



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Análisis y Simulación de la Reacción Cinética en el Tambor de
Coquización para la Refinería de Minatitlán, Veracruz**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Jiménez Velasco Fernando Tadeo



México, D.F

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ
VOCAL: CELESTINO MONTIEL MALDONADO
SECRETARIO: MARTIN RIVERA TOLEDO
1er. SUPLENTE: ALEJANDRO VILLALOBOS HIRIART
2° SUPLENTE: JOSE LUIS ZARAGOZA GUTIERREZ

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos, Conjunto "E" de la Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Asesor del tema:

IQ CELESTINO MONTIEL MALDONADO

Sustentante

FERNANDO TADEO JIMENEZ VELASCO



Índice

Objetivo	4
Introducción.....	5
1 Fundamentos.....	7
1.1 Caracterización	9
1.2 Breve Descripción de Procesos en una Refinería Previos a la Coquización Retardada....	11
Desalación del crudo	11
Destilación atmosférica	12
Destilación al vacío	12
Coquización retardada	12
2 Refinería de Lázaro Cárdenas.....	14
3 Descripción de la Planta de Coquización retardada	19
3.2 Proceso de la Coquización Retardada	19
3.3 Variables de Operación	23
3.4 Equipos a Destacar en el proceso	26
3.5 Sección de Recuperación de Vapor	30
3.6 Productos de la Coquización	32
3.7 Tipos de coque.....	33
4 Reacciones Involucradas en el Proceso de Coquización Retardada.....	35
4.1 Formación de Coque.....	36
5 Simulación de la Planta de Coque Retardado y Tratamiento de Gas y Naftas.....	40
5.1 Alimentación	41
5.2 Torre Fraccionadora	43
5.3 Reacción de coquización	44
5.4 Strippers.....	48
5.5 Planta de gas	49
6 Análisis de Resultados.....	51
Fraccionadora	52
Sección del Reactor	56
Sección Aprovechamiento de Calor del GOP	59
Sección del Doble Compresión	60
Sección de la Depropanizadora	61
Sección de Recuperación de Gas Seco	64
Sección de recuperación de Gas Acido y C ₄	67
7 Conclusiones y Recomendaciones	72
Bibliografía.....	74
Anexo A.....	75
Anexo B.....	77

Objetivo

El objetivo del proyecto es el análisis y la simulación de la nueva planta de coque retardado de la refinería de Minatitlán, incluyendo en el tambor de coquización un planteamiento con las reacciones que se llevan a cabo en él, con el fin de poder predecir su comportamiento. Este proyecto se llevó a cabo en el simulador HYSYS que se utiliza generalmente en la evaluación de todas las etapas de proyectos industriales.

La unidad de coque retardado está diseñada para procesar 50,000 bpd a 1050F más residuos de crudo maya a baja presión. El diseño ha sido verificado para procesar 53,973 bpd a 1050F mas residuos de vacio derivados de una mezcla de 70/30 istmo maya. La unidad se ha diseñado con un factor de alimentación de 0.92 la operación de la unidad es 50%, excepto para los calentadores de coque, los cuales no deberían ser operados por debajo del 70% por periodos de tiempos prolongados.

Introducción

La generación de energéticos derivados del petróleo sigue siendo una de las principales fuentes de ingresos económicos, por esta razón es de vital importancia el estudio de los procedimientos actuales con el fin de comprender su funcionamiento y así poder hacerlos más eficientes.

Así pues, uno de los grandes retos que enfrentará el país será el de aumentar la capacidad de sus plantas; por lo que en los últimos años PEMEX ha impulsado proyectos de modernización en los procesos de refinación centrándose en la reconfiguración de sus refinerías de Madero, Cadereyta y Minatitlán. Uno de estos procesos es el de la coquización retardada, el cual funge como la última etapa de refinación del crudo, siendo una de las rutas más utilizadas para producir destilados a partir del residuo de vacío.

La coquización retardada es el único proceso semicontinuo que opera en las refinerías actuales. Este consiste en calentar una corriente de gasóleos pesados con el fin de dar suficiente energía para iniciar las reacciones de coquización.

En la coquización, el paso determinante son las reacciones que se llevan a cabo dentro de los tambores, dado que el rendimiento depende de éstas. El análisis de la cinética dentro de los tambores resulta en demasía complicado dado que existen cerca de 10^5 moléculas diferentes en la alimentación del crudo que interactúan entre si en reacciones de desintegración y polimerización. (Radmanesh, 2007)

Cabe señalar que la alimentación juega un papel de suma importancia en el proceso ya que dependiendo de la composición de esta corriente que deriva de la destilación al vacío será la cantidad de los productos finales que se obtengan, es decir, con cada tipo de alimentación habrá una cinética diferente.

