico.

Es la fracción más pesada del crudo, por lo que se le denomina también crudo reducido y se utiliza como alimentación a la unidad de destilación a vacío.

-Destilación al vacío: Es la operación complementaria de destilación del crudo procesado en la unidad de destilación atmosférica, que no se vaporiza y sale por la parte inferior de la columna de destilación atmosférica. El vaporizado de todo el crudo a la presión atmosférica necesitaría elevar la temperatura por encima del umbral de descomposición química y eso, en esta fase de la refinación de petróleo, es indeseable.

El residuo atmosférico o crudo reducido proveniente del fondo de la columna de destilación atmosférica, se bombea a la unidad de destilación a vacío, se calienta generalmente en un horno a una temperatura inferior a los 400 °C, similar a la temperatura que se alcanza en la fase de destilación atmosférica, y se introduce en la columna de destilación. Esta columna trabaja a vacío, con una presión absoluta de unos 20 mm de Hg, por lo que se vuelve a producir una vaporización de productos por efecto de la disminución de la presión, pudiendo extraerle más productos ligeros sin descomponer su estructura molecular.

Destilación al vacío (Fig 3.4):



En la unidad de vacío se obtienen solo tres tipos de productos:

- Gasóleo ligero de vacío.
- Gasóleo pesado de vacío
- Residuo de vacío.

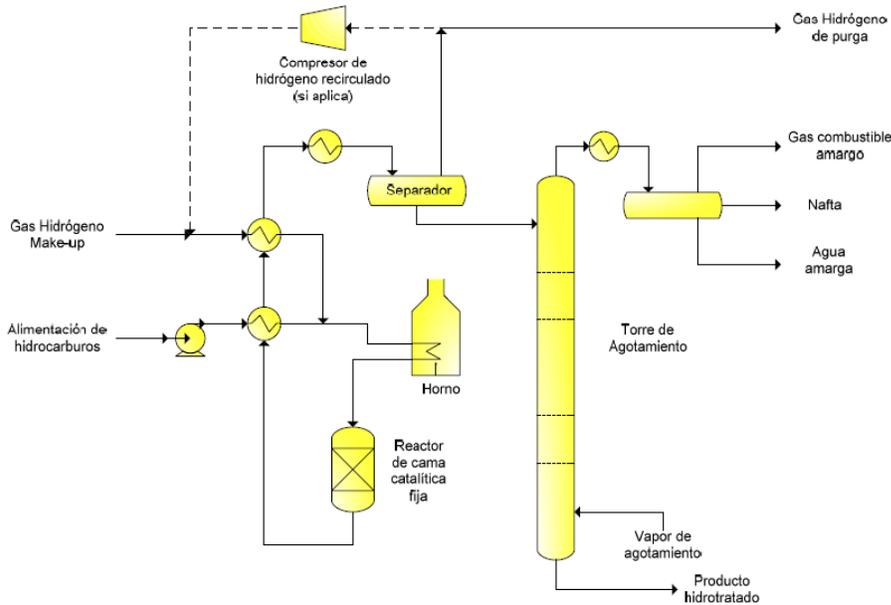
Los dos primeros, gasóleo ligero de vacío y gasóleo ligero pesado, se utilizan como alimentación a la unidad de craqueo catalítico (hidrocraqueo o FCC) después de desulfurarse en una unidad de hidrosulfuración.

El producto del fondo, residuo de vacío, se utiliza principalmente para alimentar a unidades de craqueo térmico, donde se vuelven a producir más productos ligeros y el fondo se dedica a producir fuel oil, o para alimentar a la unidad de producción de coque. Dependiendo de la naturaleza del crudo el residuo de vacío puede ser materia prima para producir asfaltos.

***Hidrosulfuración de naftas:** La hidrosulfuración o hidrotratamiento es un término generalizado para referirse a un tipo de proceso que busca eliminar el azufre y otros componentes en diferentes fracciones de la gasolina; en su caso la desulfuradora de nafta tiene como objetivo eliminar el azufre y nitrógeno de la nafta pesada. Es imprescindible dado que son venenos para el catalizador de platino. La unidad consta de depósito y bomba de carga, tren de precalentamiento, horno, reactor en lecho fijo con catalizador sólido tipo cobalto/molibdeno sobre alúmina. El efluente del reactor, una vez recuperada parte de su energía en el tren de precalentamiento de la carga, se enfría en un aerorrefrigerante y se envía al separador de alta presión. De allí pasa a la columna de absorción donde se eliminan por cabeza los gases producto de la reacción (SH_2 , NH_3 , H_2O). La nafta pesada desulfurada sale por el fondo de la columna de absorción y es alimentada a la unidad de reformado propiamente dicha.

El proceso se lleva a cabo a 28.12 kg/cm^2 de presión y $260 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

Hidrodesulfuradora de naftas (fig. 3.5):



***Hidrodesulfuración** Es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

Este azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que, de ser encontrados en los combustibles en el motor en el momento de la combustión, este experimentaría corrosión y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, contaminarían el ambiente.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

Los procesos convencionales de hidrodesulfuración constan básicamente de un sistema de reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico, un sistema de separación para eliminar los compuestos ligeros (i.e. H_2 , H_2S e hidrocarburos ligeros) y un sistema de recirculación, existen diversas tecnologías basadas en esta configuración.

El sistema de reacción consta usualmente de reactores empacados de dos y tres fases, son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gas (H_2 y H_2S) y la fase sólida (catalizador). Estos son operados a co-corriente de manera descendente, es decir, la fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador se mantiene fija.

Las corrientes del petróleo (naftas, keroseno, gasóleos ligeros y pesados) contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de azufre, tales como el tiol, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y naftodibenzotiofeno. Estos compuestos varían en su reactividad a la HDS y en su proporción en las corrientes del petróleo.

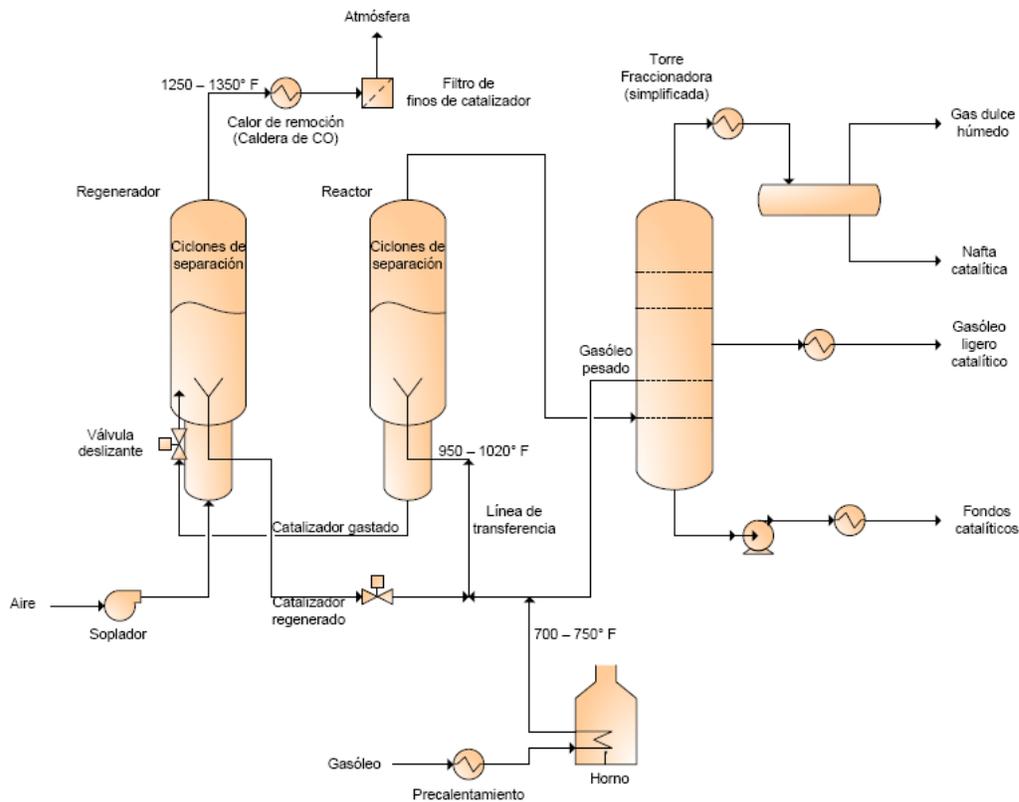
Las reacciones llevadas a cabo en la hidrodesulfuración se ven favorecidas a altas temperaturas y presiones, la hidrodesulfuración de gasóleos pesados y residuo de vacío se lleva a cabo aproximadamente a 140.61 kg/cm^2 y 426°C .

***El craqueo catalítico fluido (FCC):** es un proceso de refino de petróleo en el cual un catalizador en forma de micro esferas craquea moléculas pesadas de hidrocarburo cuyo punto de ebullición es igual o superior a los 340 °C a hidrocarburos livianos de cadena corta. Su finalidad no es otra que la de obtener la mayor cantidad de hidrocarburos livianos de gran aprecio para la industria.

El craqueo produce naftas de muy alta calidad. Las naftas de menor grado que se obtienen por destilación también pueden mejorarse por el proceso de reformación. Mediante este proceso, se modifica la estructura molecular por calentamiento bajo presión en presencia de un catalizador, este catalizador es generalmente zeolita.

El cracking y la reforma hacen que la refinería pueda responder a los cambios que se producen en la demanda. Las personas a cargo de la programación de la producción se encargan de definir el ruteo de las distintas corrientes obtenidas en la destilación a través de los diversos procesos de conversión, para adecuar la cantidad y calidad de los productos finales, según la demanda

Unidad de craqueo catalítico fluido (fig.3.6):

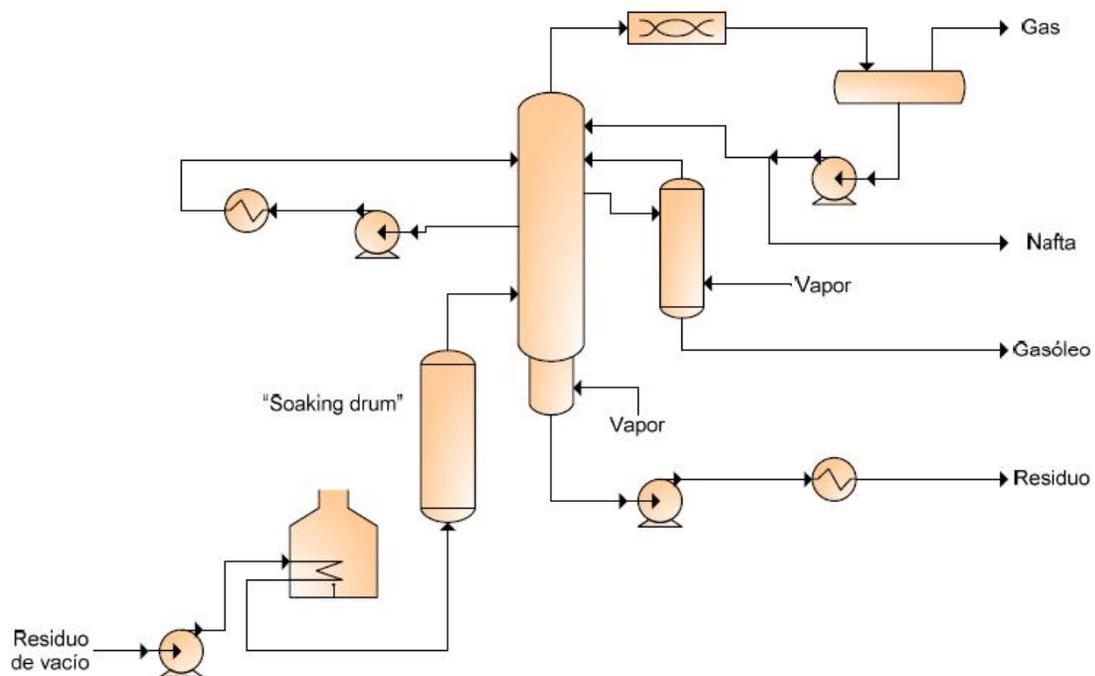


***Reductora de viscosidad:** es un proceso que consiste en transformar el residuo pesado de una torre de destilación de petróleo en compuestos más ligeros, a través de la disminución de la viscosidad. De aquí se tiene que el parámetro que marca la pauta es la viscosidad del producto respecto de la carga.

A menudo la carga puede consistir de un residual o petróleo industrial, asfaltos, o mezcla de ellas con cierta proporción de hidrocarburos con 25° - 35° API, entre ellos diesel, gasóleo liviano, etc . Llevar a cabo algún tipo de craqueo en la torre es muy peligroso, ya que la columna no es un equipo diseñado para tal fin. Al aumentar la temperatura de los hornos ciertas moléculas pesadas se empezarán a romper en hidrocarburos de cadena más cortas, consiguiendo con esto que la viscosidad así como la densidad del mismo cambien a tendencias un tanto más ligeras.

El enfriamiento posterior de las corrientes laterales debe ser esencial, y se realiza al igual que una destilación, intercambiando calor con la carga, a manera de tener una buena integración energética.

Unidad reductora de viscosidad (fig. 3.7):

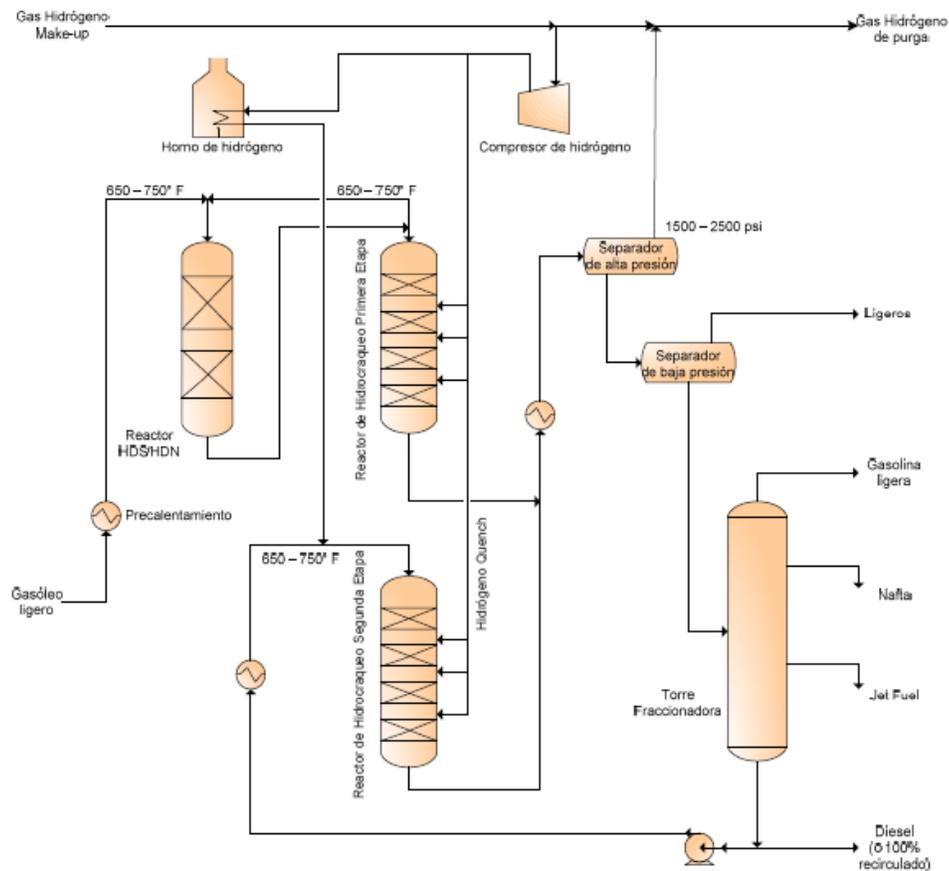


***Hidrocrqueo:** Este proceso similar al FCC busca obtener hidrocarburos más ligeros que ebullean a temperaturas más bajas, la diferencia más importante con otros procesos es que las reacciones de hidrocrqueo se llevan a cabo en medios ricos en hidrogeno.

La alimentación para este proceso es generalmente el gasóleo ligero de la unidad de destilación atmosférica o de destilación al vacío. El proceso de hidrocrqueo produce rendimientos muy significativos en cuanto a lo que se refiere a combustible de aviación.

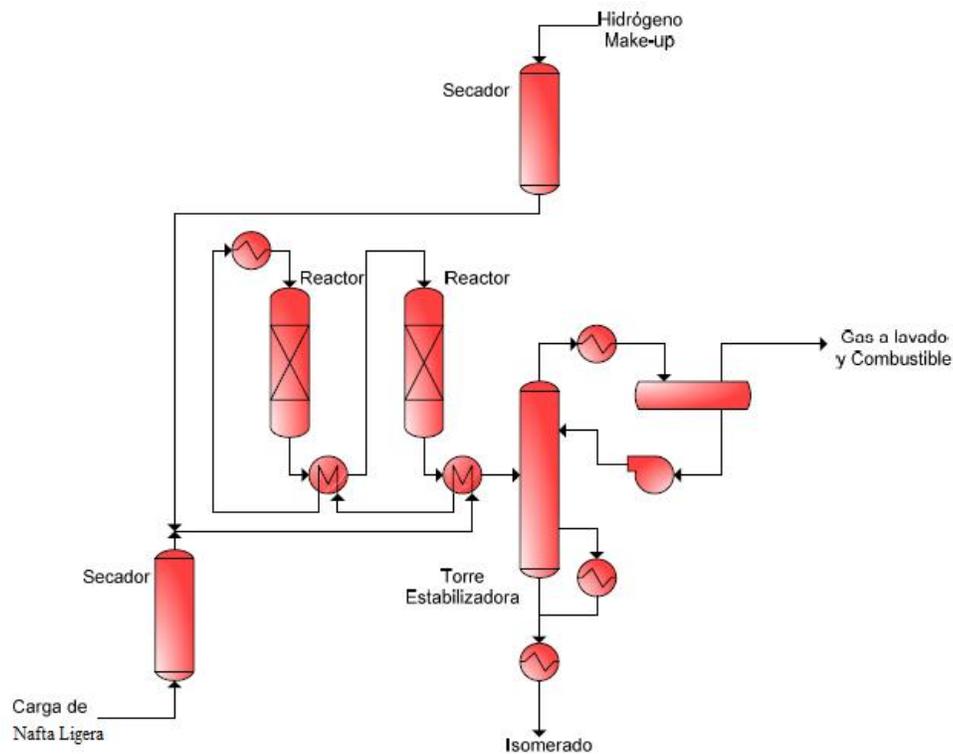
El hidrocrqueo opera entre 105 y 211 kg/cm² de presión y a una temperatura entre 343 y 426 °C, el proceso puede consistir en una o dos etapas de reactores de flujo de pistón con catalizador.