El resultado del proceso es una corriente de vapor formada por gases C_1 a C_4 , naftas, gasóleos ligeros y pesados mientras que en el tambor se solidifica el coque que debe extraerse para continuar el proceso.

1 Fundamentos

El petróleo es una mezcla de cientos de hidrocarburos que van desde compuestos tan ligeros como el metano hasta cadenas que pueden tener más de 300 átomos de carbono. La mayor parte de estos compuestos son parafinas o isómeros de las mismas, el resto de la mezcla esta formada por parafinas cíclicas o naftenos. Solo las más simples de estos pueden ser separadas a un grado de pureza comercial. Generalmente el proceso de extracción de compuestos relativamente puros se puede dar solo para los que sean más ligeros que los heptanos. Cabe señalar que la mayoría de los compuestos presentes en el petróleo se han separado, pero este proceso es complicado y solo se logra bajo estrictas condiciones dentro del laboratorio. En el proceso de refinación los productos son identificados por su punto de ebullición.

No todos los componentes en el crudo son hidrocarburos también existen impurezas en bajas cantidades de azufre, nitrógeno, y metales. Dentro de estas impurezas la mas común y la que causa mas problemas es el azufre, en forma de ácido sulfhídrico y de compuestos orgánicos de azufre, mercaptanos. Estos compuestos orgánicos están presentes en todos los puntos de ebullición ya que sus estructuras son muy parecidas a las que no tienen el azufre. La única manera de retirar el azufre de estas cadenas de carbono es transformándolo en H_2S mediante un hidrotratamiento a

condiciones severas de temperatura, presión, además del uso de un catalizador.

En el crudo hay metales que lo contaminan y los que se encuentran comúnmente son el níquel, el vanadio y el sodio. El principal problema que estos presentan en los procesos de las refinerías es que causan un deterioro considerable en la vida activa de la mayoría de los catalizadores.; para eliminar estos metales se utiliza una fracción pesada de petróleo que es conocida como asfáltenos y el proceso más común para la extracción de los asfáltenos del residuo de petróleo es utilizando el propano como solvente.

Por último el nitrógeno está como un gas disuelto, aminas u otros compuestos de nitrógeno en las fracciones más pesadas, y estos presentan problemas sólo con ciertos procesos los cuales operan en el rango de las naftas y es removido con los compuestos de azufre en el hidrotratamiento.

Existe otro grupo de hidrocarburos en el crudo, que si bien no son abundantes en él cuando se extrae, se genera una cantidad importante a lo largo del procesamiento del mismo para obtener los productos refinados. Estos productos son los insaturados o también llamadas olefinas. La aparición de estos grupos ocurre especialmente en los procesos que operan a alta temperatura, y por un prolongado periodo de tiempo que dan paso a condiciones donde las cadenas de carbono se rompen haciéndose inestables y listas para combinarse con ellas mismas, formando dobles enlaces y moléculas similares polimerizándose.

A pesar de que todos los crudos tienen los mismos grupos de componentes, es sumamente difícil encontrar dos crudos con las mismas características debido a las propiedades geográficas donde se encuentran. A

menudo las refinerías mezclan los tipos diferentes de crudo para optimizar la obtención de algún producto.

1.1 Caracterización del crudo

Para realizar la caracterización de un crudo es necesario reunir información del laboratorio tanto como de la planta y debe reportarse al menos la curva de destilación así como la curva de gravedad específica. En la mayoría de los casos se incluye el contenido de azufre, fracción de compuestos ligeros y carbón Conradson. Este tipo de caracterizaciones resultan muy útiles para las compañías de ingeniería dado que pueden estudiar y simular los resultados de una planta antes de construirla.

- Curva de destilación TBP

Se realiza experimentalmente en un cromatógrafo de masa y el resultado es una gráfica que muestra el % volumen del crudo con respecto a la temperatura. Esto funciona al separar las fracciones con respecto al punto de ebullición. Esta prueba se realiza a presión atmosférica y debido a la desintegración de las moléculas puede realizarse hasta aproximadamente 500°C.

- Curva de destilación ASTM 1160

Funciona con el mismo principio de la TBP excepto que se opera a una presión de vacío, lo que permite utilizar mayores temperaturas, hasta 700°C. Se utiliza normalmente en sólo algunas secciones y no para realizar una corrida completa del crudo.

- Destilación ASTM D86

Este método se aplica a la destilación de gasolinas, querosenos gasóleos y productos petrolíferos similares. La cantidad de muestra es generalmente 100 mL se destila según condiciones especificadas en función de la muestra; observando las lecturas de la temperatura así como del volumen destilado se refleja el resultado del ensayo.

- Vaporización Flash en Equilibrio EFV

La curva EFV se calcula utilizando un dispositivo el cual permite calentar el crudo sin permitir que el vapor se separe del líquido remanente, conteniéndolos hasta que el estado de vaporización es alcanzado. El porcentaje vaporizado es graficado así como la temperatura correspondientes a diferentes corridas.

- Grados API

Los grados API, por sus siglas en inglés *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua.

$$^{\circ} \text{API} = (141,5 / \text{DR a } 60^{\circ} \text{F}) - 131,5$$

DR=densidad relativa

Los grados API se usan también para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo. Mientras mayor sea el valor en grados API de un producto de refinería mayor será su valor comercial. Esto se debe a que productos ligeros como gasolina, naftas y gasóleos se obtienen con mayor facilidad en crudos livianos. El Petróleo es clasificado en liviano, mediano, pesado y extrapesado, de acuerdo con su medición de $^{\circ}$ API.

Tabla 1.1 Clasificación de Crudos según los grados API

Tipo de Crudo	°API
Liviano	Mayores a 31
Mediano	Entre 22,3 y 31,1
Pesado	Entre 10 y 22,3
Extrapesados	Menores a 10

- Residuo de Carbón Conradson

El residuo de carbón Conradson (CCR) por sus siglas en inglés, es una prueba estándar en la industria de coquización del petróleo que se utiliza para caracterizar la tendencia de formación del coque en el crudo, y se mide con el método de micro carbón descrito en la ASTM D4530.

Para entender el proceso de coque retardado, se debe entender cómo es que este se acopla al resto de la refinería. La alimentación para este proceso se origina en ella; por tanto, es necesario describir brevemente las etapas que anteceden a la de Coque retardado.

1.2 Breve Descripción de Tratamientos Previos de la Alimentación de la Coquización Retardada

Desalación del crudo

El crudo tiene alrededor de 0.2% de agua en la cual se encuentran disueltas diferentes sales como cloruro de sodio y otros metales que se encuentran adheridos a la molécula del agua. En la desalación, el crudo se lava con 5% de agua para remover todas las sales y suciedad que pueda tener. El agua al ser más pesada que el petróleo baja limpiando la superficie del petróleo con hasta un 0.1% de agua.

Destilación atmosférica

El crudo desalado es calentado en un horno de tubos a más de 725°F, justo debajo de la temperatura a la cual puede ocurrir la desintegración del petróleo. Los principales productos son la gasolina, el keroseno, diesel, el gasóleo atmosférico y el crudo atmosférico reducido.

Destilación al vacío

El crudo atmosférico reducido (CAR) es calentado alrededor de los 743°F y enviado a una columna de destilación al vacío que opera a bajas presiones, idealmente a 0.19 psia, pero más común es a 0.5 a 14 psia. La intención es obtener la mayor cantidad de petróleo hirviendo debajo de los 1103°F, que es el gasóleo pesado, reduciendo así la producción de residuos de vacío, la mayor alimentación del coque retardado. Mejorar la destilación al vacío es una de los mejores métodos para incrementar la producción de gasóleo en una refinería al mismo tiempo que reduce los residuos.

Coquización retardada

La coquización retardada es un proceso térmico en el cual el residuo de vacío de la destilación del crudo es calentado en un horno y después es enviado a una zona de reacción o tambor de coquización operando a las condiciones óptimas de presión y temperatura hasta que la porción no evaporada del efluente del horno sea convertida a vapor y coque.

El proceso de coquización es una reacción endotérmica, con el horno suministrando el calor necesario para que se lleven a cabo las reacciones. En la fase inicial, la alimentación es parcialmente evaporada y craqueada conforme fluye a través del horno. En el siguiente paso, la desintegración del vapor ocurre mientras pasa por el tambor. En la etapa final, el líquido



almacenado en el tambor es craqueado y polimerizado a altas temperaturas, hasta que éste es convertido en coque y vapor.

El coque producido en la coquización retardada es casi carbón puro, el cual contiene algunas impurezas de la alimentación, como azufre y metales.

2 Refinería de Lázaro Cárdenas

La Refinería Gral. Lázaro Cárdenas de Minatitlán, mostrada en la figura 1.1, Veracruz, que inició en 1906, siendo la primera gran refinería de Latinoamérica, actualmente se desarrolla en ésta un proyecto completo de reconfiguración, que le permitirá afrontar los retos del siglo XXI, como un centro de trabajo moderno y rentable.

La Refinería hoy cuenta con 27 plantas industriales, dedicadas a la producción de energéticos. Tiene una extensión de 800 hectáreas, donde se ubican las instalaciones necesarias para procesar 190,000 barriles diarios de petróleo crudo y 30,000 barriles de líquidos de Mezcla de Butanos. Además cuenta con un sector ubicado en la Cangrejera Veracruz, donde existen 3 plantas que procesan diariamente 170,000 barriles de petróleo crudo tipo Maya.