Unidad de hidrocrqueo (fig.3.8):



***Isomerización de nafta ligera:** Convierte la cadena recta de los hidrocarburos parafínicos (de 5 y 6 moléculas de carbono) en una cadena ramificada (Isobutano). Se hace sin aumentar o disminuir ninguno de sus componentes. Las parafinas, son hidrocarburos constituidos por cadenas de átomos de carbono asociados a hidrógeno, que poseen una gran variedad de estructuras; cuando la cadena de átomos de carbono es lineal, el compuesto se denomina parafina normal, y si la cadena es ramificada, el compuesto es una isoparafina. Las isoparafinas tienen número de octano superior a las parafinas normales, de tal manera que para mejorar la calidad del producto se utiliza un proceso en el que las parafinas normales se convierten en isoparafinas a través de reacciones de isomerización. La práctica es separar por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino.

Unidad de Isomerización de nafta ligera (fig. 3.9):



3.9-El reformado catalítico.

En 1940 Vladimier Haensel, un químico investigador que trabajaba para la UOP (universal Oil Products) , desarrollo le proceso del reformado catalítico usando un catalizador que contenía platino. Dicho proceso que subsecuentemente comercializado por la UOP en 1949 y a dicho proceso de la UOP se le llamo platforming, la primera unidad de platforming fue construida en 1949 en una refinería de la Old Dutch Refining Company en Muskegon, Michigan.

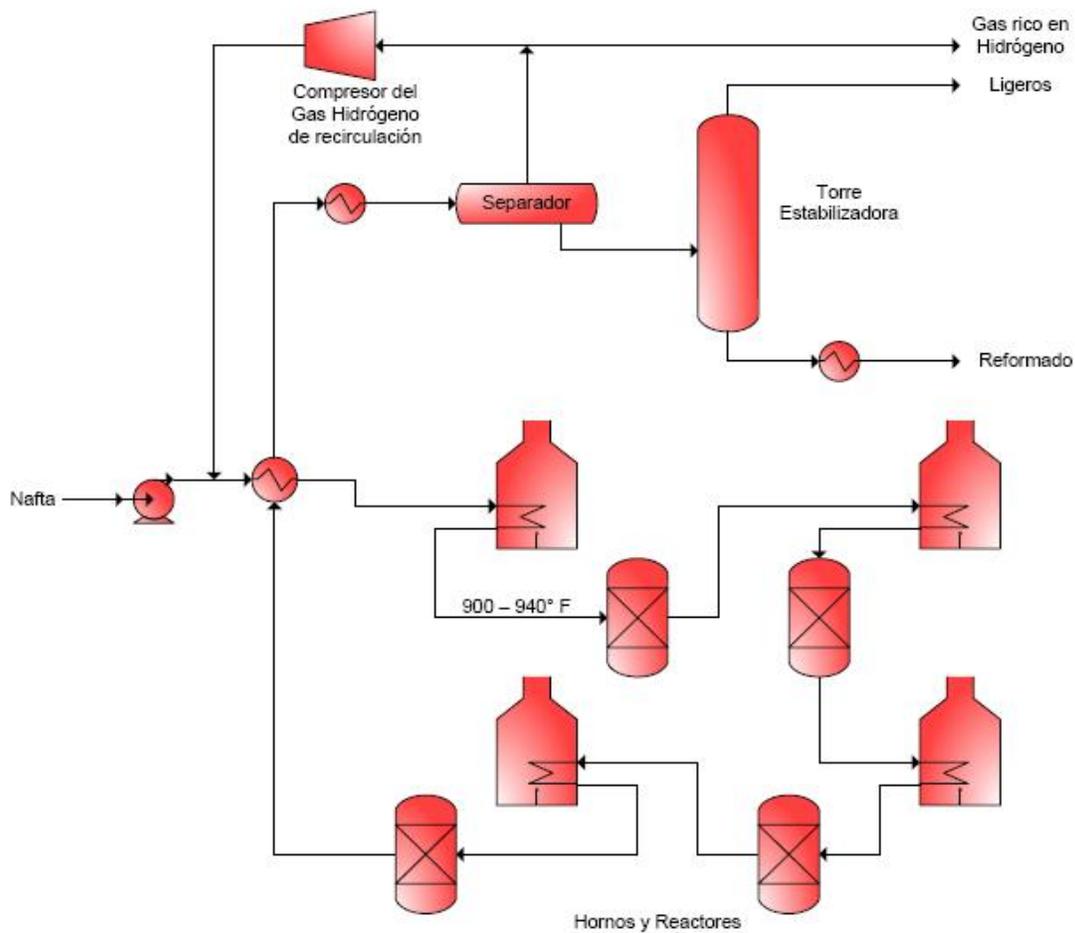
Desde entonces muchas variantes del reformado catalítico han sido desarrolladas por las más grandes compañías petroleras. Hoy en día la mayoría de la gasolina utilizada en el mundo es proveniente de alguna variante del proceso de reformado catalítico.

A continuación mencionaremos algunas de las versiones de reformado catalítico que utilizan un catalizador de renio y/o platino:

- Rheniforming: Desarrollado por Chevron.
- Powerforming: Desarrollado por Esso.
- Magnaforming: Desarrollado por Englehard Catalyst Company y la Atlantic Richfiel Oil Company.
- Ultraforming. Desarrollada por la Standard Oil of Indiana, hoy en día parte de la British Petroleum Company.
- Houdriforming: Desarrollada por la corporación Houdry.
- CCR Platforming: Desarrollada para la regeneración del catalizador por la UOP.

Las naftas extraídas directamente de la destilación primaria suelen tener moléculas lineales por lo que tienden a detonar por presión y son muy ineficientes para producir la energía necesaria en los motores de combustión interna de automóviles y otras maquinas. Por eso el *proceso* se encarga de "reformar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas. Al ser más compactas no detonan por efecto de la presión. La reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (lo cual es muy poco usual y se realiza en menor medida; se denomina reformación térmica) o mediante calor y la asistencia de un catalizador (reformación catalítica).

Unidad de reformado catalítico de naftas (fig 3.10):



Descripción del diagrama:

-La nafta pesada es bombeada a una presión de entre 5 a 45 atm, se une a una corriente de recirculada rica en hidrogeno.

-La mezcla precalentada en un intercambiador de calor a unos 100°C aproximadamente..

-La mezcla es vaporizada antes de alcanzar el primer reactor, dado que la naturaleza de nuestro sistema reaccionante indica que este es endotérmico, entre cada reactor se encuentra un calentador a fuego directo para mantener la temperatura lo más constante posible a la entrada de cada reactor. La temperatura de reacción tiene un rango de entre 450 y 550 °C.

-La corriente saliente de los reactores es ligeramente enfriada al pasar por el intercambiador de calor que ayudo al precalentamiento.

-El hidrogeno es separado de la corriente principal siendo en gran parte recirculado, pero una parte del hidrogeno resultante de este proceso será llevado a otro proceso que lo requiera dentro de la refinería tal como la hidrosulfuración.

-Los gases ligeros son expulsados por la cbeza de la sección de fraccionamiento y el reformado por el fondo.

3.9.1-Descripción del proceso.

Las unidades de reformado catalítico constan generalmente de tres secciones fundamentales:

- Precalentamiento de la carga
- Reacción
- Estabilización y fraccionamiento

En la unidad de reformado la nafta desulfurada se mezcla con una corriente de hidrógeno de reciclaje y después de ser precalentada en un tren de intercambio, pasa al horno de carga donde vaporiza completamente. De allí entra en los reactores de reformado. Es un proceso muy endotérmico, por lo que se lleva a cabo en varios reactores en serie entre los que hay intercalados hornos de recalentamiento. En las unidades más antiguas los reactores (tres o cuatro) son de lecho fijo. En este tipo de reactor el catalizador se desactiva con el tiempo, debido a la formación de coque que se deposita sobre los centros activos de platino y los bloquea. Por ello es necesario parar la unidad cada dos o tres años para regenerarlo con la pérdida de producción que ello supone.

Se deshidrogenan alcanos tanto de cadena abierta como cíclicos para obtener aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos, empleando catalizadores de platino -renio - alúmina. En la reformación catalítica el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Es posible convertir ciclohexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como el n-heptano se convierten en tolueno y también los ciclopentanos

sustituidos pueden convertirse en aromáticos. La reformación catalítica es una reacción a través de iones carbono.

Después de los reactores el producto se enfría y depresiona para separar el hidrógeno del producto líquido de la reacción.

En la sección de estabilización y fraccionamiento el producto líquido se estabiliza en una columna dedicada al efecto, separándose en ella el gas y gas licuado del petróleo (LPG) que salen por cabeza y el reformado, que sale por fondo.

3.9.2-Tipos de reformadoras

Existen dos tipos de reformado catalítico principalmente, las unidades semiregenerativas y las unidades regenerativas.

Las unidades semiregenerativas son aquellas que requieren del paro de la unidad cada cierto periodo de tiempo con el objetivo de regenerar el catalizador gastado por el proceso mismo del reformado, las primeras reformadoras eran todas de este tipo y el paro de los equipos significa un costo extra de mantenimiento.

En 1971 UOP introdujo la variante denominada CCR (continuous catalytic reforming), o unidad regenerativa, donde los reactores son de lecho móvil descendente, y que permite la regeneración continua del catalizador de platino, es decir la velocidad de desgaste y regeneración del catalizador son las mismas.

Las reformadoras convencionales son aquellas descritas anteriormente y que tienen como objetivo primordial elaborar el reformado para la gasolina, existe otra gama de reformadoras donde las condiciones de operación favorecen la formación de benceno y otros compuestos aromáticos, estas son las denominadas reformadoras petroquímicas o BTX; el benceno se utiliza como materia prima en la elaboración de resinas, plásticos, nilón y keblar entre otros productos.

Alimentación típica de una reformadora petroquímica (tabla 3.4):

Número de carbonos contenido en una molécula	Parafinas (% en peso)	Naftenos (% en peso)	Aromáticos (% en peso)	Total (% en peso)
6	20	6	2	28
7	33	12	3	48
8	13	8	3	24
Total (% en peso)	66	26	8	100

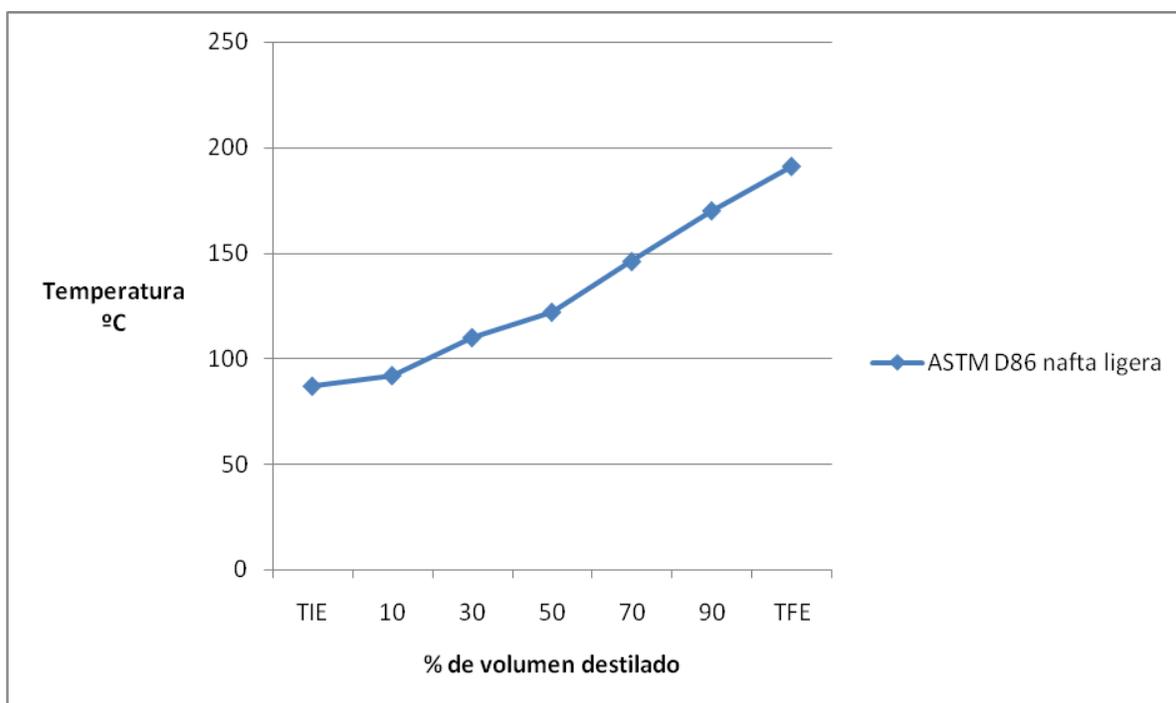
3.9.3- Características de la alimentación y el producto reformado de una reformadora destinada a obtener gasolina de alto octanaje.

Como ya lo hemos mencionado el principal objetivo de esta operación es mejorar el octanaje de la nafta para poder ser utilizada como componente de la gasolina, por medio de el reacomodo de las moléculas que conforman los compuestos contenidos en dicha nafta proveniente de la desulfuración de naftas, esto se logra gracias a la combinación de algunas condiciones de operación tales como presión y temperatura, y el uso de un catalizador que puede ser platino y/o renio en un soporte de sílice o alumina-silice.

La nafta es una mezcla de muchos hidrocarburos, su punto de ebullición inicial es de aproximadamente 35°C y un punto final de ebullición de 200°C, y contiene parafinas, naftenos (parafinas cíclicas) e hidrocarburos aromáticos en un rango que comprende desde 4 hasta 10 u 11 átomos de carbono. Cabe destacar que ya que hay muchos yacimientos de crudo alrededor del mundo cada uno tiene su propia composición característica de acuerdo al tipo de hidrocarburos que contiene y a su contenido de azufre, por lo que nafta es más bien un término general y no un término específico.

En la destilación del crudo se obtienen dos tipos de naftas las pesada y la liviana, la nafta liviana esta compuesta de grupos de hidrocarburos que contienen aproximadamente 6 o menos átomos de carbono, en cambio los hidrocarburos de la nafta pesada contienen 6 o más átomos de carbono generalmente. La nafta pesada, que es aquella destinada al reformado catalítico, tiene un punto inicial de ebullición de 85°C y un punto final de ebullición de 190°C generalmente.⁹

Curva de destilación ASTM D86 para la nafta pesada. (fig.3.11)¹⁰.



Curva de destilación para la nafta pesada (tabla3.5).

%Vol. Destilado	Temperatura °C
TIE	87
10	92
30	110
50	122
70	146
90	170
TFE	191

¹⁰ Flores Ortiz, Cristina; Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas utilizando el simulador HYSIM; Tesis UNAM; 1998.

La nafta pesada debe de cumplir con ciertas especificaciones para ser reformada, entre ellas debe tener una cantidad mínima de azufre, algunos metales y venenos del catalizador.

Especificaciones de la nafta pesada para reformar (Tabla 3.6)¹¹:

Compuesto/Metal	Concentración permitida	Medida de concentración
Azufre (S)	< 0.5	Partes por millón (ppm)
Nitrógeno (N)	<1	Partes por millón (ppm)
Cloro (Cl)	<1	Partes por millón (ppm)
Arsénico (As)	<1	Partes por billón (ppb)
Plomo (Pb)	<1	Partes por billón (ppb)
Cobre (Cu)	<1	Partes por billón (ppb)
Agua (H ₂ O)	<10	Partes por millón (ppm)

La nafta pesada se compone de 3 grupos de hidrocarburos principalmente naftenos, parafinas y aromáticos el porcentaje de composición varía de acuerdo al tipo de crudo que se trate, pero en general su composición es la siguiente (tabla 3.7):

Compuestos	Composición en la alimentación al reformado catalítico (% vol.)
Parafínicos	40-50
Nafténicos	20-40
Aromáticos	10-20

¹¹George J. Antos, Abdullah M. Aitani and Jose M. Parera; Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology; Marcel Dekker; 1995.

El producto reformado presenta un cambio en su composición, presenta un aumento en el número de aromáticos, el porcentaje de parafinas no tiene un cambio tan drástico porque su composición permanece igual, lo que cambia es la estructura. En general el producto reformado tiene la siguiente composición (tabla3.8):

Compuestos	Composición del producto reformado (% vol.)
Parafínicos	30-40
Nafténicos	0-10
Aromáticos	50-60

El reformado tiene el problema de la producción de benceno, ya que la gasolina tiene limitaciones en cuanto al contenido de benceno; se debe procurar que la alimentación contenga una cantidad permisible de compuestos “precursores de benceno” que son aquellos que en el proceso de reformado son transformados en benceno, tales como el ciclohexano o el metilciclopentano. En otras palabras se debe limitar la alimentación de compuestos de que contengan 6 carbonos en su molécula que se transformen en compuestos aromáticos.

La gasolina producida por Pemex refinación Premium y magna deben tener un % en volumen de benceno no mayor al 1% para las zonas metropolitanas del valle de México, Guadalajara y Monterrey; para el resto del país el porcentaje en volumen de benceno permisible en la gasolina Premium es del 2% y para la gasolina magna es del 3%¹².

¹²NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

El aumento del punto de corte de nafta ligera y pesada en 25-30 °C, elimina benceno y precursores directos (MCP, ciclohexano) contenidos en el corte y los envía a isomerización, ahí el benceno es hidrogenado y transformado de manera de no provocar una pérdida de octanaje. Los precursores de benceno alimentados a una reformadora cuyo objetivo es producir gasolina de alto octanaje no deben exceder el 1.5% en composición de peso.¹³

Otra opción es separar benceno de la corriente de salida del reformador, una forma para eliminar el benceno del reformado es llevando a cabo una “extracción” usando como disolvente de extracción el glicol o una mezcla de glicoles. Por tanto el concentrado bencénico se vende como materia prima petroquímica mientras que los reformados son usados como componentes mayoritarios de la gasolina producida en la refinería.

El octanaje es la medida de resistencia de una molécula a la presión, existen 2 tipos de medidas de octanaje el número de octano de investigación (RON) y el número de octanaje de motor (MON). Se espera que el octanaje obtenido de una reformadora promedio este entre 90 y 100 RON (número de octano de investigación), la unidad de reformado de la refinería Miguel Hidalgo U-500-1 genera un producto reformado con un octanaje de 92 RON.

¹²George J. Antos, Abdullah M. Aitani and Jose M. Parera; Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology; Marcel Dekker; 1995.

3.9.4-Reacciones llevadas acabo en el reformado catalítico

Existen muchas reacciones involucradas en el reformado catalítico, las cuales ocurren a una alta presión parcial de hidrogeno. Dependiendo de la variedad de reformado catalítico que se trate, de la composición del crudo y la severidad deseada en las reacciones principales el rango de las condiciones de operación en la unidad de reformado van en temperaturas de 495 a 525°C y en presión de 5 a 45 atm.

Las reacciones principales llevadas acabo en cualquier variante del reformado catalítico son:

1- Reacciones de Deshidrogenación

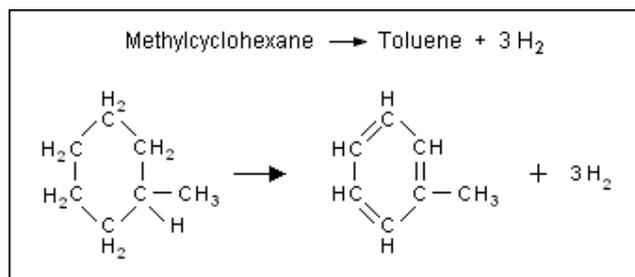
La reacción más importante en el proceso de reformado catalítico de naftas es la dehidrogenación porque esta produce los compuestos aromáticos que poseen un alto numero de octano, por tanto tiene un gran valor petroquímico, además son reacciones esencialmente cuantitativas.