El área de influencia, donde su producción abastece de combustible al mercado, incluye al sureste del país y parte de la demanda del Distrito Federal. Los estados que reciben energéticos de la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, son: Puebla, el sur de Veracruz, Tabasco, Campeche, Yucatán y Quintana Roo.

La visión que la Gerencia del centro de trabajo tiene sobre su futuro es: "Ser una refinería líder en la elaboración de productos petrolíferos". Para alcanzar sus objetivos, la Refinería promueve una cultura organizacional fundamentada en la filosofía de trabajo de Petróleos Mexicanos, y un espíritu de superación constante. Razón por la cual, se impulsa la adopción, por todo su personal, de los siguientes valores:

Nacionalismo, Seguridad, Conciencia Ecológica, Innovación, Honestidad, Lealtad, Trabajo en Equipo, Desarrollo Humano, Calidad y Productividad.



Fig. 1.1 Refinería Lázaro Cárdenas

Para lograr alcanzar las metas de Seguridad y Protección Ambiental, asegurar su cumplimiento y su permanencia en el tiempo, la Refinería ha implantado el Sistema Integral de Administración de Seguridad y Protección Ambiental (SIASPA). El sistema busca enriquecer la cultura del trabajador petrolero, de tal forma que en su quehacer diario queden incorporado en forma prioritaria los aspectos de Seguridad y Protección Ambiental. Con lo anterior, el SIASPA apoyará a la institución en la búsqueda de una alta productividad y competitividad en el ámbito mundial.

Además, la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas, aplica las políticas establecidas por la Dirección General de Pemex Refinación, en el programa

de Conciencia Ecológica, practicando una conducta sustentada en una filosofía de protección al medio ambiente, que implica un cambio integral en el manejo de los procesos industriales, para evitar interferir con el equilibrio natural. El programa incluye la reorganización de los procesos de elaboración de productos en la Refinería, que mediante moderna tecnología y modificaciones operativas, evitan la eliminación de desechos en aguas, suelos y atmósfera.

En cuanto a su política de calidad, la Refinería, consciente de las exigencias del mundo actual, ha implantado un sistema de aseguramiento de calidad, basado en la norma ISO-9002/NMX-CC-004, con el fin de que sus procesos, productos y servicios satisfagan los requisitos de sus clientes, dentro de un ámbito de seguridad, protección del ambiente, productividad, rentabilidad y mejoramiento continuo. Este sistema ha permitido obtener importantes resultados, al certificarse la totalidad de las líneas de producción del centro de trabajo. El gobierno del Estado, reconoció este logro, al otorgar el premio Veracruz a la Calidad 1998, a la Refinería en Minatitlán, que contempla la instalación de 11 nuevas plantas de proceso y la modernización de tres plantas que actualmente se encuentran en operación.

La reconfiguración que se está llevando a cabo en la Refinería, permitirá un aprovechamiento más adecuado de nuestros recursos naturales, ya que con las nuevas plantas será posible obtener, a partir de residuales, productos de mayor valor agregado y que producen menos emisiones al ser utilizados. Desde el punto de vista social, el proyecto de reconfiguración prevé una inversión aproximada de 1,000 millones de dólares, lo que generará una importante derrama económica en la región sur de Veracruz, para compañías prestadoras de servicios y proveedores, además de fomentar la creación de numerosos empleos de manera directa e indirecta. La reconfiguración atiende, además, el objetivo de reducir las

importaciones de gasolina del extranjero y apoya el cumplimiento de altas exigencias en la normatividad ambiental.

La Refinería, elabora un total de 10 productos diferentes: 8 de ellos energéticos que son utilizados como combustible y petroquímicos básicos que son materias primas para la elaboración de numerosos materiales sintéticos. Esta diversidad de productos es consecuencia de que las instalaciones de la Refinería, fueron la cuna de las plantas petroquímicas de Pemex, cuando la empresa no se encontraba dividida en subsidiarias.

Actualmente, para dar cumplimiento a la misión y objetivos de Pemex Refinación, los programas de producción se orientan hacia objetivos originales del centro de trabajo, centrándose en la elaboración de energéticos, permitiendo que las instalaciones hermanas de Pemex Petroquímica asuman gradualmente la función de elaborar petroquímicos básicos, que les fue conferida de acuerdo a la *Ley Orgánica de la empresa*.