Cuando el nafteno es convertido a aromático sucede una disminución en el volumen la cual se compensa con un aumento considerable en el número de octano.

Estas reacciones son endotérmicas por lo que se ven favorecidas por el aumento de temperatura en la reacción y bajas presiones, siendo afectadas además las reacciones muy rápidas, las cuales son catalizadas por la función metálica del catalizador, su conversión se ve limitada por el equilibrio termodinámico.

La deshidrogenación de naftenos para ser convertidos en compuestos aromáticos.

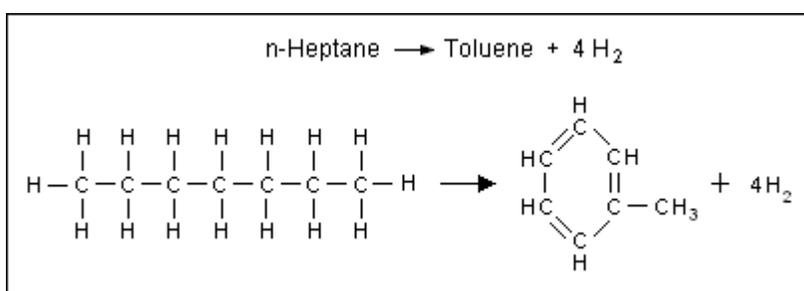
Ejemplo: conversión del metilciclohexano a tolueno (fig 3.12).



Las reacciones deshidrociclización son importantes desde el punto de vista número rendimiento-número de octano, porque presentan un medio de convertir hidrocarburos parafínicos con un bajo número de octano en hidrocarburos nafténicos y posteriormente aromáticos. Cuando aumenta el peso molecular se hace más fácil la ciclización; esta reacción es el paso limitante a las reacciones de aromatización las cuales se llevan a cabo rápidamente.

Deshidrociclización de parafinas a compuestos aromáticos.

Ejemplo: Conversión del n-Heptano a Tolueno (fig 3.14).



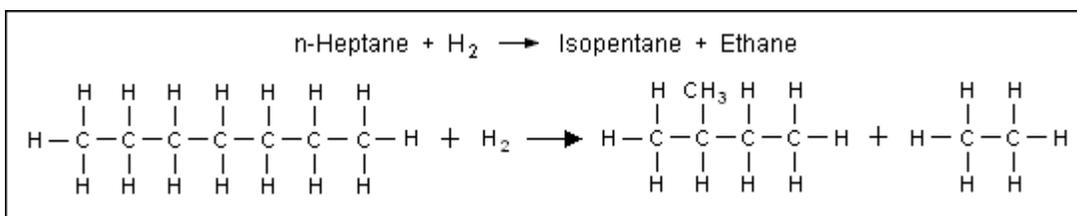
4- Reacciones de Hidrocracking

La ruptura del enlace carbono-carbono en la reformación es llamado hidrocracking , en esta reacción se puede romper la molécula de parafina en dos moléculas de bajo peso molecular o puede abrirse el anillo de un nafteno.

El corte del enlace C-C inmediatamente produce una olefina que es rápidamente hidrogenada, a altas temperaturas y altas presiones se acelera el proceso de hidrocracking el cual toma lugar en sitios ácidos del catalizador, sin embargo se tienen rendimientos reducidos en el reformado, debido a que esta reacción consume hidrogeno. Estas reacciones se consideran sumamente exotérmicas.

El proceso de hidrocracking produce coque o sus precursores los cuales cubren los sitios activos del catalizador inhibiendo de esta manera su actividad

El hidrocracking de parafinas a parafinas con una cadena de carbonos más corta (fig. 3.15).



Calor de reacción típico para cada caso (tabla 3.9)¹⁴:

Reacción	Tipo de conversión	ΔH Kj/mol H_2
Deshidrogenación	Nafteno a aromático	+70.71
Deshidrociclización	Parafina a nafteno	+43.93
Hidrocracking	Parafina de alto peso molecular a parafina de bajo peso molecular.	-56.48
Isomerización	Parafina a aromático	+7.11

¹⁴George J. Antos, Abdullah M. Aitani and Jose M. Parera; Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology; Marcel Dekker; 1995.

3.10-Reactores de reformación catalítica.

Existen varios criterios a la hora de clasificar a los reactores químicos. En función del número de fases presentes en el reactor, pueden distinguirse:

- **Reactores homogéneos:** Son aquellos en los que tanto reaccionantes como productos se encuentran en la misma fase (gas, o líquido en general)
- **Reactores heterogéneos:** Son aquellos en los que hay más de una fase.

También pueden clasificarse según la forma en la que operan:

- **Reactores continuos:** Son aquellos que trabajan en estado estacionario; es decir, aquellos en que en cada instante se introduce alimentación fresca.
- **Reactores discontinuos:** Trabajan por lotes; es decir, se carga una cantidad de alimentación y se deja reaccionar durante un tiempo. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se carga de nuevo otra cantidad de alimentación, y así sucesivamente.
- **Reactores semicontinuos:** Una fase del reactor se comporta de forma continua mientras que otra lo hace de forma discontinua.

Otra forma de clasificarlos es de acuerdo a la variación del grado de conversión con el espacio tiempo del reactor, es decir que la conversión puede cambiar con el tiempo de residencia, el volumen del reactor o con la intervención de ambos factores:

-Reactor discontinuo perfectamente agitado (Batch)

Es el reactor en que su contenido esta perfectamente agitado y su composición es igual en todo el reactor. La composición varía con el tiempo hasta alcanzar una conversión final o de equilibrio del reactivo para las condiciones establecidas (temperatura, concentraciones iniciales de reactivos, presencia de inertes). una vez detenida la reacción (velocidad de

reacción tendiente a cero), se debe vaciar total o parcialmente el reactor e incorporar nueva corriente de entrada si se quiere seguir produciendo productos de reacción.

-Reactor de mezcla continua (CSTR)

La composición de la corriente de salida es igual a la composición dentro de cualquier punto del reactor, esta composición no varía en el tiempo. Este tipo de reactores son ideales para estudios cinéticos o de diseño experimental de reactores puesto que son de sencilla construcción en el laboratorio y además en su cálculo de diseño ofrecen la posibilidad de relacionar el grado de conversión requerido (X), la velocidad de reacción(r), el volumen (V) y las concentraciones iniciales de reactivos (C_0), todo en una expresión resultante de un balance de masa, sin necesidad de integrar, puesto que el reactor se halla en estado estacionario respecto a la posición dentro del reactor y con respecto al tiempo.

-Reactor del flujo en pistón (PFR)

En los reactores de flujo pistón isotérmicos la temperatura no varía con la posición en el reactor. Además varía con el tiempo por tratarse de un reactor de flujo pistón en estado estacionario. La velocidad de reacción será sólo función de la conversión (o de la concentración) En realidad los reactores de flujo en pistón son reactores tubulares que tienen la particularidad de que en ellos se supone que no existe retromezcla (backmixing) y que cada porción de corriente de entrada que ingresa no se mezcla para nada con su inmediata posterior, la composición de cada diferencial de volumen va variando respecto a la longitud del reactor.

A continuación las ecuaciones de diseño de los reactores considerando el volumen de reactor, tiempo y grados de conversión (tabla 3.9):

Reactor	Diferencial	Algebraica	Integral
Batch	$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$		$t = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{r_A V}$
CSTR		$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$	
PFR	$\frac{dF_A}{dV} = r_A$		$V = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A}$

También se pueden clasificar en 2 de acuerdo a la dirección del flujo de reactivos y productos, flujo descendente y flujo radial.

- **Reactores de flujo descendente:** el flujo entra por la parte superior del reactor, los productos reaccionan, fluyen hacia abajo a través de la cama del catalizador y salen por el fondo. En la parte superior se carga alúmina de ¼ de pulgada con la finalidad de atrapar algunos óxidos del tanque y líneas de transferencia que entran con la carga de alimentación. Con la finalidad de lograr una distribución más uniforme de la carga de alimentación y aprovechar más eficientemente el lecho catalítico. En la parte inferior se coloca de maneras similar alúmina esférica para soportar el catalizador.

-Reactores de flujo radial: la carga de alimentación entra por la parte superior y fluye de manera horizontal a través de la cama del catalizador colocada en un espacio anular y los productos de reacción descargan a un tubo colector. Estos reactores son utilizados cuando la carga esta completamente vaporizada y ofrecen la ventaja de tener una baja caída de presión debido a que tanto el área de sección transversal como el flujo lineal son pequeños. Este tipo de reactores ofrecen menos resistencia a la obstrucción por óxidos arrastrados con la carga de alimentación, la desventaja que presenta es la canalización por el patrón de flujo lineal cuando no se hace un cargado adecuado (cargado denso).

Cabe destacar que los reactores donde se realiza el reformado catalítico de naftas son reactores de fase heterogénea, que operan de manera continua con un flujo descendente y que para su estudio obedecen al comportamiento del reactor de flujo de pistón.

El reactor usado en la reformación también es adiabático; ya que se manejan altas temperaturas dentro de los reactores, estos cuentan con aislamiento térmico que evite la pérdida de calor al mínimo por intercambio con el ambiente, ya que existen pérdidas debido a la naturaleza de nuestras reacciones endotérmicas, es por eso que un calentador a fuego directo se encuentra entre cada reactor reponiendo la energía perdida por las reacciones.

3.11-Catalizadores de reformación.

Los primeros catalizadores utilizados en el proceso de reformación de naftas fueron a base de $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya que son algunos de los óxidos más activos. Posteriormente se desarrollaron catalizadores con metales con mayor actividad en la función hidrogenante-deshidrogenante como el $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ los cuales fueron utilizados por un largo periodo hasta 1967, fecha en que aparecen los catalizadores bimetálicos $\text{Pt-Re-Al}_2\text{O}_3$. Actualmente se están utilizando catalizadores monometálicos ultradispersos y bimetálicos Pt-Re no balanceados combinados en diferentes reactores de una misma unidad.

Los catalizadores sobre los cuales se efectúan las reacciones de este proceso, son de naturaleza dual ya que en ellos se promueve simultáneamente las reacciones que son específicas de la función metálica y/o de las propiedades ácidas del catalizador. El metal proporciona la actividad de hidrogenación y deshidrogenación del catalizador.

La actividad ácida de los catalizadores promueve o controla todas las demás reacciones de reformación y usualmente se controla a base de halógenados al catalizador.

3.11.2-Componente activo

Los componentes activos son los responsables de las reacciones hidrogenantes-deshidrogenantes como el Pt el cual es impregnado o intercambiado en un soporte con alta área superficial como puede ser la alúmina o la sílice. La impregnación se realiza con ácido cloroplatínico H_2PtCl_2 el que se debe difundir adecuadamente en toda el área superficial y forma pequeños cristales donde el 80% se encuentra por debajo de los 20 angstroms; la concentración del platino en el catalizador por lo general es baja de 0.22 a 0.23 % peso. La partícula extraída se seca, drena y calcina con aire para formar óxidos, y posteriormente los óxidos son reducidos con hidrogeno para llegar a una valencia de cero. La técnica de intercambio iónico se aplica en menor proporción pero se logra con una mejor dispersión del metal, el que se introduce con hidrogeno al soporte intercambiando un catión complejo como es el $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$; es soporte es lavado con agua desmineralizada hasta remover

todas las sales libres, quedando el metal automáticamente disperso en la superficie interna y externa, posteriormente el catalizador es calcinado y reducido.

3.11.3-Venenos del catalizador

La nafta que se alimenta al proceso de reformación catalítica puede traer ciertos compuestos indeseables que envenenan de forma temporal permanente, los venenos temporales son azufre, nitrógeno y cloro; los venenos permanentes como el plomo y el arsénico producen daños irreversibles en el mismo.

- Azufre

La especificación de azufre en la nafta que se alimenta al proceso de reformación en las unidades de Pemex es de 0.5 ppm¹⁵. Generalmente los problemas de desactivación del catalizador por azufre suceden cuando hay una falla en la unidad de deshidrodesulfuración de la nafta amarga, este problema puede ser contaminación provocada al perforarse uno de los tubos de algún intercambiador.

El azufre afecta la función metálica del catalizador y se pueden notar sus efectos en la necesidad de aumentar la temperatura de la reacción para alcanzar el número de octano requerido.

El comportamiento del envenenamiento por azufre se ve reflejado por el aumento de gas seco y consecuentemente la reducción del C₅₊, también se manifiesta en el cambio de temperatura de los reactores, ya que cambia la selectividad de la reacción hacia la hidrodeseintegración generando un incremento de la temperatura a lo largo del lecho catalítico, por lo tanto la diferencial de la temperatura entre la entrada y la salida del reactor se reduce.

¹⁵Segoviano Murillo Selene Inés; Análisis de la refinería Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo utilizando PetroPlan; Tesis UNAM;2006.

Una de las medidas a tomar al detectar azufre en la alimentación es reducir a 480°C con la finalidad de reducir la formación de carbón y posiblemente desorber del catalizador el azufre en forma de H₂S; una vez que el problema de contaminación ha sido eliminado se incrementa la temperatura a las condiciones normales.

- Nitrógeno

Unja indicación de cuando el catalizador es envenenado con nitrógeno es cuando hay un cambio en la selectividad de la reacción disminuyendo notablemente la isomerización reflejándose en el numero de octano por lo que generalmente se tiende a incrementar la temperatura para mantener el numero de octano requerido.

Si la contaminación prevalece en un periodo de tiempo prolongado el cloruro de amonio puede precipitar en el intercambiador de calor carga-producto, disminuyendo la eficiencia del mismo.

- Cloro

El catalizador debe tener una concentración de cloro de 1% peso, el cloro se encuentra en el soporte del catalizador y se inyecta directamente en los reactores; la alúmina clorada proporciona una buena zona ácida para llevar acabo las reacciones de isomerización, deshidrociclización, e hidrocraqueo, esta concentración debe mantenerse en equilibrio ya que en un exceso del mismo favorece la reacción de hidrodesintegración cambiando la selectividad hacia gas seco, por lo tanto se tiene mayor formación de carbón y se trata de compensar la perdida de actividad y temperatura. También se refleja en que hay una reducción en el aumento de temperatura de los reactores y se puede detectar una alta concentración de cloro en el flujo de recirculación.

- Plomo

El plomo envenena el catalizador de forma irreversible afectando principalmente la función hidrogenante-deshidrogenante. El envenenamiento está caracterizado por la pérdida de actividad en el primer reactor, es decir que el aumento de temperatura disminuye en gran medida por lo que es necesario evitar la contaminación para tener que reemplazar todo el catalizador de la unidad.

- Arsénico

Algunos crudos se encuentran contaminados con compuestos que contienen arsénicos, por lo que existe la posibilidad de que estos lleguen al proceso de reformación. Este veneno presenta un comportamiento muy similar al plomo.

- Sulfhidración

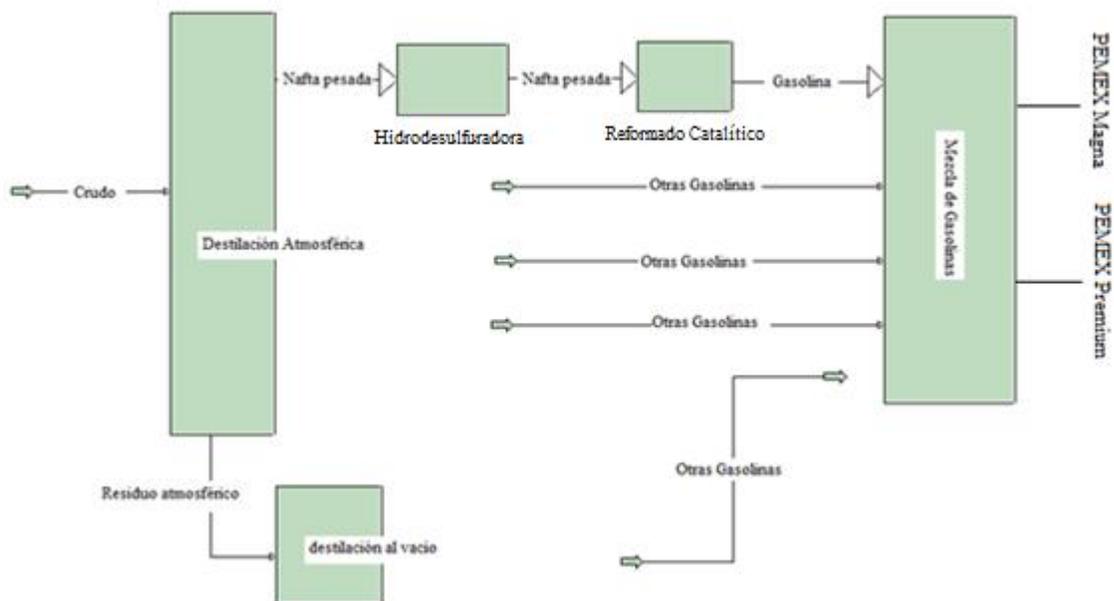
Los catalizadores bimetalicos generalmente tienen una alta actividad en su estado reducido por lo que es necesario disminuir esta actividad con un compuesto de azufre para evitar que la selectividad de la reacción se origine hacia la hidrodeshidrogenación y reducir consecuentemente la rápida desactivación del catalizador por formación de carbón, generalmente se utiliza sulfuro de hidrogeno o dimetildisulfuro para efectuar la sulfhidración, la cantidad requerida de azufre debe de ser aproximadamente el 0.06% en peso (basado en el catalizador cargado); después que la inyección de agente sulfhidrante se ha realizado en el gas de recirculación se detecta la presencia de ácido sulfhídrico como una indicación de que se ha llevado a cabo correctamente este proceso. La sulfhidración es una etapa de suma importancia en la vida del catalizador ya que normalmente una buena sulfhidración deriva en entre 18 y 24 meses de operación continua y al efectuarse una mala sulfhidración puede durar entre 3 y 6 meses solamente, este problema afecta directamente la rentabilidad por el tiempo de operación que pierde la unidad al regenerar el catalizador.

3.12-Importancia del reformado catalítico

Como ya se ha dicho con anterioridad la gasolina es el combustible con más demanda en el mundo al ser utilizado para automoción, es primordial para la industria al alimentar motores, generadores y transportes entre otras maquinas; la gasolina en gran parte se obtiene del reformado catalítico.

La gasolina producida es la mezcla de varias gasolinas provenientes de diferentes procesos en la refinería, todas tienen características en común, sin embargo algunos procesos aportan mayor cantidad de gasolina que otros en la mezcla. El reformado catalítico de naftas aporta aproximadamente el 37% del volumen de los 456,000 barriles por día de gasolina producida por Pemex (magna y Premium), aportando la mayor parte de su volumen a la gasolina magna mientras que el resto vienen de otros procesos como isomerización, hidrocrqueo, reductora de viscosidad, craqueo catalítico fluido o alquilación etc...

Tren de obtención de gasolina (fig 3.16).