Productos energéticos	Cantidad	Unidad	Uso
Gasolina Pemex Magna	60000	Barriles	Combustible para automóviles
Pemex Diesel	28000	Barriles	Combustible para transporte
Diesel Desulfurado	20000	Barriles	Combustible para transporte
Turbosina	5000	Barriles	Combustible para aviones
Combustóleo	72000	Barriles	Combustible para procesos industriales
Gas LPG	30000	Barriles	Combustible para uso domestico
Isobutano	7000	Barriles	Materia prima para elaborar gasolinas
Gas Nafta	1000	Barriles	Solvente

Productos Petroquímicos			
Productos	Producción Diaria		Uso
Ciclohexano	2500	Barriles	Materia prima para elaborar fibras
Azufre	65	Ton	Materia prima para elaborar productos químicos

3 Descripción de la Planta de Coquización retardada

3.1 Proceso de la Coquización Retardada

El residuo de vacío entra a la zona de ebullición en los fondos de la fraccionadora de coque (ver Fig. 3.1). La alimentación es mezclada con la recirculación del condensado en la sección de fondos de la fraccionadora y es enviada al horno donde es calentada rápidamente a la temperatura deseada para la formación de coque en los tambores de coquización. El vapor es alimentado en cada tubo por donde fluye la carga para mantener la velocidad mínima requerida y el tiempo de residencia y así suprimir la formación de coque dentro de los tubos del horno.

La mezcla líquido/vapor que sale del horno es entra a los tambores de coquización, donde el líquido atrapado es convertido en coque y vapor de hidrocarburos ligeros. Los vapores suben a través del líquido hasta los domos donde salen de los tambores. Se requieren un mínimo de dos tambores para realizar esta operación, uno que reciba el efluente del horno,