Las especificaciones de la gasolina en México, que incluyen las propiedades de dicho combustible y su distribución en el país, están establecidas en la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

Especificación del contenido de algunos compuestos contaminantes en la gasolina tabla (3.10).

			ZMVM	ZMG	ZMM	Resto del país	Resto del país
Contenido Máximo de:	Unidad	Método de Prueba	Premium y Magna	Premium y Magna	Premium y Magna	Premium	Magna
Aromáticos	% Vol	ASTM D 1319-03	25	35	35	35	35
Olefinas	% Vol	ASTM D 1319-03	10	12.5	12.5	15	12.5
Benceno	% Vol	ASTM D 4815-00	1	1	1	2	3
Azufre	% masa	ASTM D 5453-05	-	-	-	0.05*	0.1*
Oxígeno	% masa	ASTM D 4815-00	2.7	2.7	2.7	2.7	No aplica

Observaciones

(1) Para esta Tabla, se considera Resto del País toda la extensión del territorio nacional excluyendo las Zonas Metropolitanas del Valle de México, de Guadalajara y de Monterrey.

(2) ZMVM- Zona metropolitana del valle de México.

(3) ZMG- Zona metropolitana de Guadalajara

(4)-Zona Metropolitana de Monterrey

*Todo el país.

La presión de vapor Reid y su rango de ebullición de terminan el arranque eficiente del motor, calentamiento del motor y su capacidad de aceleración. Para la gasolina destinada a automoción la presión de vapor Reid a 38°C debe ser de entre 7.8 y 10 lb/pulg², debe tener un punto máximo de ebullición final de 225°C y un residuo de destilación en % volumen no mayor al 2%.

En México hay 2 tipos de gasolina producida por PEMEX la gasolina magna y premium, su mayor diferencia radica en el octanaje que poseen, el octanaje de la gasolina Premium RON es de 95 y para la gasolina magna el RON es de 92.

3.13-Reseña sobre el simulador de procesos industriales PRO/II

Básicamente el simulador de procesos industriales PRO/II consiste en un programa de computadora que reproduce los resultados que se obtendrían en ciertas operaciones unitarias relacionadas a la ingeniería química, utilizando una base de datos muy extensa que contiene propiedades físicas y químicas de muchos elementos y compuestos.

El simulador funciona basándose en la interacción termodinámica de los diferentes compuestos contenidos en el proceso y en las reacciones químicas llevadas a cabo dentro de las operaciones unitarias a simular.

Para poder llevar a cabo la simulación el simulador requiere la siguiente información:

-La ecuación de estado que nos servirá para el cálculo de los diferentes cambios llevados a cabo en las condiciones de operación, y para predecir los estados de agregación de la materia; La elección de la ecuación de estado se llevara a cabo en base a la funcionalidad y eficiencia que tenga dicha ecuación en relación a las condiciones de operación y compuestos que se piensan utilizar a lo largo de todo el proceso.

Por ejemplo en nuestro caso hay 3 ecuaciones que pueden ser útiles para el cálculo de las propiedades de nuestro sistema reaccionante. A continuación las presentamos junto con los rangos de temperatura y presión recomendados para su uso (tabla3.11)¹⁶:

Abreviatura	Ecuación	Rango de temperatura (°C)	Rango de Presión (psia)
GS	Grayson-Streed	0-450	< 3000
SRK	Soave-Redlich-Kwong	Rango total	< 5000
PR	Peng-Robinson	Rango total	< 5000

Estas ecuaciones son recomendadas para su uso en sistemas que incluyen hidrocarburos ligeros y procesos de una refinería, sin embargo podemos descartar la ecuación de Grayson-Streed al no cumplir con el rango de temperaturas y que su exactitud decrece al encontrarse componentes ligeros en alta concentración como metano o hidrogeno. De las ecuaciones restantes SRK y PR tienen un rango de funcionamiento muy similar y ambas pueden ser utilizadas para calcular las propiedades de nuestro sistema reaccionante, sin embargo Peng-Robinson trabaja mejor con hidrocarburos líquidos.

Por su parte SRK calcula mejor la densidad de gases, entalpía de gases y el equilibrio líquido vapor, además es la ecuación más recomendada para estudiar el caso del reformado catalítico de naftas en específico¹⁷.

La ecuación de Redlich-Kwong es adecuada para calcular las propiedades de la fase gaseosa, y la función introducida por Soave, α , fue concebida para cuadrar con los datos de las presiones de vapor de los hidrocarburos; es decir el modelo de Soave-Redlich-Kwong encaja de manera adecuada en nuestro proceso por lo tanto la usaremos:

¹⁶Gilbert W. Castellan; Físicoquímica; Addison Wesley; 1987./ PRO/II workbook, getting started.

¹⁷Chao and Robinson; Equations of state in engineering and research; American chemical society, 1979.

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (ecuación 3.1):

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)}$$

R = Constante de los gases (8,31451 J/(K·mol))

$$a = \frac{0,42747R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left(1 + \left(0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2\right) \left(1 - T_r^{0,5}\right)\right)^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

en donde ω es el factor acéntrico del compuesto

Para el hidrógeno:

$$\alpha = 1,202 \exp(-0,30288T_r)$$

-Los compuestos que intervienen a lo largo de todo el proceso, los cuales deben ser elegidos de una base de datos del simulador.

-Las operaciones unitarias a realizar, las cuales también deben de ser elegidas de un menú que contiene el simulador; el simulador posee operaciones unitarias relacionadas a la ingeniería química tales como destilación, evaporación, intercambio de calor y diferentes tipos de reactores.

-Las corrientes que alimentan cada una de las operaciones unitarias con su contenido bien definido, es decir composición, volumen o masa alimentados por unidad de tiempo, temperatura, presión, fase de los componentes y/o otros.

-Las condiciones de cada operación unitaria que pueden incluir dimensionamiento de los equipos, presión, temperatura, trabajo realizado, eficiencia, caída de presión y en el caso específico de los reactores las reacciones llevadas a cabo en cada uno; cuando incluimos reacciones estas a su vez deben ser especificadas con algunos datos como estequiometría, constantes y factores de equilibrio, constantes y factores cinéticos y/o calores de reacción, o en su defecto el grado de conversión.

El simulador a su vez puede proporcionarnos datos como las condiciones y composición de salida de los productos después de cada operación; se puede desglosar de manera importante los resultados obtenidos gracias a tablas de resultados y otras herramientas que posee el simulador que generalmente pueden ser presentadas en la hoja de cálculos de Excel.

4-Modelo Cinético

El estado de agregación de la materia como una relación matemática entre la temperatura, la presión, el volumen, la densidad y la energía interna están dadas como se menciono anteriormente por la ecuación de Soave-Reidlich-Kwong, sin embargo las reacciones utilizadas en el simulador y todos los datos cinéticos fueron obtenidos del modelo de reacción del reformado catalítico de naftas propuesto por Padmavathi y Chaudhuri (Padmavathi and Chaudhuri; Modeling and Simulación of Catalytic Naphtha Reformers; Canadian Journal of Chemical Engineering; Vol. 75, pag. 930-937, Oct. 1997).

En general la compleja mezcla de nafta es idealizada y sintetizada en sus grupos más representativos; naftenos, parafinas y aromáticos, utilizando los compuestos más abundantes en la nafta pesada que es procesada en una refineria ordinaria, en estos grupos ocurren 7 tipos de reacciones pero solo 4 de ellas son de mayor importancia para nuestro proceso debido al aumento de octanaje del compuesto:

- i)Deshidrogenación de naftenos aromáticos
- ii)Deshidroilcización de parafinas a naftenos
- iii)Craqueo de parafinas
- iV)Craqueo de naftenos

Dado que la reacción es catalizada de manera heterogenea se tiene asumido el siguiente comportamiento cinético:



La expresión de velocidad general queda de la siguiente manera:

$$- \left(\frac{dN_A}{dV_R} \right) = k_f p_A^a p_B^b \dots - k_r p_L^\ell p_M^m$$

Para las obtener las constantes de velocidad utilizamos una ecuación de Arrhenius donde la constante de velocidad depende de la temperatura:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Mientras que la energía de activación es dependiente de el tipo de catalizador utilizado, el valor preexponencial A es totalmente independiente del tipo de catalizador pero dependiente de la molaridad de la reacción, los valores utilizados para diferentes reacciones en este trabajo son reportados más adelante en la sección no. 6 proceso de la simulación.

Cualquier estimación sobre la velocidad de reacción puede ser modificada conforme el paso del tiempo sobre el catalizador, ya que a pesar de que los catalizadores a base platino presentan un tiempo de vida útil muy largo los centros activos pueden verse disminuidos por un fenómeno denominado “coquización” donde debido a las altas temperaturas, remanentes de los hidrocarburos quedan atrapados en el catalizador, obstruyendo los centros activos destinados a promover las reacciones de reformación.

A continuación se presentan las ecuaciones de velocidad de las 4 reacciones primordiales de la reformación antes mencionadas:

-Deshidrogenación

La velocidad de consumo de los naftenos esta dada por:

$$-\left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_1 = \frac{k_{f1}}{K_{eq1}} (K_{eq1} P_N - P_A P_{H_2}^3)$$

La relación con la temperatura esta dada en la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{dT}{dN_R}\right)_1 = \left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_1 \left[\frac{\Delta H_1}{N_T C_p (MW)_R} \right]$$

-Deshidrociclización

La velocidad de consumo de los naftenos esta dada por:

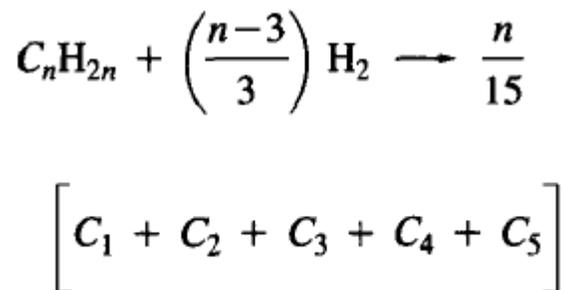
$$-\left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_2 = \frac{k_{f2}}{K_{eq2}} \cdot (K_{eq2} P_N P_{H_2} - P_P)$$

Y el cambio en la temperatura por :

$$\left(\frac{dT}{dV_R}\right)_2 = \left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_2 \left[\frac{\Delta H_2}{N_T C_p (MW)_R} \right]$$

-Craqueo de naftenos

Esta reacción es diferente a las anteriores debido a la obtención de diferentes productos y presenta la siguiente estructura la conversión a parafinas ligeras (no más de 5 carbonos):



Asumiendo una reacción e orden uno con respecto a los reactivos, el cambio de concentración esta dado por:

$$-\left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_3 = \frac{k_{f3}}{P_T} P_N$$

Cambio de la temperatura:

$$\left(\frac{dT}{dN_R}\right)_3 = \left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_3 \frac{n_c}{3} \left[\frac{\Delta H_3}{N_T C_p (MW)_R} \right]$$

-Craqueo de parafinas

Asumiendo un craqueo similar al de naftenos tenemos el cambio de concentración:

$$-\left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_4 = \left(\frac{k_{f\beta}}{p_T}\right) p_P$$

Y temperatura:

$$\left(\frac{dT}{dV_R}\right)_4 = \left(\frac{dN_N}{dV_R}\right)_4 \frac{n_c-3}{3} \left[\frac{\Delta H_4}{N_T C_p (MW)_R} \right]$$

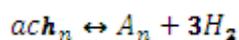
Se han presentado las ecuaciones de velocidad de las reacciones más representativas dentro de nuestro proceso, sin embargo para hacer un modelo más exacto se han incluido 7 tipos de reacción (Deshidrogenación, deshidrociclización, craqueo de naftenos, craqueo de parafinas, isomerización, hidroalquilación y expansión de anillo). El simulador no requiere especificar todas las ecuaciones de velocidad, únicamente requiere los parámetros de la ecuación de Arrhenius y energías de activación, información incluida en la sección 6 de este trabajo.

En el presente modelo cinético, la alimentación de la nafta se caracteriza por naftenos, parafinas, isoparafinas y aromáticos, en grupos de números de carbón desde C₆-C₉. La alimentación es combinada con una recirculación de gas que contiene hidrocarburos parafinas en grupos de C₁-C₅ e hidrogeno haciendo un total de 26 compuestos participantes en todo el proceso (tabla 4.1):

Compuesto	Representación	Compuesto	Representación
metano	c1	ciclohexano	ach6
Etano	c2	metilciclohexano	ach7
propano	c3	etilciclohexano	ach8
n-butano	c4	n-propilciclohexano	ach9
n-pentano	c5	metilciclopentano	acp6
n-Hexano	NP6	etilciclopentano	acp7
n-heptano	NP7	n-propilciclopentano	acp8
n-octano	NP8	n-butilciclopentano	acp9
n-nonano	NP9	benceno	A6
2-metilpentano	ip6	Tolueno	A7
2-2-dimetilpentano	ip7	o-xileno	A8
2-2-dimetilhexano	ip8	n-propilbenceno	A9
3-metiloctano	ip9	Hidrogeno	H

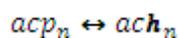
Nuestro esquema de reacción se compone de 63 reacciones en total, las reacciones se dividen en 7 grupos de acuerdo al tipo de reacción:

-Deshidrogenación



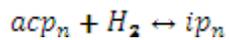
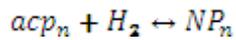
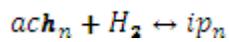
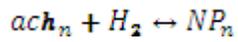
Ecuación cinética $K = r[ach_n]^{\frac{1}{2}}$

-Expansión de anillo



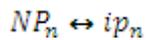
Ecuación cinética $K = r[acp_n]^{\frac{1}{3}}$

-Deshidrociclización



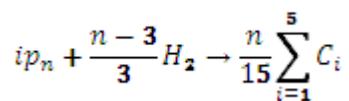
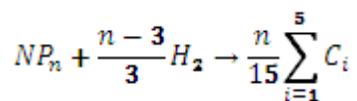
Ecuación cinética $K = r[acp_n]^{\frac{1}{3}}[H_2]^{\frac{1}{3}}$

-Isomerización



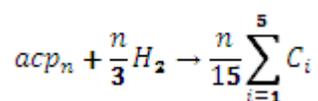
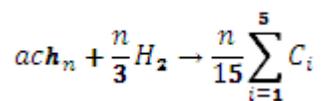
Ecuación cinética $K = r[NP_n]^{\frac{1}{3}}$

-Cracking de parafinas



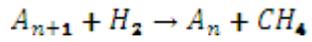
Ecuación cinética $K = r[NP_n]^{\frac{1}{3}}[H_2]^{\frac{n-3}{3}}$

-Cracking de Naftenos



Ecuación cinética $K = r[acp_n]^{-1}[H_2]^{\frac{n}{2}}$

-Hidroalquilación



Ecuación cinética $K = r[A_{n+1}]^{-1}[H_2]^{-1}$

Donde:

A= Aromaticos

Acp= Alquilciclopentanos

Ach= Alquilciclihexanos

NP= Parafinas

Ip= Isoparafinas

H₂= Hidrogeno

n= Índice que puede cobrar el valor de 6 a 9 dependiendo del número de carbonos contenidos en cada compuesto.¹⁹

¹⁸Padmavathi and Chaudhuri; Modeling and Simulación of Catalytic Naphtha Reformers; Canadian Journal of Chemical Engineering; Vol. 75, pag. 930-937, Oct. 1997

5-Condiciónes de operación

La alimentación total es una mezcla de hidrocarburos (nafta ligera desulfurada) cuya composición es la siguiente (tabla5.1)¹⁹:

Compuesto	Alimentación Frac. Mol (X)	Flujo molar Kgmol/hr
n-pentano	0.0538	69.144
n-Hexano	0.061	78.397
n-heptano	0.0731	93.948
n-octano	0.0606	77.883
n-nonano	0.0827	106.286
2-metilpentano	0.05	64.260
2-2-dimetilpentano	0.0606	77.883
2-2-dimetilhexano	0.0531	68.244
3-metiloctano	0.1158	148.826
ciclohexano	0.0231	29.688
metilciclohexano	0.0312	40.098
etilciclohexano	0.0339	43.568
n-propilciclohexano	0.0262	33.672
metilciclopentano	0.0231	29.688
etilciclopentano	0.0312	40.098
n-propilciclopentano	0.0339	43.568
n-butilciclopentano	0.0262	33.672
benceno	0.0093	11.952
tolueno	0.0318	40.869
o-xileno	0.0512	65.802
n-propilbenceno	0.0696	89.450

¹⁹Flores Ortiz, Cristina; Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas utilizando el simulador HYSIM; Tesis UNAM, 1998

Composición de la alimentación (tabla 5.2)

Tipo de compuesto	Fracción molar.
Parafinas	0.6107
Naftenos	0.2288
Aromáticos	0.1619

No se encuentran todos los componentes de la nafta ligera, pero se toman los compuestos anteriores como los más representativos de esta fracción del petróleo para poder adecuarlos a nuestro esquema de reacción, esta suposición afectará el resultado final, pero dado que los compuestos aquí utilizados forman el 90% de los grupos funcionales contenidos en el petróleo el modelo puede ser muy aproximado a la realidad. La composición es la misma utilizada para alimentar la unidad de reformado de la refinería Miguel Hidalgo de acuerdo a la siguiente fuente bibliográfica: Flores Ortiz, Cristina; Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas utilizando el simulador HYSIM; Tesis UNAM, 1998.

La alimentación total es de 1287 Kgmol/hr de hidrocarburos, también hay una corriente de entrada al proceso de 1200 kgmol/hr de hidrogeno, junto con una recirculación de 859 kgmol/hr de hidrogeno que nos brindan el ambiente idóneo de concentración de hidrogeno para llevar acabo las reacciones, ya que junto con la recirculación la entrada total tiene una relación de hidrógeno (H) e hidrocarburo (HC) de H/HC=1.6 en moles.

Alimentación en BPD (ecuación 5.1):

$$F = \frac{M(pM)}{\rho_{nafta}}$$

Donde:

F=Flujo volumétrico de la alimentación.

pM=Peso molar de la alimentación originado por el PRO/II (106.8402 kg/kgmol).

M=Flujo molar de la alimentación (1287Kgmol/hr).

ρ_{nafta} =Densidad de la nafta ligera originada por el PRO/II (0.7385 Kg/lit)

$$V = \frac{(1287)(106.8402)}{0.7385} = 186,193 \text{ lt/hr} = 4,468,626 \text{ lt/día} = 28,105 \text{ BPD.}$$

Este valor concuerda con el espacio velocidad del líquido (LHSV) que para nuestros reactores es de $25.5 \text{ M}^3/\text{M}^3_{\text{cat}} \cdot \text{hr}^{20}$, el espacio líquido velocidad es la cantidad de líquido (nafta pesada) que pasa por cierta cantidad de volumen de catalizador en un tiempo determinado.

Nuestro reactor más pequeño, que determina la cantidad máxima de volumen alimentado, tiene un volumen de 7.8 M^3 lo que supone una alimentación de 198.9 M^3 por hora es decir 30,000 BPD.

La reformadora tiene la misma capacidad que la de la refinería Miguel Hidalgo U-500-1, una refinería que procesa 315,000 BPD, y posee una reformadora que procesa 30,000 BPD²¹ por lo que se pretende procesar esa cantidad.