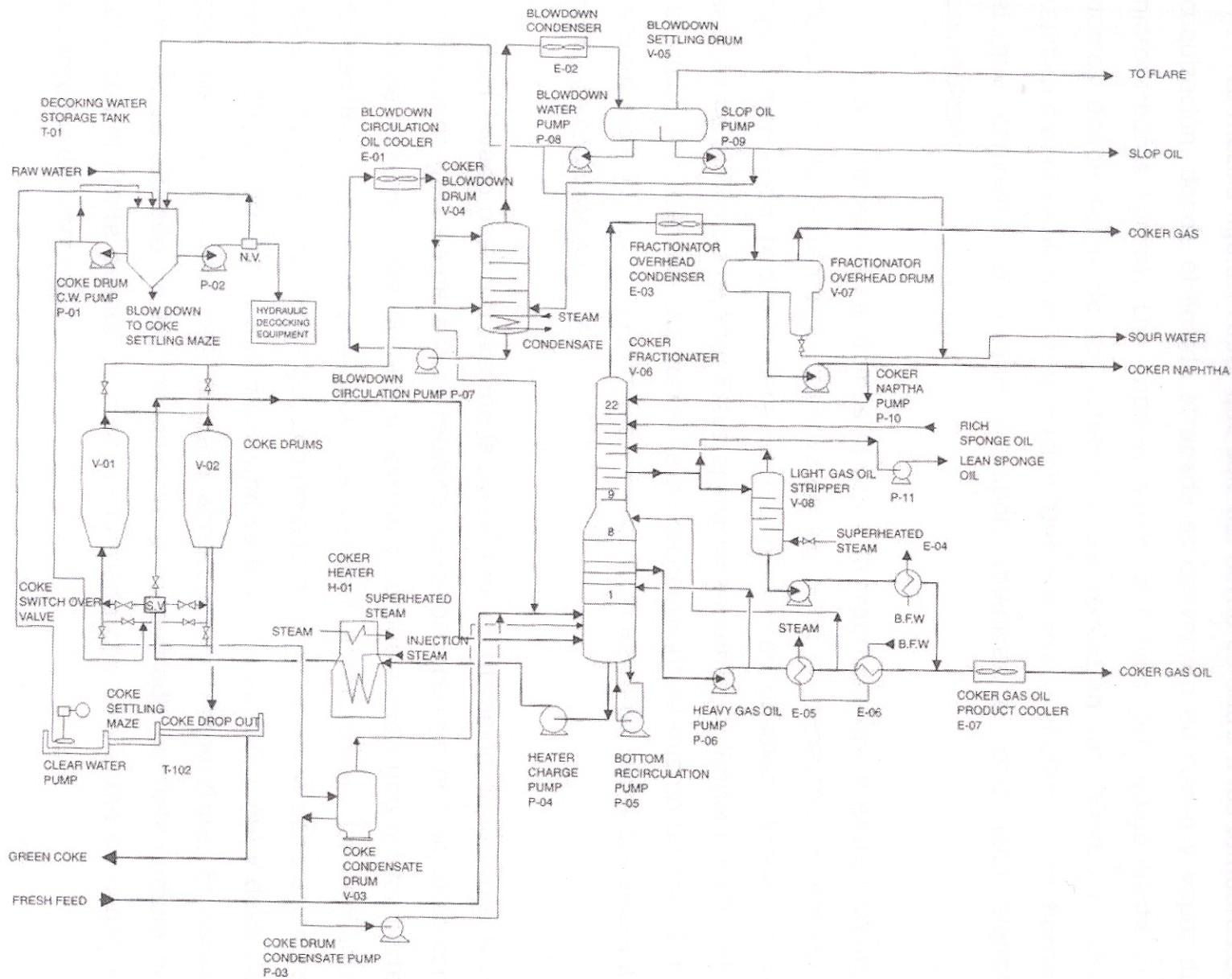


Fig. 3.1 Unidad de coque retardado

el que convierte en coque y vapor, mientras el otro está siendo decoquizado.

Los vapores de los domos fluyen a la fraccionadora y entran debajo de la zona de derrame. El efluente de vapor de los tambores es enfriado con alimentación fresca y después es lavado con gasóleo caliente en la sección de platos de lavado. Estas operaciones enfrían y limpian el efluente de vapor y condensan una corriente de recirculación al mismo tiempo. Esta recirculación, junto con la alimentación, es bombeada de la fraccionadora al horno de coquización.

El vapor lavado pasa a través de la sección de rectificación de la torre. Una corriente de gasóleo pesado es retirada de la torre con un *pumparound* con el fin de remover calor de la fraccionadora, condensando una mayor parte de gasóleo pesado y enfriando los vapores ascendentes. La corriente caliente del *pumparound* de gasóleo pesado es usada para la generación de vapor. Ahí la corriente del *pumparound* es enfriada parcialmente y después pasa por un enfriador de aire para almacenar la temperatura. El aceite esponja es retirado de la fraccionadora y es enfriado por intercambio de calor con el aceite pesado, y después enfriado con aire antes de llegar al absorbedor de esponja.

Cabe señalar que la coquización retardada es la única operación en la refinación del petróleo que es un proceso no continuo, sólo el paso de la alimentación al horno es continuo, tanto que el flujo debe ser alternado entre los tambores. Mientras uno está siendo llenado con la corriente de los fondos de la fraccionadora calentada por el horno, el otro debe ser preparado por medio de un proceso de decoquización.

Este proceso de decoquización es un ciclo que cuenta con tiempos establecidos para variar la alimentación a los tambores, estos ciclos dependen del flujo que entra a los tambores, el tamaño de los tambores, así como la capacidad de preparar el tambor para ser llenado de nueva cuenta. El tiempo aproximado del ciclo de operación es de 16 horas y el acortar este tiempo requiere de gran precisión en cada una de las etapas del proceso.

Estas etapas son:

- Precalentamiento del tambor

Se debe precalentar el tambor que está desconectado y frío con los vapores salientes del tambor conectado a la línea. Estos vapores que tienen una temperatura promedio de 780°F se condensan y retiran del tambor continuamente que se calienta hasta 650°F.

- Conexión a la línea

Después de ser calentado por algunas horas el tambor está listo para recibir la carga que es calentada en el horno. La mayor parte de los vapores entrantes se condensan en las paredes del tambor mientras que se deslizan formando una gran corriente de líquidos. Estos vapores calientan aun más el tambor, provocando así que se generen menos líquidos cada vez. Conforme se va llenando, el tambor alcanza temperaturas de coquización lo que provoca que el líquido comience a adquirir una consistencia viscosa, en el que además se forma un canal con ramificaciones.

- Alimentación de vapor

Antes de cerrar la válvula que alimenta al tambor e inmediatamente después de hacer el cambio de ingresar una corriente de vapor con el fin de que el líquido que se encuentra aun en el tambor no descienda por los canales formados durante la coquización. Prevenir esto ayuda a evitar que haya explosiones de vapor que se desbordan del domo cuando se introduce el agua de enfriamiento para poder realizar el corte de coque. El hacer fluir vapor desde el fondo del tambor también ayuda a arrastrar calor que coquiza el líquido que aun falta por convertir.

- Agua de enfriamiento:

Cuando entra el agua de enfriamiento al tambor se genera vapor lo que puede hacer que la temperatura se eleve momentáneamente, el flujo de agua que entre es crítico dado que de ser muy alto puede enfriar súbitamente las paredes de los canales externos endureciendo esta superficie., además se sabe que el coque tiene poca porosidad, lo que impediría que el agua fluya a través de éste y no enfría uniformemente los residuos sólidos.

3.2 Variables de Operación

Las principales variables que determinan el rendimiento y calidad de los productos son la temperatura, la presión y la recirculación.