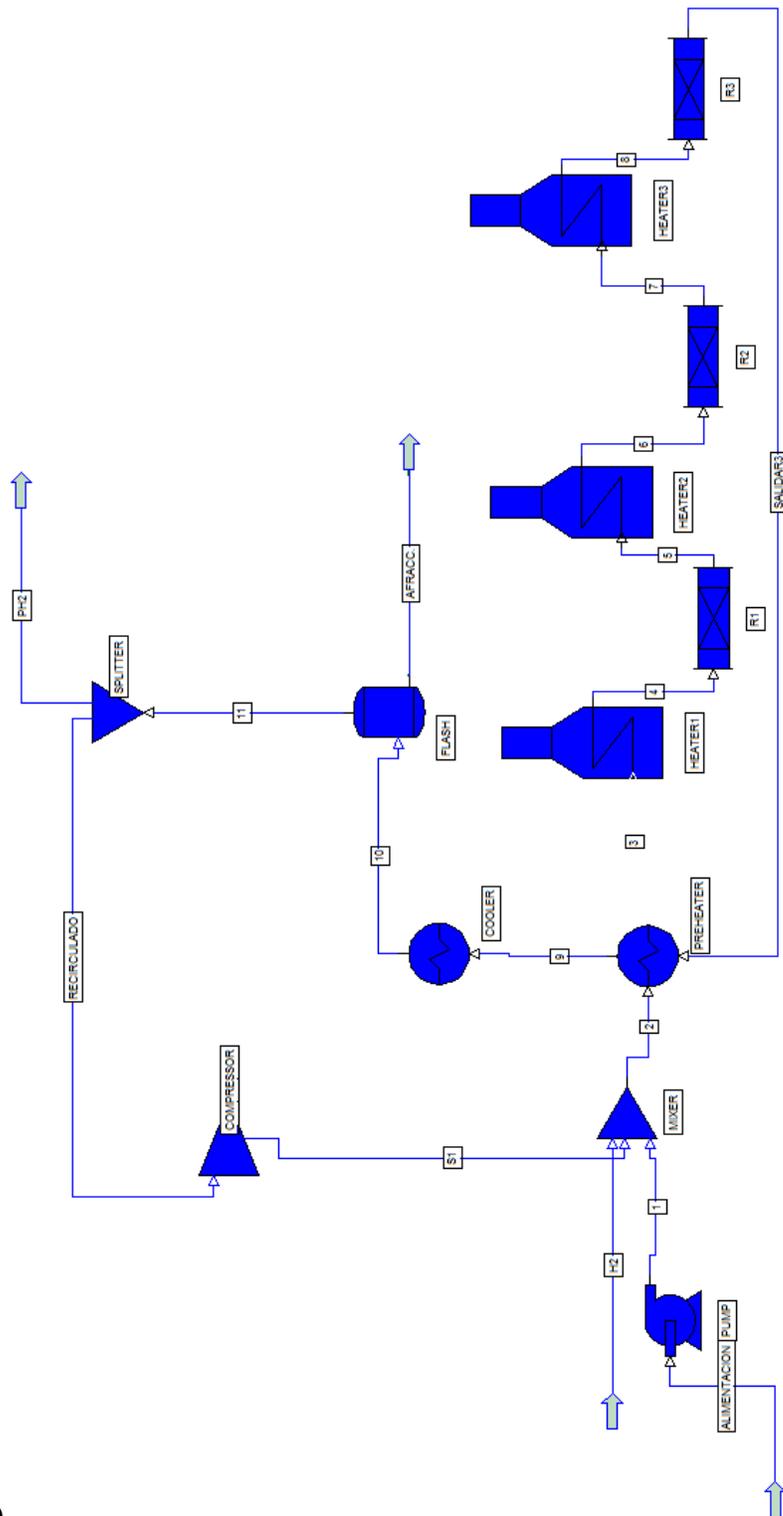
Condiciones de operación de los reactores (tabla 5.3):

Reactor	Diámetro interno (mm)	Longitud (m)	Presión	Temperatura de entrada	Temperatura de salida
R1	2100	7.050	5.27 kg/cm ²	550°C	446.1°C
R2	2300	8.350	5.27 kg/cm ²	550°C	481°C
R3	2600	9.300	5.27 kg/cm ²	550°C	502.1°C

²⁰LHSV: unidad de volumen por hora que se puede alimentar por unidad de volumen de catalizador. George J. Antos, Abdullah M. Aitani and Jose M. Parera; Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology; Marcel Dekker; 1995

²¹ PEMEX refinación, revista descriptiva de la refinería Miguel Hidalgo, 2007.

Diagrama de Flujo de Proceso obtenido en el PROII (fig.



5.1)

5.1-Descripción del proceso usado en la simulación.

A continuación se presenta la secuencia de operación incluida en el diagrama de proceso del simulador:

- Los productos de la alimentación que se encuentran con el reflujo de hidrogeno y parafinas son expulsados por la bomba a 5 atm de presión aproximadamente.
- Antes de entrar al primer calentador de flama la corriente es precalentada en el intercambiador de calor a 100°C.
- Una vez en el primer calentador de flama la temperatura es aumentada hasta 550 °C, y así sucesivamente a la entrada de cada reactor.
- Los 3 reactores tienen un catalizador de Pt-Al₂O₃ con las siguientes Características (tabla 5.4):

Reactor	Diámetro interno (mm)	Longitud (m)	Presión	Temperatura de entrada	Temperatura de salida
R1	2100	7.050	5.27 kg/cm ²	550°C	446.1°C
R2	2300	8.350	5.27 kg/cm ²	550°C	481°C
R3	2600	9.300	5.27 kg/cm ²	550°C	502.1°C

- El volumen utilizado en el simulador es de 108.48 M³ de acuerdo a las dimensiones utilizadas para una reformadora comercial que posee una carga similar (refinería Miguel Hidalgo, Reformadora U-500-1)²².
- El producto saliente de los reactores es preenfriado a 400 °C en el intercambiador de calor aproximadamente y luego la temperatura es disminuida a 118°C en el enfriador.

- En el recipiente de separación se separa el gas del vapor.
- En el compresor la recirculación es comprimida a 5 atm y se une a la alimentación.

²² Flores Ortiz, Cristina; Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas utilizando el simulador HYSIM; Tesis UNAM, 1998./Segoviano Murillo Selene Inés; Análisis de la refinería Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo utilizando PetroPlan; Tesis UNAM;2006.

Listado del resto del equipo (tabla 5.5):

Equipo	Presión de operación	Temperatura de operación
1 Bomba	5.27 kg/cm ²	38°C
3 Calentadores a fuego directo	5.27 kg/cm ²	550°C
1 intercambiador de calor	5.27 kg/cm ²	100°C
1 Enfriador.	5.27 kg/cm ²	38°C
1 Compresor	5.27 kg/cm ²	38°C
1 Recipiente de separación	5.27 kg/cm ²	38°C

6-El proceso de simulación

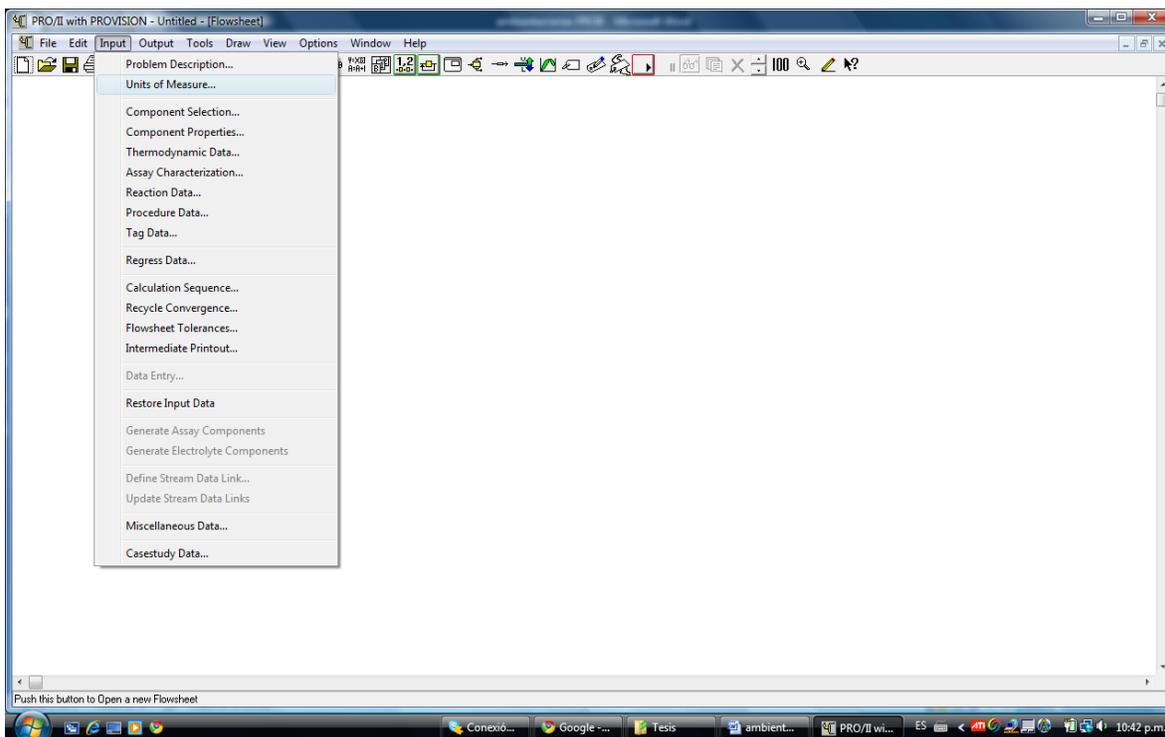
A continuación se mencionaran todos los pasos seguidos en el simulador de procesos industriales PRO/II para llevar a cabo la simulación del reformado catalítico de naftas.

- Selección del sistema de unidades.

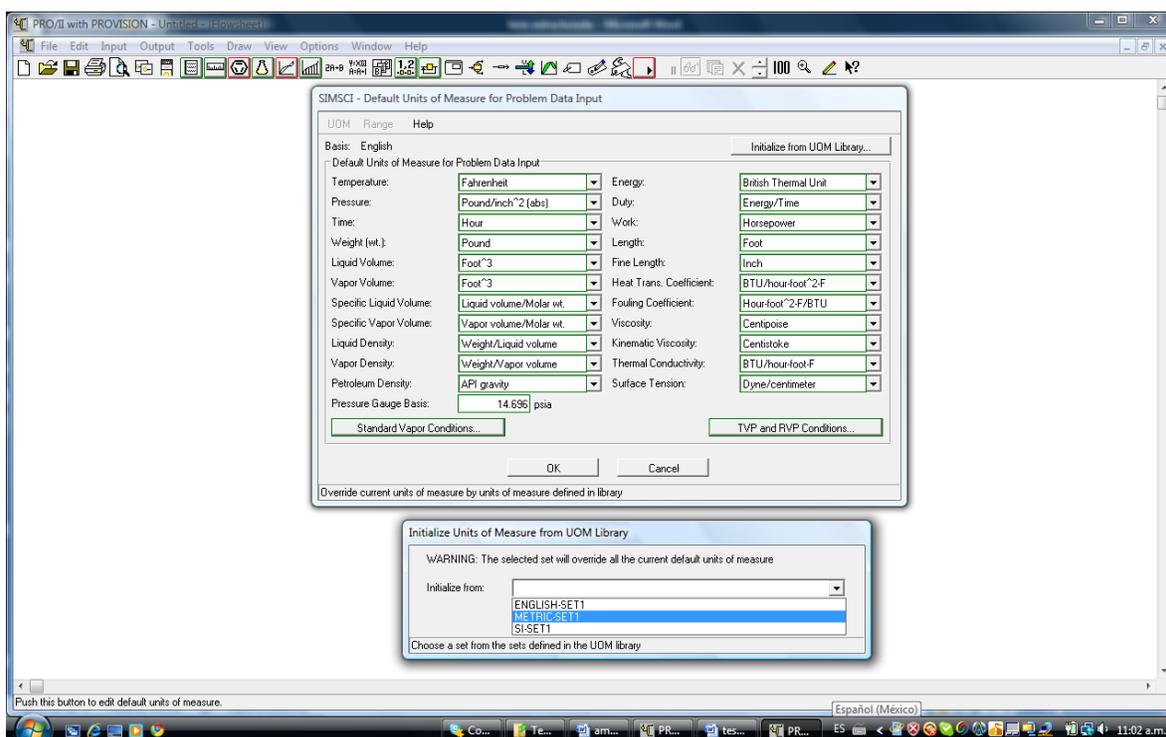
Se selecciona el sistema de unidades bajo el que se va a trabajar para facilitar el manejo del programa en si y las conversiones necesarias para llevar a cabo el proceso. El sistema elegido fue el sistema métrico decimal que tiene unidades tales como Celsius (temperatura), metro (longitud) y kilogramo/centímetro cuadrado (presión).

Este paso se realiza en la pantalla principal en el menú “input” en la parte de “units of measure”.

Input-Units of measure (fig. 6.1):



Submenú de elección del sistema de unidades (fig. 6.2)



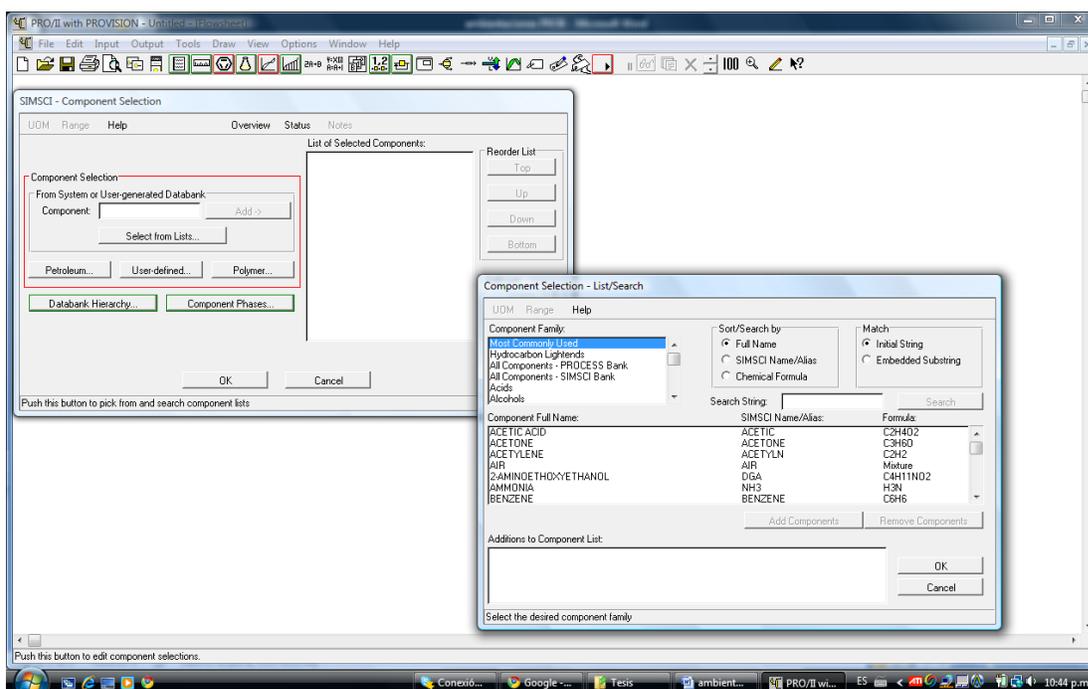
- Elección de los compuestos.

Se eligen los compuestos participantes a lo largo de todo el proceso de la base de datos de nuestro simulador, los cuales para nuestro reformado catalítico de naftas son los siguientes:

Compuestos participantes en el proceso (tabla 6.1):

metano	2,2-dimetilpentano	n-butilciclopentano
Etano	2,2-dimetilhexano	benceno
propano	3-metiloctano	tolueno
n-butano	Ciclohexano	o-xileno
n-pentano	Metilciclohexano	n-propilbenceno
n-Hexano	Etilciclohexano	Hidrogeno
n-heptano	n-propilciclohexano	
n-octano	Metilciclopentano	
n-nonano	Etilciclopentano	
2-metilpentano	n-propilciclopentano	

Submenú para la elección de compuestos (fig. 6.3):



Cabe destacar que no hubo ningún problema para localizar estos compuestos y sus propiedades fisicoquímicas se encuentran predeterminadas en la base de datos del simulador.

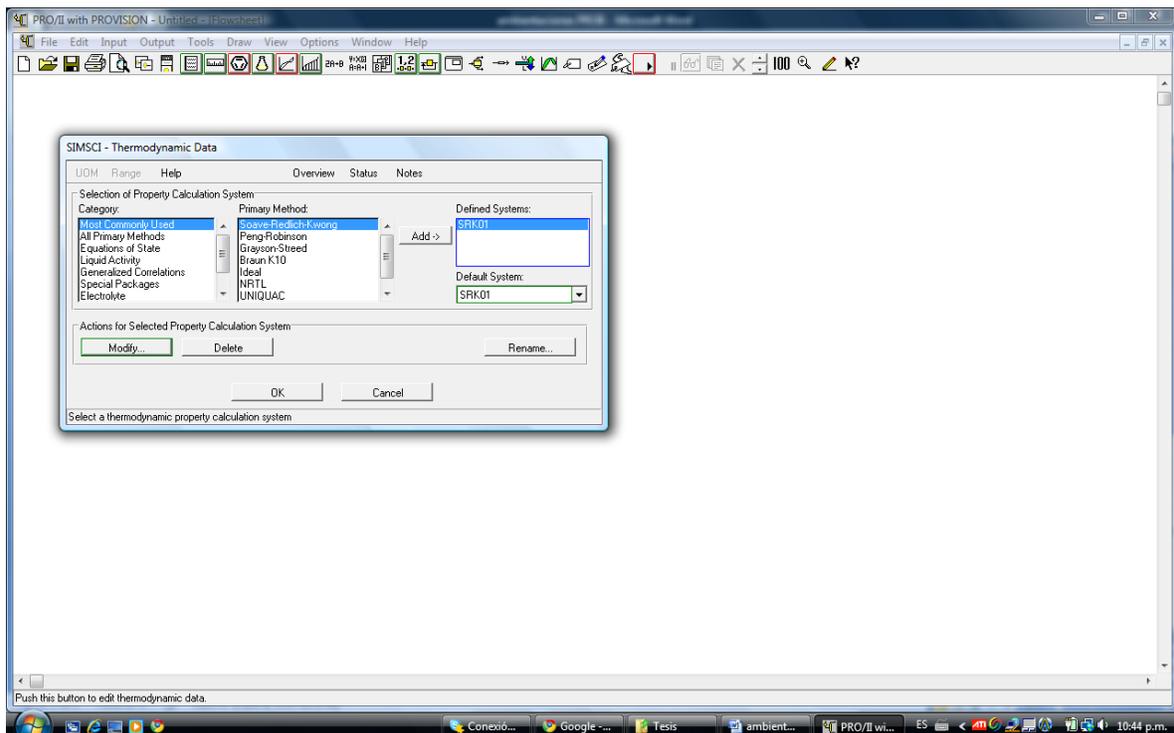
Este paso se realiza en el la allá principal del simulador en el menú de “input” en la parte de “Component Selection”.

- Información termodinámica

Aquí es donde se introduce el modelo matemático que describe las leyes y restricciones bajo las cuales se realizarán los cálculos de las condiciones de operación y composición de los productos en el simulador para cada operación unitaria, es decir se introduce la ecuación de estado para realizar cálculos termodinámicos. En nuestro caso se utilizará la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, ecuación que es elegida entre otras predeterminadas en el simulador.

Esta ecuación se elige en la pantalla principal en el menú de “input” en la parte de “Thermodynamic Data”.

Submenú para la elección de la ecuación de estado (fig. 6.4):



- Operaciones unitarias.

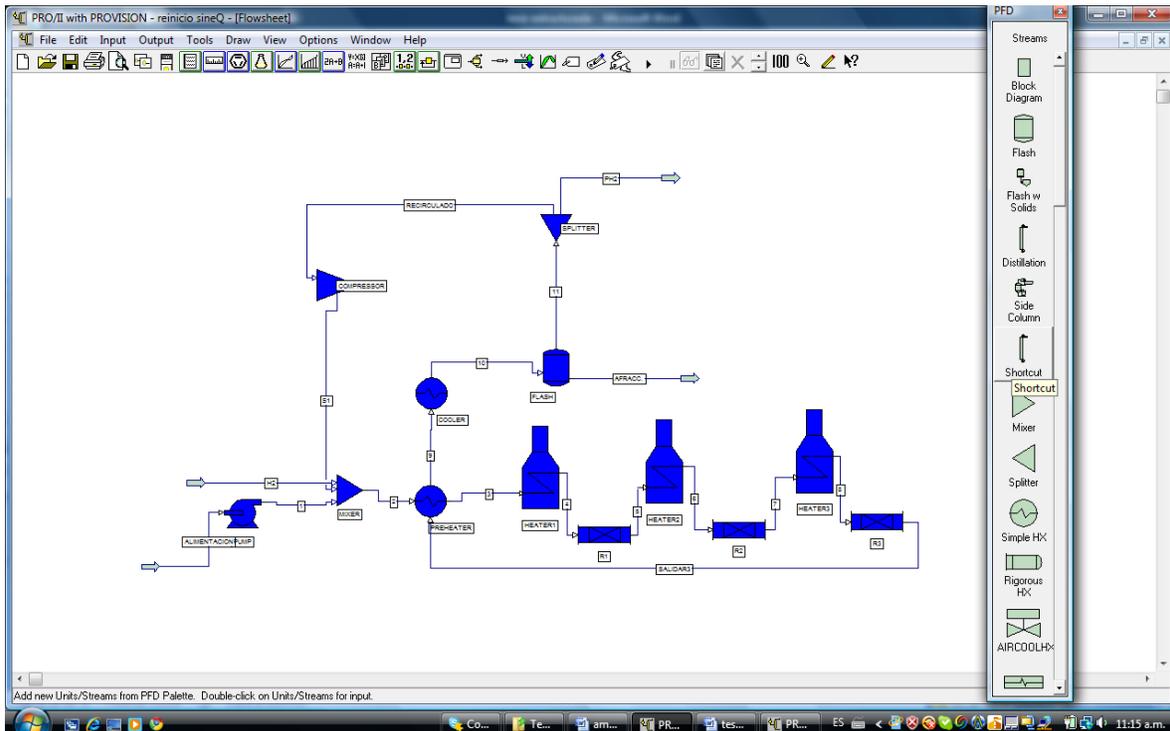
Del menú de operaciones unitarias se seleccionan los equipos a utilizar, los equipos pueden ser seleccionados de la pantalla principal en el menú “view” seleccionar “palettes” y después las subopción “PFD”; de esta manera aparecerá un submenú en la pantalla principal con gráficos donde cada uno representa los diferentes equipos predeterminados que pueden ser simulados.

Cada equipo requiere de ciertas condiciones de operación que deben ser especificadas, como presión y temperatura. A continuación un listado de los equipos con sus respectivas condiciones de operación:

Equipos del proceso (tabla 6.2):

- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| 1 Bomba | 1 Compresor |
| 3 Calentadores de flama | 1 Válvula |
| 1 Intercambiador de calor | 1 Recipiente de separación |
| 1 Enfriador. | 3 Reactores de Flujo de pistón |

Menú para la elección de operaciones unitarias y dibujo del diagrama de flujo de proceso (fig. 6.5):



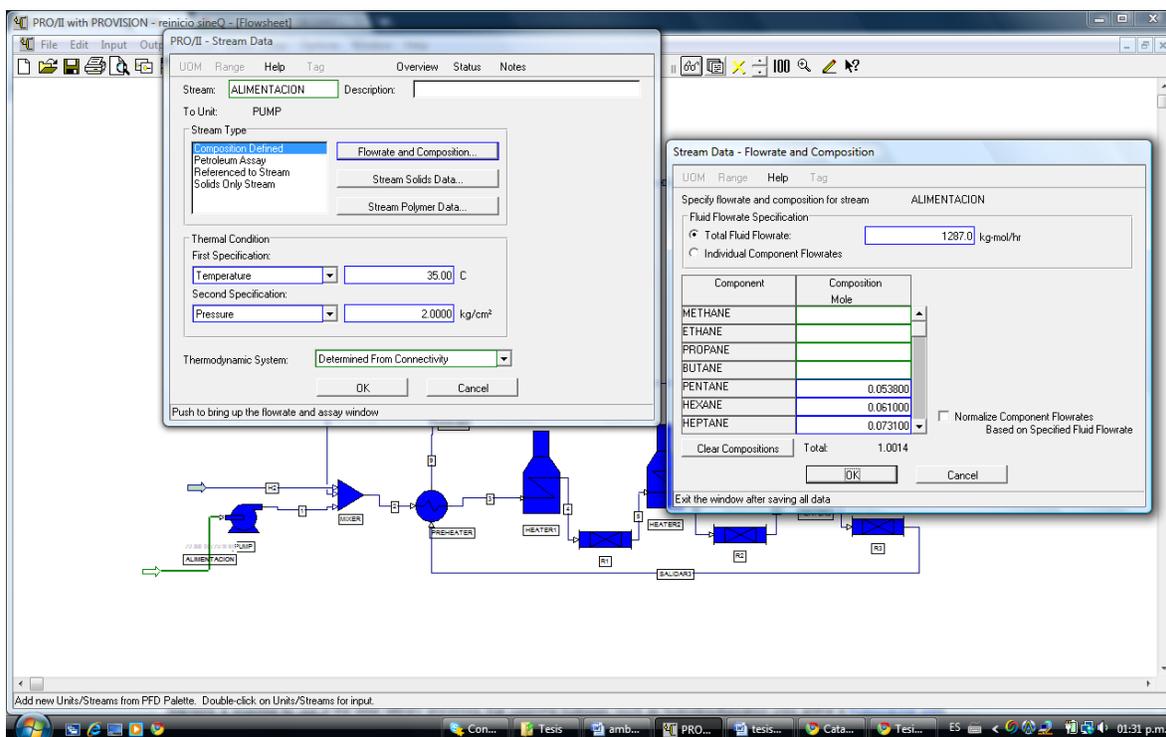
- Información sobre la alimentación

La alimentación total es una mezcla de hidrocarburos cuya composición exacta es la siguiente (tabla 6.3):

Compuesto	Alimentación Frac. Mol (X)	Flujo molar Kgmol/hr
n-pentano	0.0538	69.144
n-Hexano	0.061	78.397
n-heptano	0.0731	93.948
n-octano	0.0606	77.883
n-nonano	0.0827	106.286
2-metilpentano	0.05	64.260
2-2-dimetilpentano	0.0606	77.883
2-2-dimetilhexano	0.0531	68.244
3-metiloctano	0.1158	148.826
Ciclohexano	0.0231	29.688
Metilciclohexano	0.0312	40.098
Etilciclohexano	0.0339	43.568
n-propilciclohexano	0.0262	33.672
Metilciclopentano	0.0231	29.688
Etilciclopentano	0.0312	40.098
n-propilciclopentano	0.0339	43.568
n-butilciclopentano	0.0262	33.672
Benceno	0.0093	11.952
Tolueno	0.0318	40.869
o-xileno	0.0512	65.802
n-propilbenceno	0.0696	89.450

La información sobre la alimentación se introduce en la corriente de entrada.

Ambientación del PRO/II cuando se introduce la alimentación al proceso (fig. 6.6):



- Información acerca de las reacciones.

En esta parte existe la posibilidad de introducir diferentes esquemas de reacción, es decir por si en diferentes reactores se llevan acabo reacciones diferentes, sin embargo en nuestro caso se trata de tres reactores de flujo de pistón conectados en serie donde se llevan acabo las mismas reacciones por lo tanto solo requerimos de un esquema de reacción.

Para cada reacción se debe de incluir adecuadamente la estequiometria, la información cinética y el calor de formación. La cinética de nuestras reacciones sigue la ley de Arrhenius; el simulador requiere el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius y la energía de activación

Ecuación de arrhenius (ecuación 6.1):

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Donde:

$k(T)$: constante cinética (dependiente de la temperatura)

A : factor preexponencial

E_a : energía de activación

R : constante universal de los gases

T : temperatura absoluta (K).

Factores preexponenciales y energías de activación utilizadas (tabla 6.4).

Reacción	Reactivo Limitante	E/R	In A	Energía de Activación	Factor Pre exponencial.
		°K	Kmol/hr.Kgcat.Kpa	Ea cal/mol	A
Deshidrogenación	ach 6	1.95E+04	18.88	3.88E+04	8.1811E+10
	ach 7	1.95E+04	19.36	3.88E+04	1.3221E+11
	ach 8	1.95E+04	19.53	3.88E+04	1.5671E+11
	ach 9	1.95E+04	20.38	3.88E+04	3.6665E+11
Deshidrociclización ach→np	ach 6	3.31E+04	24.37	6.58E+04	1.0243E+16
	ach 7	3.31E+04	24.43	6.58E+04	1.0876E+16
	ach 8	3.31E+04	27.61	6.58E+04	2.6154E+17
ach→ip	ach 9	3.31E+04	29.76	6.58E+04	2.2453E+18
	ach 6	3.31E+04	26.36	6.58E+04	7.4931E+16
	ach7	3.31E+04	26.76	6.58E+04	1.1178E+17
acp→np	ach8	3.31E+04	28.96	6.58E+04	1.0089E+18
	ach9	3.31E+04	29.76	6.58E+04	2.2453E+18
	acp6	3.31E+04	24.04	6.58E+04	7.3638E+15
	acp7	3.31E+04	24.24	6.58E+04	8.9941E+15
acp→ip	acp8	3.31E+04	25.23	6.58E+04	2.4205E+16
	acp9	3.31E+04	27.2	6.58E+04	1.7357E+17
	acp6	3.31E+04	24.37	6.58E+04	1.0243E+16
	acp7	3.31E+04	24.43	6.58E+04	1.0876E+16
np→acp	acp8	3.31E+04	27.61	6.58E+04	2.6154E+17
	acp9	3.31E+04	29.76	6.58E+04	2.2453E+18
	np6	3.31E+04	29.07	6.58E+04	2.1791E+15
	np7	3.31E+04	29.13	6.58E+04	2.3138E+15
np→ip	np8	3.31E+04	31.31	6.58E+04	2.0469E+16
	np9	3.31E+04	32.96	6.58E+04	1.0658E+17
	np6	3.31E+04	29.07	6.58E+04	2.1791E+15
	np7	3.31E+04	29.13	6.58E+04	2.3138E+15
Cracking	np8	3.31E+04	31.38	6.58E+04	2.1953E+16
	np9	3.31E+04	32.96	6.58E+04	1.0658E+17
	ach6	3.46E+04	42	6.88E+04	1.7393E+18
	ach7	3.46E+04	42.5	6.88E+04	2.8676E+18
	ach8	3.46E+04	43.5	6.88E+04	7.7949E+18
	ach9	3.46E+04	44	6.88E+04	1.2852E+19
	np6	3.46E+04	40.3	6.88E+04	3.1774E+17
np7	3.46E+04	40.5	6.88E+04	3.8808E+17	
	np8	3.46E+04	40.6	6.88E+04	4.289E+17
	ip9	3.46E+04	42.5	6.88E+04	2.8676E+18

	ip6	3.46E+04	40.5	6.88E+04	3.8808E+17
	ip7	3.46E+04	40.6	6.88E+04	4.289E+17
	ip8	3.46E+04	40.7	6.88E+04	4.7401E+17
	ip9	3.46E+04	42.5	6.88E+04	2.8676E+18
Expansión anillo	acp6	2.38E+04	26.08	4.73E+04	1.0958E+14
	acp7	2.38E+04	26.08	4.73E+04	1.0958E+14
	acp8	2.38E+04	26.08	4.73E+04	1.0958E+14
	acp9	2.38E+04	26.08	4.73E+04	1.0958E+14
	ach6	2.60E+04	26.08	5.17E+04	1.0958E+14
	ach7	2.60E+04	26.08	5.17E+04	1.0958E+14
	ach8	2.60E+04	26.08	5.17E+04	1.0958E+14
	ach9	2.60E+04	26.08	5.17E+04	1.0958E+14
	Isomerización	np6	2.60E+04	24.88	5.17E+04
np7		2.60E+04	24.88	5.17E+04	3.3005E+13
np8		2.60E+04	24.88	5.17E+04	3.3005E+13
np9		2.60E+04	24.88	5.17E+04	3.3005E+13
ip6		2.60E+04	22.2	5.17E+04	2.2629E+12
ip7		2.60E+04	22.2	5.17E+04	2.2629E+12
ip8		2.60E+04	22.2	5.17E+04	2.2629E+12
ip9		2.60E+04	22.2	5.17E+04	2.2629E+12
Hidroalquilación		A7	1.79E+04	5.57	3.56E+04
	A8	1.79E+04	5.57	3.56E+04	3083305.99
	A9	1.79E+04	5.57	3.56E+04	3083305.99

La deshidrogenación de ciloparafinas 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.

La isomerización de alquilciclopentanos y alquilciclohexanos es seguida por la dehidrogenación de aromáticos.

La isomerización de parafinas normales a isoparafinas es una reacción muy conveniente, ya que las isoparafinas tienen un número de octanaje mayor en comparación a las parafinas normales y la alimentación de la nafta consiste en un mayor porcentaje de parafinas normales; estas reacciones son moderadamente rápidas y son catalizadas por la función ácida del catalizador; la velocidad de reacción se incrementa con el aumento de temperatura y presión.

La deshidrociclización de parafinas a nafteno es relativamente lenta en comparación al resto de las reacciones. La velocidad se compara con la del hidrocracking.; la velocidad de reacción de la reacción se incrementa con un número de carbono mayor.

La reacción se ve favorecida a altas temperaturas y bajas presiones.

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

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

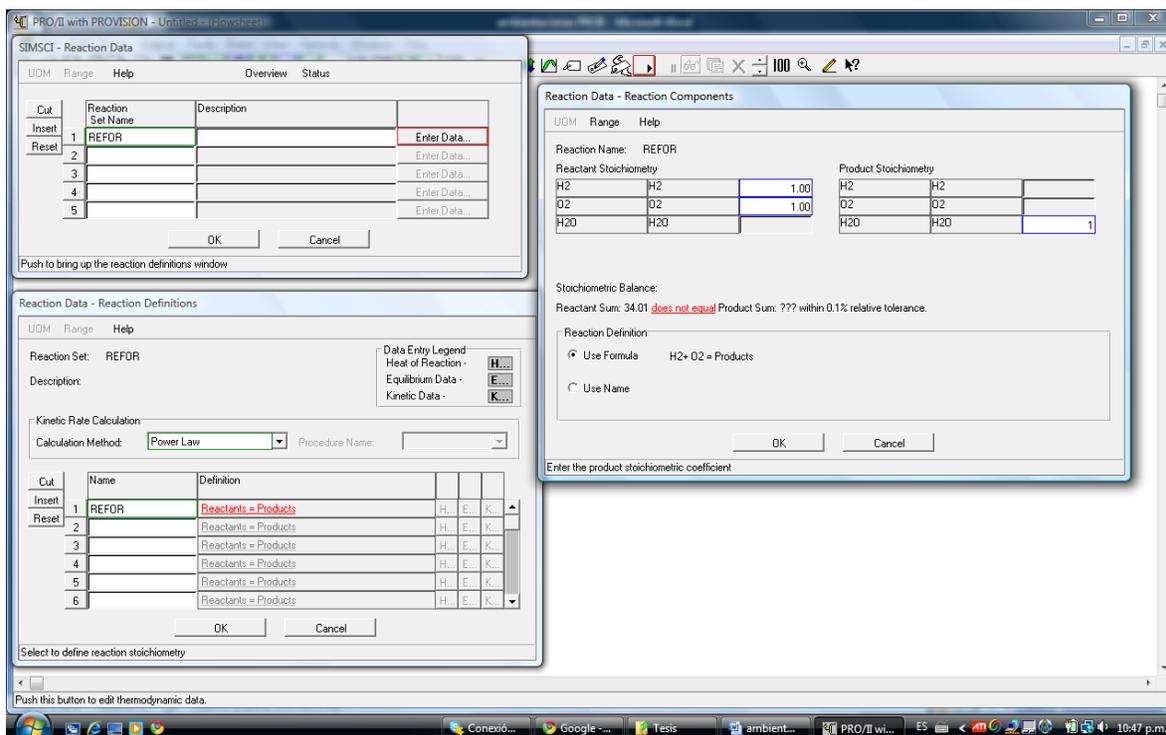
Calor de formación utilizado para cada una de las reacciones (tabla 6.5).

Reacción	Reactivo limitante	Calor de formación de la reacción.	Reacción	Reactivo limitante	Calor de formación de la reacción.
		ΔH_f			ΔH_f
		Kcal/mol			Kcal/mol
Deshidrogenación	ach 6	17.57128	Cracking	ach6	-12.16749
	ach 7	17.18171		ach7	-11.42898
	ach 8	16.07036		ach8	-11.96673
	ach 9	15.58997		ach9	-12.08862
Deshidrociclización	ach 6	-10.86733		np6	-13.47004
	ach 7	-8.90514		np7	-13.30991
	ach 8	-7.30384		np8	-13.19997
	ach 9	-9.90655		ip9	-13.17846
	ach 6	-12.46863		ip6	-11.86874
	ach7	-10.42757		ip7	-12.16749
	ach8	-11.43854		ip8	-12.34913
	ach9	-11.32621		ip9	-12.46863
		acp6	-14.37824	Expansión anillo	acp6
	acp7	-14.43082		acp7	5.497
	acp8	-14.38063		acp8	4.3976
	acp9	-14.42843		acp9	4.4932

	acp6	-15.98193		ach6	-3.4894
	acp7	-15.95086		ach7	-5.497
	acp8	-15.80029		ach8	-4.3976
	acp9	-15.86004		ach9	-4.4932
	np6	14.38541	Isomerización	np6	1.601061
	np7	14.43082		np7	1.520996
	np8	14.38063		np8	1.420855
	np9	14.43082		np9	1.420855
	np6	15.98671		ip6	-1.6013
	np7	15.95086		ip7	-1.5057
	np8	15.80029		ip8	-1.4101
	np9	15.86004		ip9	-1.4101
			Hidroalquilación	A7	11.372815
				A8	11.372815
				A9	11.372815

Lo relacionado a la información de las reacciones se encuentra en la pantalla principal en el menú de “input” en la parte de “Reaction Data”.