Temperatura

La importancia de la temperatura en el proceso de la coquización retardada recae en el control de la materia combustible volátil en el coque. Por lo general, el coque es producido con un porcentaje de entre el 6 y el 8% de materia combustible volátil. Esto provoca que el coque se endurezca y si el nivel de purezas es aceptable obtener el coque de grado ánodo.

A condiciones constantes en el tambor de presión y recirculación, la producción de coque disminuye al incrementar la temperatura. Por otro lado, si la temperatura es muy baja, las reacciones de coquización no se generan y se termina con un coque resinoso o suave.

Cuando la temperatura es muy alta, el coque que se forma es muy duro y difícil de retirar del tambor. Además, mientras el horno suministra el calor necesario para mantener la continuidad de las reacciones endotérmicas, las temperaturas elevadas incrementan la posibilidad de coquización en los tubos y las líneas, por eso en la práctica, la temperatura exterior del horno así como la temperatura de vapor del tambor de coquización operan con un límite muy estrecho.

Presión

Cuando la presión aumenta a temperatura constante provoca que se retengan más hidrocarburos pesados en el tambor. Esto incrementa el rendimiento de formación de coque y ligeramente la producción de gas. Por esto, las coquizadoras retardadas están diseñadas para operar con la mínima presión posible para disminuir el coque y obtener mayores flujos de destilados.



Recirculación

El flujo de la recirculación tiene el mismo efecto general que la presión en la distribución de productos. Mientras aumenta la recirculación aumenta también la producción de gas mientras que los destilados disminuyen. Esta variable se usa principalmente para controlar el fin de la coquización del gasóleo. Las refinerías operan con una recirculación tan baja como la calidad del producto y la capacidad de la unidad lo permitan.

Tabla 3.1 Rendimiento de productos variando condiciones de proceso

Rendimiento	Temperatura externa		Presión en la Fraccionadora		Temp. Vapores Fraccionadora		CCR	
	+	-	+	-	+	-	+	-
Gas	+	-	+	-	-	+	+	-
Nafta	+	-	+	-	-	+	+	-
Coque	+	-	+	-	-	+	+	-
Gasóleo	-	+	-	+	+	-	-	+
Gasóleo EP	No afecta	No afecta	-	+	+	-	No afecta	No afecta
Metales en gasóleo	No afecta	No afecta	-	+	+	-	No afecta	No afecta
Metales en coque	No afecta	No afecta	+	-	-	+	No afecta	No afecta
Recirculación	No afecta	No afecta	+	-	-	+	No afecta	No afecta

3.3 Equipos a Destacar en el proceso

El Horno

El horno es parte fundamental del proceso de coquización retardada generalmente opera alrededor de los 930°F. El horno está diseñado para:

- Altas velocidades de flujo de masa que resultan en una máxima transferencia interna de calor
- Tiempo de residencia mínimo en el horno, en especial si se llega a operar arriba del umbral de la temperatura de desintegración (950°F)
- Un incremento constante en el gradiente de temperatura
- Inyección en múltiples sectores de vapor

Hoy en día los hornos normalmente tienen de 2 a 4 pasos. Los tubos están montados de manera horizontal en los lados del horno. Estos tubos tienen un diámetro interno de alrededor de 100 mm y de 6 a 12 mm de espesor y están hechos de una aleación con cromo por lo menos del 9%.

Dentro del horno hay quemadores de cerca 3 de MMBTU de capacidad distribuidos a lo largo de la pared de la sección de radiación opuesta a los tubos que son calentados verticalmente hacia arriba. Los quemadores de cada sección de radiación son controlados únicamente por la temperatura de los tubos en esa sección. El control del termopar para la sección de radiación debe estar tres o cuatro tubos atrás de la salida para evitar la formación de coque en el termopar. Los hornos altos muestran ventajas dado que los tubos en la parte superior son menos propensos a que la flama incida en ellos y se sobrecalienten tanto por radiación como por convección. Normalmente se utiliza solamente el

calor por radiación para la coquización retardada. La sección superior de convección del horno de coquización es aprovechada en algunas refinerías para calentar la alimentación a la fraccionadora, mientras que en otras como en la de Minatitlán se utiliza para la generación de vapor.

La inyección de vapor se hace con una velocidad de 1% en peso de la alimentación, lo que ayuda a disminuir el tiempo de residencia en el horno además de reducir la presión parcial en el tambor induciendo a un mayor acarreo de gasóleo del tambor. Dado que el calor específico del vapor es menor al del petróleo, su función no es calentar el tambor, sino mantener constante el flujo de la alimentación evitando así que se genere coque en los tubos del horno.

Uno de los problemas de que haya coque impregnado en los tubos es que se aísla el interior y se alcanzan temperaturas muy altas en el exterior. La decoquización en los tubos se hace por lo general en 18 meses o cuando se tienen temperaturas externas en el termopar de 1250°F.