Submenú para introducir la información acerca de las reacciones (fig. 6.7).



Se deben seleccionar las corrientes de alimentación y ser definidas de la misma forma que las operaciones unitarias, no todas las corrientes deben ser definidas ya que estas dependen de alguna operación unitaria y su carga será automáticamente definida por el simulador.

Una vez que todos los elementos han sido definidos en el simulador se puede proceder a realizar una corrida para obtener los resultados de nuestro proceso.

7-Resultados y análisis

En esta parte se presentaran los balances de materia generados por el PRO/II y se hara la comparación de los datos obtenidos con la simulación con la reformadora de la refinería Miguel Hidalgo, ya que las dimensiones y condiciones de operación fueron tomados de esta unidad.

A continuación presentamos una tabla con las condiciones de operación de cada equipo como opero en el PRO/II(tabla 7.1).

Unit	Name Type Description	FLASH Flash	PUMP Pump	PREHEATER Hx	HEATER1 Hx	HEATER2 Hx	HEATER3 Hx	COOLER-COMPRESSOR Hx Compressor	R1 Plug	R2 Plug	R3 Plug	
Unit Data												
Temperature	C	118.442	35.046	100.000	550.000	550.000	550.000	38.000	118.294	446.000	481.000	502.000
Pressure	KG/CM2	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270
Pressure Drop	KG/CM2	0.000	3.270						0.000	0.000	0.000	0.000
Duty	M*KCAL/HR	29.943		1.726	115.160	27.625	18.538	120.640		-27.623	-18.533	-9.218
Molar Flow	KG-MOL/HR	9229.877	1287.113							8611.217	8611.760	9229.877
Liquid Volume Flow	M3/HR	102.895	190.139									
Gas Volume Flow	M3/HR	53646.445										
Efficiency			100.000						38197.086	99680.320	104582.172	115253.117
Head	M		45.266						100.000			
Work	KW		16.945						0.000			
Hotside Temperature	C			100.000	550.000	550.000	550.000					
Coldside Temperature	C			495.500				38.000				
Hotside Pressure Drop	KG/CM2			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Coldside Pressure Drop	KG/CM2			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Area	M2											
Diameter	M									2.100	2.300	2.600

En la simulación no se toma en cuenta caídas de presión en el equipo para poder llevar acabo el proceso en óptimas condiciones. Las corrientes que aparecen en los equipos son tomando en cuenta la recirculación del proceso, por eso esta en un orden mayor a la alimentación o a la salida.

Balance de Materia del Proceso Generado por el PRO/II (tabla 7.2):

Flujo											
Corriente	Nombre	ALIMENTACION	1	H2	2	3	4	6	8	5	
	Descripción		Líquido	Líquido	Vapor	Mezcla	Mezcla	Vapor	Vapor	Vapor	
	Fase										
	Temperatura	C	35.000	35.046	38.000	96.504	100.000	550.000	550.000	550.000	446.000
	Presión	KG/CM2	2.000	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270
	Peso molar		106.840	106.840	2.016	36.351	36.351	36.402	36.401	36.399	36.401
	Flujo molar	KG-MOL/HR									
	Metano					105.300	105.300	105.275	118.913	133.071	118.913
	Etano					104.267	104.267	104.253	117.888	132.043	117.888
	Propano					102.445	102.445	102.458	116.091	130.246	116.091
	Butano					98.524	98.524	98.594	112.223	126.378	112.223
	Pentano		69.144	69.144		309.827	309.827	310.731	324.586	338.741	324.586
	Hexano		78.397	78.397		189.558	189.558	189.981	184.126	177.786	184.126
	Heptano		93.948	93.948		198.866	198.866	199.256	192.237	184.670	192.237
	Octano		77.883	77.883		141.076	141.076	141.313	136.327	130.950	136.327
	Nonano		106.286	106.286		159.626	159.626	159.843	153.244	146.158	153.244
	2-metilpentano		64.260	64.260		222.622	222.622	223.609	229.076	234.548	229.076
	2,2-dimetilpentano		77.883	77.883		236.469	236.469	237.409	241.815	246.162	241.815
	2,2-dimetilhexano		68.244	68.244		172.951	172.951	173.481	176.699	179.874	176.699
	3-metiloctano		148.826	148.826		259.257	259.257	259.729	260.598	261.218	260.598
	Ciclohexano		29.688	29.688		51.511	51.511	51.561	46.235	40.602	46.235
	Metilciclohexano		40.098	40.098		52.883	52.883	52.923	43.124	32.810	43.124
	Etilciclohexano		43.568	43.568		49.877	49.877	49.905	38.274	26.045	38.274
	Propilciclohexano		33.672	33.672		34.292	34.292	34.296	23.944	13.072	23.944
	Metilciclopentano		29.688	29.688		31.325	31.325	31.329	22.196	12.602	22.196
	Etilciclopentano		40.098	40.098		41.162	41.162	41.166	28.687	15.581	28.687
	Propilciclopentano		43.568	43.568		44.146	44.146	44.149	30.516	16.200	30.516
	Butilciclopentano		33.672	33.672		33.703	33.703	33.703	23.032	11.826	23.032
	Benceno		11.952	11.952		110.369	110.369	110.968	124.975	139.512	124.975
	Tolueno		40.869	40.869		172.946	172.946	173.626	193.246	213.588	193.246
	O-xileno		65.802	65.802		159.983	159.983	160.407	178.892	198.061	178.892
	Propilbenceno		89.450	89.450		168.818	168.818	169.163	187.882	207.286	187.882
	Hidrogeno				1200.000	5392.000	5392.000	5392.000	5392.223	5392.662	5392.223
	Total	KG-MOL/HR	1287.000	1287.000	1200.000	8643.804	8643.804	8651.129	8857.663	9064.197	8857.663

Balance de Materia del Proceso Generado por el PRO/II (tabla 7.3):

Flujo		7	SALIDAR3	9	10	AFRACC.	11	PH2	RE-	12
Corriente	Nombre Descripción Fase	Vapor	Vapor	Vapor	Mezcla	Líquido	Vapor	Vapor	circulación	
									Vapor	Vapor
	Temperatura C	481.000	502.000	496.521	38.000	118.829	118.829	118.789	118.789	118.789
	Presión KG/CM2	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270	5.270
	Peso molar	36.399	33.969	33.969	33.969	110.452	28.338	28.308	28.308	28.308
	Flujo molar KG-MOL/HR									
	Metano	133.071	147.747	147.747	147.747	0.190	147.557	42.320	105.300	105.300
	Etano	132.043	146.718	146.718	146.718	0.594	146.124	41.904	104.267	104.267
	Propano	130.246	144.923	144.923	144.923	1.320	143.603	41.172	102.445	102.445
	Butano	126.378	141.059	141.059	141.059	2.887	138.172	39.596	98.524	98.524
	Pentano	338.741	353.196	353.196	353.196	15.326	337.870	96.730	240.684	240.684
	Hexano	177.786	170.962	170.962	170.962	14.927	156.035	44.675	111.161	111.161
	Heptano	184.670	176.554	176.554	176.554	29.266	147.287	42.166	104.918	104.918
	Octano	130.950	125.184	125.184	125.184	36.472	88.712	25.397	63.193	63.193
	Nonano	146.158	138.587	138.587	138.587	63.701	74.886	21.437	53.340	53.340
	2-metilpentano	234.548	240.027	240.027	240.027	17.495	222.532	63.645	158.362	158.362
	2,2-dimetilpentano	246.162	250.450	250.450	250.450	27.618	222.832	63.735	158.586	158.586
	2,2-dimetilhexano	179.874	183.006	183.006	183.006	35.931	147.075	42.081	104.707	104.707
	3-metiloctano	261.218	261.589	261.589	261.589	106.539	155.050	44.382	110.431	110.431
	Ciclohexano	40.602	34.664	34.664	34.664	4.044	30.620	8.771	21.823	21.823
	Metilciclohexano	32.810	21.980	21.980	21.980	4.038	17.943	5.138	12.784	12.784
	Etilciclohexano	26.045	13.218	13.218	13.218	4.359	8.859	2.535	6.309	6.309
	Propilciclohexano	13.072	1.678	1.678	1.678	0.807	0.871	0.249	0.619	0.619
	Metilciclopentano	12.602	2.547	2.547	2.547	0.250	2.297	0.658	1.637	1.637
	Etilciclopentano	15.581	1.848	1.848	1.848	0.354	1.493	0.428	1.064	1.064
	Propilciclopentano	16.200	1.198	1.198	1.198	0.387	0.811	0.232	0.578	0.578
	Butilciclopentano	11.826	0.084	0.084	0.084	0.041	0.043	0.012	0.031	0.031
	Benceno	139.512	154.579	154.579	154.579	16.280	138.299	39.553	98.417	98.417
	Tolueno	213.588	234.652	234.652	234.652	49.122	185.529	53.081	132.076	132.076
	O-xileno	198.061	217.913	217.913	217.913	85.667	132.246	37.851	94.181	94.181
	Propilbenceno	207.286	227.375	227.375	227.375	115.936	111.439	31.898	79.369	79.369
	Hidrogeno	5392.662	5878.995	5878.995	5878.995	2.175	5876.820	1684.747	4192.000	4192.000
	Total KG-MOL/HR	9064.197	9270.732	9270.732	9270.732	635.726	8635.006	2474.393	6156.804	6156.804

Balace de Materia del Proceso Generado por el PRO/II (tabla 7.4):

Nombre de la corriente	ALIMENTACK	1	H2	2	3	4	6	8	5
Fracción molar									
Metano				0.0122	0.0122	0.0122	0.0134	0.0147	0.0134
Etano				0.0121	0.0121	0.0121	0.0133	0.0146	0.0133
Propano				0.0119	0.0119	0.0118	0.0131	0.0144	0.0131
Butano				0.0114	0.0114	0.0114	0.0127	0.0139	0.0127
Pentano	0.0537	0.0537		0.0358	0.0358	0.0359	0.0366	0.0374	0.0366
Hexano	0.0609	0.0609		0.0219	0.0219	0.0220	0.0208	0.0196	0.0208
Heptano	0.0730	0.0730		0.0230	0.0230	0.0230	0.0217	0.0204	0.0217
Octano	0.0605	0.0605		0.0163	0.0163	0.0163	0.0154	0.0144	0.0154
Nonano	0.0826	0.0826		0.0185	0.0185	0.0185	0.0173	0.0161	0.0173
2-metilpentano	0.0499	0.0499		0.0258	0.0258	0.0258	0.0259	0.0259	0.0259
2,2-dimetilpentano	0.0605	0.0605		0.0274	0.0274	0.0274	0.0273	0.0272	0.0273
2,2-dimetilhexano	0.0530	0.0530		0.0200	0.0200	0.0201	0.0199	0.0198	0.0199
3-metiloctano	0.1156	0.1156		0.0300	0.0300	0.0300	0.0294	0.0288	0.0294
Ciclohexano	0.0231	0.0231		0.0060	0.0060	0.0060	0.0052	0.0045	0.0052
Metilciclohexano	0.0312	0.0312		0.0061	0.0061	0.0061	0.0049	0.0036	0.0049
Etilciclohexano	0.0339	0.0339		0.0058	0.0058	0.0058	0.0043	0.0029	0.0043
Propilciclohexano	0.0262	0.0262		0.0040	0.0040	0.0040	0.0027	0.0014	0.0027
Metilciclopentano	0.0231	0.0231		0.0036	0.0036	0.0036	0.0025	0.0014	0.0025
Etilciclopentano	0.0312	0.0312		0.0048	0.0048	0.0048	0.0032	0.0017	0.0032
Propilciclopentano	0.0339	0.0339		0.0051	0.0051	0.0051	0.0034	0.0018	0.0034
Butilciclopentano	0.0262	0.0262		0.0039	0.0039	0.0039	0.0026	0.0013	0.0026
Benceno	0.0093	0.0093		0.0128	0.0128	0.0128	0.0141	0.0154	0.0141
Tolueno	0.0318	0.0318		0.0200	0.0200	0.0201	0.0218	0.0236	0.0218
O-xileno	0.0511	0.0511		0.0185	0.0185	0.0185	0.0202	0.0219	0.0202
Propilbenceno	0.0695	0.0695		0.0195	0.0195	0.0196	0.0212	0.0229	0.0212
Hidrogeno			1.0000	0.6238	0.6238	0.6233	0.6233	0.6233	0.6233

Balance de Materia del Proceso Generado por el PRO/II (tabla 7.5):

<i>Nombre de la corriente</i>	7	SALIDAR3	9	10	AFRACC.	11	PH2	RE-	12
Fracción molar									
Metano	0.0147	0.0159	0.0159	0.0159	0.0003	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
Etano	0.0146	0.0158	0.0158	0.0158	0.0009	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169
Propano	0.0144	0.0156	0.0156	0.0156	0.0021	0.0166	0.0166	0.0166	0.0166
Butano	0.0139	0.0152	0.0152	0.0152	0.0045	0.0160	0.0160	0.0160	0.0160
Pentano	0.0374	0.0381	0.0381	0.0381	0.0241	0.0391	0.0391	0.0391	0.0391
Hexano	0.0196	0.0184	0.0184	0.0184	0.0235	0.0181	0.0181	0.0181	0.0181
Heptano	0.0204	0.0190	0.0190	0.0190	0.0460	0.0171	0.0170	0.0170	0.0170
Octano	0.0144	0.0135	0.0135	0.0135	0.0574	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103
Nonano	0.0161	0.0149	0.0149	0.0149	0.1002	0.0087	0.0087	0.0087	0.0087
2-metilpentano	0.0259	0.0259	0.0259	0.0259	0.0275	0.0258	0.0257	0.0257	0.0257
2,2-dimetilpentano	0.0272	0.0270	0.0270	0.0270	0.0434	0.0258	0.0258	0.0258	0.0258
2,2-dimetilhexano	0.0198	0.0197	0.0197	0.0197	0.0565	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
3-metiloctano	0.0288	0.0282	0.0282	0.0282	0.1676	0.0180	0.0179	0.0179	0.0179
Ciclohexano	0.0045	0.0037	0.0037	0.0037	0.0064	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035
Metilciclohexano	0.0036	0.0024	0.0024	0.0024	0.0064	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
Etilciclohexano	0.0029	0.0014	0.0014	0.0014	0.0069	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
Propilciclohexano	0.0014	0.0002	0.0002	0.0002	0.0013	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Metilciclopentano	0.0014	0.0003	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
Etilciclopentano	0.0017	0.0002	0.0002	0.0002	0.0006	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Propilciclopentano	0.0018	0.0001	0.0001	0.0001	0.0006	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Butilciclopentano	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Benceno	0.0154	0.0167	0.0167	0.0167	0.0256	0.0160	0.0160	0.0160	0.0160
Tolueno	0.0236	0.0253	0.0253	0.0253	0.0773	0.0215	0.0215	0.0215	0.0215
O-xileno	0.0219	0.0235	0.0235	0.0235	0.1348	0.0153	0.0153	0.0153	0.0153
Propilbenceno	0.0229	0.0245	0.0245	0.0245	0.1824	0.0129	0.0129	0.0129	0.0129
Hidrogeno	0.6233	0.6341	0.6341	0.6341	0.0034	0.6806	0.6809	0.6809	0.6809

A continuación presentamos una tabla comparativa entre lo que se alimento al equipo y el reformado la salida que se envía a fraccionamiento (Tabla 7.6).

<i>Corriente</i>	<i>Nombre Fase</i>	ALIMENTACION Liquid	AFRACC. Liquid
<i>Propiedades de las corrientes</i>			
Flujo molar	KG-MOL/HR	1287.000	635.290
	KG/HR	137503.375	70173.977
Flujo volumetrico stdr.	M3/HR	186.372	91.640
	BPD	28131.684	13832.414
Temperatura	C	35.000	118.733
Presión	KG/CM2	2.000	5.270
Peso molecular		106.840	110.460
Entalpía	M*KCAL/HR	2.405	4.159
	KCAL/KG	17.489	59.269
Fracción molar líquida		1.0000	1.0000
Temperatura reducida		0.5422	0.6707
Presión reducida		0.0663	0.1705
Factor acentrico		0.3238	0.3421
Watson K (UOPK)		12.020	11.699
densidad stdr. de liquido	KG/M3	737.788	765.759
	gravedad específica	0.7385	0.7665
	gravedad API	60.100	53.102

El reformado obtenido de nuestra simulación es de 13,832 BPD mientras que la refinera miguel hidalgo produce 25,500 barriles por día por lo que se puede ver claramente que este proceso resulto ser muy ineficiente, presenta una eficiencia del 54.2 % en relación a la unidad de reformado de la refinera Miguel Hidalgo U-500-1²³.

²³ PEMEX refinación, revista descriptiva de la refinera citada, 2007.

Composición de la corriente del reformado (Afracc) en porcentaje de volumen (tabla 7.7):

Compuesto	%volumen
NP6	2.1149
NP7	4.6521
NP8	6.4361
NP9	12.3618
ip6	2.4987
ip7	4.4491
ip8	6.4011
ip9	20.5903
ach6	0.4745
ach7	0.5604
ach8	0.6744
ach9	0.1393
acp6	0.0305
acp7	0.0493
acp8	0.0607
acp9	7.16E-03
A6	1.5673
A7	5.6644
A8	11.2222
A9	17.56

Flujo total 13832 BPD.

Se puede observar el porcentaje en volumen de cada uno de los compuestos obtenidos en el reformado, en general el reformado obtenido tiene la siguiente composición (tabla 7.8):

Tipo de compuesto	% en volumen en el reformado
Parafinas	59.5041
Naftenos	2.00
Aromáticos	36.0139

Se puede observar que el reformado tiene una composición en volumen de benceno del 1.56% (A6) por lo que tiene el contenido permisible de benceno para la gasolina en México, exceptuando las zonas metropolitanas de Monterrey, Guadalajara y el Valle de México.²⁴

²⁴NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

Se ha calculado el octanaje de entrada al proceso y de salida para conocer el grado de reformación llevado cabo en nuestra simulación utilizando el “research octane number”, basándonos en el número de octano que posee cada compuesto y su valor total en la carga de acuerdo a su composición molar.

Para lograr esto presentamos las fracciones de masa de los compuestos que forman la alimentación a nuestro proceso y la corriente de salida que es el producto reformado sin hidrogeno que se envía a fraccionamiento, estas fracciones fueron generadas por el simulador PRO/II; además el octanaje de cada compuestos (Tabla 7.9)²⁵.

Representación	Compuesto	AFRACC. Ci (%masa)	Alimentación Ci(%masa)	IO _{ppi} RON
C5	n-pentano	0.0157	0.0363	62
NP6	n-Hexano	0.0183	0.0491	25
NP7	n-heptano	0.0418	0.0685	0
NP8	n-octano	0.0593	0.0647	-10
NP9	n-nonano	0.1164	0.0991	-20
ip6	2-metilpentano	0.0214	0.0403	82
ip7	2-2-dimetilpentano	0.0394	0.0568	89
ip8	2-2-dimetilhexano	0.0584	0.0567	100
ip9	3-metiloctano	0.1946	0.1388	100
ach6	Ciclohexano	4.85E-03	0.0182	83
ach7	Metilciclohexano	5.65E-03	0.0286	75
ach8	Etilciclohexano	6.97E-03	0.0356	45
ach9	n-propilciclohexano	1.45E-03	0.0309	20
acp6	Metilciclopentano	3.00E-04	0.0182	91
acp7	Etilciclopentano	4.95E-04	0.0286	92
acp8	n-propilciclopentano	6.18E-04	0.0356	72
acp9	n-butilciclopentano	7.37E-05	0.0309	40
A6	Benceno	0.0181	6.79E-03	101
A7	Tolueno	0.0644	0.0274	124
A8	o-xileno	0.1295	0.0508	126
A9	n-propilbenceno	0.1985	0.0782	150

²⁵J.P. Wauquier; El refino del petróleo; edit. Díaz de Santos; 2004.

Determinación del octanaje de una mezcla (ecuación 7.1):

$$IO_{Mezcla} = \sum_i^n IO_{ppi} C_i$$

Donde:

IO_{Mezcla} = Índice de octano de la mezcla.

IO_{ppi} = Índice de octano independiente de cada producto.

C_i = % de masa dentro de la mezcla.

Utilizando la ecuación anterior obtenemos el octanaje de la alimentación y la salida del simulador para saber que octanaje gana la gasolina.

Octanaje a la entrada (RON de alimentación) = 65

Octanaje a la salida (RON de AFRACC) = 86

Octanaje obtenido en el reformado de la refinería Miguel Hidalgo U-500-1 = 92⁽²⁶⁾

La reformación realizada en el simulador produjo un aumento considerable en el octanaje pero inferior al que se obtiene en la refinería Miguel Hidalgo, por lo que el reformado sería un componente muy ineficiente para la mezcla de gasolinas en la refinería; el octanaje RON mínimo de la gasolina magna producida en la refinería Miguel Hidalgo es de 92.

²⁶Segoviano Murillo Selene Inés; Análisis de la refinería Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo utilizando PetroPlan; Tesis UNAM; 2006

A continuación podemos comparar las fracciones obtenidas en el reformado de cada compuesto, es decir una vez eliminados los hidrocarburos ligeros (metano a pentano) por medio de la simulación y aquellas obtenidas de datos de la refinería Miguel Hidalgo para el mismo proceso (tabla 7.10).

	Reformado PRO/II Fracc. mol	Reformado Miguel Hidalgo Fracc. Mol
NP6	0.02435738	0.0363
NP7	0.04778192	0.0217
NP8	0.05959784	0.0067
NP9	0.10416667	0.00161
ip6	0.02829602	0.0807
ip7	0.04467247	0.0766
ip8	0.05835406	0.0289
ip9	0.1740257	0.0065
ach6	0.0066335	0.00203
ach7	0.0066335	0.0012
ach8	0.00715174	0.0025
ach9	0.00134743	0.00039
acp6	0.00041459	0.002
acp7	0.00062189	0.00104
acp8	0.00062189	0.00235
acp9	0.00010365	0.0003
A6	0.0263267	0.0514
A7	0.07970564	0.132
A8	0.13971808	0.171
A9	0.18946932	0.134

Las fracciones obtenidas difieren en gran medida para algunos componentes para ambos procesos. Las causas van desde el modelo cinético utilizado hasta la forma de administrar los datos en el PRO/II, lo cual se refiere a que la información administrada en la ecuación de Arrhenius no es la adecuada o que la reducción de grupos funcionales no ayudo a la conversión necesaria en las diferentes ecuaciones.

Para ejemplificar la utilidad del PRO/II para cambiar las condiciones de operación de un proceso y verificar su impacto, modificaremos diferentes condiciones de operación del proceso simulado, como la presión de los reactores, la temperatura de los reactores y la longitud de los reactores para verificar de que manera afectan la composición del producto final, es decir la composición del reformado (Afracc).

Se eligió la temperatura y la presión porque son condiciones de operación que influyen de manera directa en las reacciones y la fase en la que se encuentre el sistema; también se eligió la longitud de los reactores porque afecta el grado de conversión de las reacciones y además, modificar la longitud de los reactores utilizando los mismos diámetros de los reactores significaría físicamente incluir otro reactor o quitarlo según sea el caso, ya que se tratan de reactores de flujo de pistón donde la conversión a la salida aumenta conforme aumenta la longitud bajo condiciones similares.

Modificación de la presión (tabla 7.11):

Presión Kg/cm ²	3	5.27*	10	20
Compuesto	% Volumen	% volumen	% volumen	No corre
NP6	6.64494065	2.1149	2.06152289	-
NP7	7.96303543	4.6521	4.53468752	-
NP8	6.60136727	6.4361	6.27366187	-
NP9	9.00879658	12.3618	12.0498055	-
ip6	5.44667266	2.4987	2.43563632	-
ip7	6.60136727	4.4491	4.33681096	-
ip8	5.78436637	6.4011	6.23954522	-
ip9	12.6144939	20.5903	20.0706297	-
ach6	2.15451923	0.4745	0.46609512	-
ach7	2.91	0.5604	0.55047357	-
ach8	3.16182692	0.6744	0.66245427	-
ach9	2.44365385	0.1393	0.13683256	-
acp6	2.15451923	0.0305	0.02995975	-
acp7	2.91	0.0493	0.04842674	-
acp8	3.16182692	0.0607	0.05962481	-
acp9	2.44365385	7.16E-03	0.00703317	-
A6	1.03931377	1.5673	1.74055472	-
A7	3.55378258	5.6644	6.2905622	-
A8	5.72181347	11.2222	12.4627405	-
A9	7.77809018	17.56	19.5011426	-
Parafinas	60.567	59.5041	58.0023	-
Naftenos	21.34	2.00E+00	1.9609	-
Aromáticos	18.093	36.0139	39.995	-

*Presión utilizada en la reformadora de la refinería Miguel Hidalgo, usada para obtener el resultado final y conversión óptima en la simulación.

Se puede observar en la tabla que al reducir la presión prácticamente no se lleva a cabo ninguna conversión de los reactivos, es decir la composición es casi la que se tenía a la entrada del proceso; sobrepasando la barrera de los 5.27 kg/cm² la conversión no aumenta y al llegar a 20 kg/cm² el simulador es incapaz de simular las operaciones unitarias al no concordar los datos suministrados para la simulación y se ocasiona un error

Modificación de la temperatura (tabla 7.12):

Temperatura (°C)	200	450	550*	650
Compuesto	%volumen	%volumen	%volumen	%volumen
NP6	6.64361166	2.14055783	2.1149	2.11319043
NP7	7.96144282	4.70853898	4.6521	4.64833949
NP8	6.60004699	6.51418236	6.4361	6.43089739
NP9	9.00699482	12.5117726	12.3618	12.3518074
ip6	5.44558333	2.52901407	2.4987	2.49668018
ip7	6.60004699	4.5030762	4.4491	4.44550358
ip8	5.78320949	6.47875774	6.4011	6.39592569
ip9	12.611971	20.8401002	20.5903	20.5736559
ach6	2.15408833	2.85233386	0.4745	0.47491359
ach7	2.909418	3.36869947	0.5604	0.56088846
ach8	3.16119456	4.05398094	0.6744	0.67498783
ach9	2.44316512	0.83736587	0.1393	0.13942142
acp6	2.15408833	0.18334285	0.0305	0.03052658
acp7	2.909418	0.29635418	0.0493	0.04934297
acp8	3.16119456	0.36488233	0.0607	0.06075291
acp9	2.44316512	0.04304049	7.16E-03	0.00716624
A6	1.03910591	1.20870526	1.5673	1.63397593
A7	3.55307183	4.36839791	5.6644	5.90537438
A8	5.7206691	8.65458567	11.2222	11.6996138
A9	7.77653456	13.5423112	17.56	18.3070359
Parafinas	60.5548866	60.226	59.5041	59.456
Naftenos	21.335732	12	2.00E+00	1.998
Aromáticos	18.0893814	27.774	36.0139	37.546

*Temperatura usada en la reformadora de la refinería Miguel Hidalgo, usada para obtener el resultado final y conversión óptima de la simulación.

Podemos observar que la disminuir la temperatura la composición de los naftenos y aromáticos cambia notablemente, esto se debe a que la reacción de deshidrogenación de naftenos se ve favorecida por el aumento de temperatura, a 200°C la conversión de reactivos a productos es mínima y al aumentar la temperatura más allá de 650 °C no hay cambio significativo en la composición.

Modificación de la longitud de los reactores (tabla 7.13):

	Disminución del 90% en la longitud de los reactores	Disminución del 50% en la longitud de los reactores	Disminución del 20% en la longitud de los reactores	100% de longitud	Aumento del 20% de longitud	Aumento del 50% de longitud
Longitud de los reactores (m).	2.47	12.35	19.76	24.7*	29.64	37.05
Compuesto	%volumen	%volumen	%volumen	%volumen	%volumen	%volumen
NP6	6.0198	4.06735	3.091125	2.1149	2.09987	2.09537
NP7	7.5678	6.10995	5.381025	4.6521	4.64566	4.64116
NP8	6.4321	6.4341	6.4351	6.4361	6.399876	6.395376
NP9	8.8907	10.62625	11.494025	12.3618	12.3567	12.3522
ip6	5.5741248	4.036412401	3.2675562	2.4987	2.50098	2.50548
ip7	6.75583926	5.60246963	5.02578482	4.4491	4.4563	4.4608
ip8	5.91972054	6.16041027	6.28075513	6.4011	6.4123	6.4168
ip9	12.909673	16.74998652	18.6701433	20.5903	20.6987	20.7032
ach6	2.0987	1.2866	0.88055	0.4745	0.464321	0.459821
ach7	2.8763	1.71835	1.139375	0.5604	0.56887	0.56437
ach8	3.0539	1.86415	1.269275	0.6744	0.67001	0.66551
ach9	2.27445385	1.206876923	0.67308846	0.1393	0.135121	0.130621
acp6	1.98531923	1.007909615	0.51920481	0.0305	0.0305	0.026
acp7	2.7408	1.39505	0.722175	0.0493	0.048765	0.044265
acp8	2.99262692	1.526663462	0.79368173	0.0607	0.05912	0.05462
acp9	2.27445385	1.140806923	0.57398346	7.16E-03	0.006865	0.006512
A6	1.06363372	1.315466858	1.44138343	1.5673	1.5987	1.6032
A7	3.63694109	4.650670547	5.15753527	5.6644	5.7894	5.7939
A8	5.8557039	8.53895195	9.88057598	11.2222	11.3459	11.3504
A9	7.96009749	12.76004874	15.1600244	17.56	17.5876	17.5921
Parafinas	60.0697576	59.78692882	59.6455144	59.5041	59.570386	59.570386
Naftenos	20.2965538	11.14640692	6.57133346	2.00E+00	1.983572	1.951719
Aromáticos	18.5163762	27.2651381	31.6395191	36.0139	36.3216	36.3396

*Longitud utilizada en la reformadora de la refinería Miguel Hidalgo, utilizada para obtener los resultados finales de la simulación.

Podemos observar disminución en el grado de conversión conforme disminuimos la longitud de los reactores, al aumentar la longitud más del 100% ya no se observa un aumento de la conversión notable. Se maneja el aumento y disminución de la longitud de los reactores en porcentaje ya que los 3 reactores usados en el reformado son de diferente diámetro, es decir cada reactor se redujo o aumento la longitud en el porcentaje indicado.

8-Conclusiones

Los datos utilizados para el cálculo de la velocidad y las conversiones obtenidas en los reactores se apoyaron en base a textos científicos donde regularmente las constantes y otros datos obtenidos muchas veces pueden variar entre un texto y otro y también regularmente desvían el comportamiento de dichas reacciones en relación al comportamiento que tendría la misma reacción en un equipo a gran escala.

El trabajo presentado es un claro ejemplo de la utilización del PRO/II como una herramienta para el análisis de diferentes procesos, permite ahorrar cálculos y simular condiciones de proceso (presiones, temperaturas y concentraciones) que en la vida real y para un equipo de esta magnitud representarían costos inmensos. Muchos pasajes de este trabajo pueden ser utilizados como guía para el uso del PRO/II.

La construcción de un modelo en el simulador PRO/II mucho más exacto que pudiera predecir con un error mínimo lo ocurrido en un proceso petroquímico, no solo el reformado, es posible y la búsqueda de datos también puede ser mucho más sencilla, sin embargo la accesibilidad a los datos de este tipo, tales como constantes cinéticas, de equilibrio, energías de activación u otros, para este tipo de procesos manejados industrialmente a gran escala no es tan sencillo, dichos datos muchas veces son considerados secretos industriales. Muchas compañías que manejan este proceso tales como SHELL, PEMEX, PETROBRAS, TEXACO etc... trabajan bajo su propia versión de este proceso donde cambian desde los materiales de construcción y capacidad de producción hasta el tipo de catalizador utilizado en los reactores.

Quizá la desviación más significativa que se pudiera tener con la realidad en relación al modelo propuesto en esta tesis para analizar el comportamiento de una unidad de reformado es el hecho de reducir los compuestos participantes en este proceso de algunos cientos a tan solo 26 agrupando las fracciones en los compuestos más importantes y representativos, y de la misma manera reducir el número de reacciones que se llevan a cabo.

El reformado obtenido en el PRO/II fue de 13,800 BPD que contra los 25,500 BPD de la refinería Miguel Hidalgo es un producto muy pobre, se utilizaron las mismas condiciones de operación que en la refinería, sin embargo la alimentación no es la misma, lo que quiere

decir que el modelo cinético donde se reducen las reacciones llevadas a cabo y los compuestos alimentados no es útil para simular el proceso.

Lo que podemos rescatar es que el PRO/II puede llegar a simular con alta eficiencia y muy cercano a la realidad el proceso, más sin embargo necesitamos un modelo cinético de reacción más aproximado a la realidad.

Otro factor que afectó el cálculo del octanaje de los productos fue el de que en la bibliografía y archivos publicados en línea el número de octano de cada compuesto varía considerablemente.

El simulador de procesos PRO/II probó ser una herramienta muy útil ya que el desempeño de éste estuvo dentro de nuestras expectativas al lograr la conversión de ciertos reactivos en proporción a como se lleva a cabo el reformado en una refinería. Lo más importante y destacable del simulador de procesos PRO/II es que en esta herramienta se pueden visualizar los efectos que tiene el cambio de cualquier variable sobre nuestro proceso de reformado y de la misma manera tendríamos una idea de lo que significaría modificar cualquier variable en una unidad de reformado de una refinería.

En el análisis de los efectos que tienen en la simulación el cambio de diferentes variables del proceso, tales como la presión, la temperatura y la longitud de los reactores, se pudo observar que al aumentar dichos valores más allá de las condiciones de proceso no había cambios considerables en la composición de salida de la reformadora, esto se debe a que el reactivo limitante se vio fuertemente reducido, en este caso serían los naftenos; la causa de este fenómeno es que las reacciones de deshidrogenación de naftenos son reacciones fuertemente favorecidas por las condiciones de operación usadas en relación a otras reacciones.

Resulta muy importante seguir realizando estudios acerca de la forma del aprovechamiento del petróleo en cualquiera de sus modalidades ya que este hidrocarburo se ha vuelto desde hace ya muchos años la fuente de energía principal para el planeta, y como parte integral de un proyecto de refinado que incluya el reformado catalítico se puede analizar este trabajo que contiene los principios básicos de la modelación de dicho proceso y se puede verificar en una simulación por computadora la forma en que intervienen las variables directamente sobre la formación de productos.

En este trabajo se puede analizar el comportamiento fisicoquímico que presentan los derivados del petróleo, los cuales juegan un papel importante en la industria, además del tratamiento del proceso es importante señalar que en la industria se tienen fuertes restricciones en los procesos por cuestiones de seguridad industrial y a veces monetario, en este aspecto resulta muy importante el uso de simuladores.

Como comentario final y personal quiero añadir que el PRO/II es una herramienta que pudiera reproducir con alta exactitud los procesos llevados a cabo en una refinería pero se necesita información termodinámica fiel y correspondiente a todos los compuestos que participen en cada operación.

9-Bibliografía

- Padmavathi and Chaudhuri; Modeling and Simulación of Catalytic Naphtha Reformers; Canadian Journal of Chemical Engineering; Vol. 75, pag. 930-937, Oct. 1997.
- George J. Antos, Abdullah M. Aitani and Jose M. Parera; Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology; Marcel Dekker; 1995.
- Segoviano Murillo, Selene Inés; Análisis de la Refinería Miguel Hidalgo de Tula, Hidalgo, utilizando PetroPlan; Tesis UNAM; 2006.
- Flores Ortiz, Cristina; Simulación del proceso de reformación catalítica de naftas utilizando el simulador HYSIM; Tesis UNAM; 1998.
- Smith J.M.; Kinetics of Analysis of Naphtha Reforming with platinum catalyst; Chem. Eng. Progr. 55, No. 6, pag. 76-80, 1959.
- H. Scott Fogler; Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas; Prentice Hall; Tercera Edición.
- PRO/II workbook, Getting started.
- Smith J.M.; Ingeniería de la Cinética Química; CECSA; México; 1986.
- Gates B.C., Jatzer J.R., and Schut G.C.A; Chemistry Catalytic Processes; Mc Graw Hill.
- Hill Charles; An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design; John Wiley and Sons; USA 1977.
- Mirko Z. Stijepovic, Aleksandra Vojvodic-Ostojic, Ivan Milenkovic and Patrick Linke; Development of a Kinetic Model for Catalytic Reforming of Naphtha and Parameter Estimation Using Industrial Plant Data; Department of Chemical Engineering, Texas A&M University at Qatar; 2009.
- *D. BOMMANNAN**, *R.D. SRIVASTAVA*** and *D.N. SARAF*; *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kanpur - 208016, India*; Canadian Journal of Chemical Engineering.
- Syed A. Ali, Mohammed A. Siddiqui and Mohammed A. Ali; PARAMETRIC STUDY OF CATALYTIC REFORMING PROCESS; React.Kinet.Catal.Lett.; Vol. 87, No. 1, 199-206, (2006).
- J.P. Wauquier; El refino del petróleo; edit. Díaz de Santos; 2004
- PEMEX; PEMEX reporte anual 2007.

- Petroleum Intelligence Weekly Ranks World's Top 50 Oil Companies (2009), Energy Intelligence Group, Inc.
- Historia de PEMEX; www.pemex.com
- Niels Jensen socio de Absolute Return Partners LLP; International Monetary Fund; Londres, agosto 2006.
- http://www.economia.com.mx/la_importancia_del_petroleo.htm
- Special Report: Pemex, PDVSA, Petrobras., Oil and Gas Journal, Marzo del 2010.
- Gilbert W. Castellan; Fisicoquímica; Addison Wesley; 1987
- PEMEX refinación; Folletos informativos de las refinerías en el país
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005
- www.pemexrefinacion.com