Los métodos para decoquizar los tubos son:

1 Desprendimiento con vapor

Este método consiste en remplazar el flujo de petróleo por la de vapor calentando los tubos y enfriándolos para así desprender el coque, el cual se arrastra con el vapor hacia los tambores. La ventaja de este proceso es que no requiere apagar la planta. La desventaja es la regulación del vapor dado que si se desprende muy rápido el coque puede tapan la salida de los tubos, y si es el flujo de vapor es muy alto puede erosionar

el metal de los codos. Se sugiere operar este método en un horno mayor a 4 pasos, si se hace en uno con menos puede ocasionar problemas en la fraccionadora.

2 Decoquización con vapor-aire

El método usual para quitar el coque incrustado en los tubos consiste en desconectar el horno del proceso, después desprender con vapor y quemar el coque fuera de los tubos arrastrado por el sistema de vapor aire. Después de esto es necesario lavar los tubos con agua ya que permanecen algunas sales que coquizan rápidamente. Existe un nuevo método el cual consiste en desprender con vapor el coque de la tubería y utilizar agua a presión para empujar lingotes de espuma de estireno que retiran los residuos, este procedimiento no raya las paredes de los tubos si no que las pule.

Válvula entre tambores

La línea que sale del horno y conduce la alimentación a los tambores debe estar bien aislada para evitar la coquización y el tapado de la tubería, se sugiere también sea lo más corta y directa posible, evitando los cruces y vueltas porque éstas se tapan muy rápido aumentando la presión en el horno y generando una mayor incrustación en los tubos. Antes de los tambores el efluente del horno llega a una válvula de tres direcciones una para cada tambor y otra más que es una recirculación de la corriente calentada en el horno a la fraccionadora, esto se usa en el prendido y apagado de la planta.

Tambores

Los diámetros de los tambores varían de 4 a 9 metros, 25m de largo, 1.5m de diámetro en el punto ciego del domo y 2m en el fondo. Está construido con paredes de 25mm de acero al carbón y recubierto en el interior con 2.8mm de acero inoxidable para prevenir la corrosión por azufre. El exterior del tambor se encuentra aislado con 10 cm de fibra de vidrio cubierta con aluminio o acero inoxidable.

Sistema de corte hidráulico

En la parte superior de los tambores se instala una torre de perforación donde está el taladro movido por un cabestrante y cable. Este taladro tiene dos tipos de boquillas, las guías que están hacia adentro, y las de corte que miran hacia fuera.

El proceso de corte empieza taladrando un agujero guía de un metro de diámetro aproximadamente, éste debe cortarse del domo hacia el fondo del tambor lentamente y ejerciendo poco peso en la punta del taladro, ya que empujar de más puede hacer que la punta del taladro siga el túnel principal generado en la coquización y se atasque en el coque. Una vez hecho el agujero guía, se utilizan las boquillas de corte desde el fondo ampliando el agujero guía hasta 2 metros para evitar que se tape el tambor al momento de retirar el coque. La punta se jala hacia el domo donde empieza a cortar en espiral a unas 4 o 6 RPM. El tiempo normal para hacer el agujero guía es de 15 a 20 minutos mientras que el corte espiral toma cerca de 4 horas.

3.4 Sección de Recuperación de Vapor

Los vapores que salen de la torre fraccionadora son enviados a un tanque donde se separa cualquier líquido que pudiera acarrear, por lo regular no existe, pero es necesario dado que los vapores entraran a una sección de doble compresión. En la primera etapa el vapor es comprimido y separado en un tanque denominado como interetapas. El agua amarga de proveniente del absorbedor es inyectada al compresor para evitar la corrosión por inducción del cianuro a la descarga del equipo.

Los vapores del compresor interetapas son enviados a la segunda etapa de compresión. El líquido en el tanque es bombeado y mezclado con el gas que sale de la segunda etapa de compresión para entrar juntos a un enfriador de aire, esta corriente mezcla de líquido y vapor es recibida por un tanque separador en el cual, la corriente de hidrocarburos se envía a una columna absorbedora, mientras que el agua amarga es recirculada al condensador interetapas.

En la absorbedora se separan los hidrocarburos ligeros, $-C_3$, la corriente líquida del fondo de la columna es enviada a la debutanizadora. Los vapores en el domo son recirculados y mezclados con la corriente que sale de la sección de doble compresión. El vapor de la absorbedora es alimentado a contracorriente de un flujo de aceite esponja débil. Este aceite está compuesto de gasolina inestable de la fraccionadora y de naftas enfriadas del fondo de la debutanizadora, el resultado es a la salida de los fondos aceite esponja rico que regresa a la fraccionadora y por el domo se obtiene gas de coquización al que se le retira cualquier fracción líquida y es almacenado.

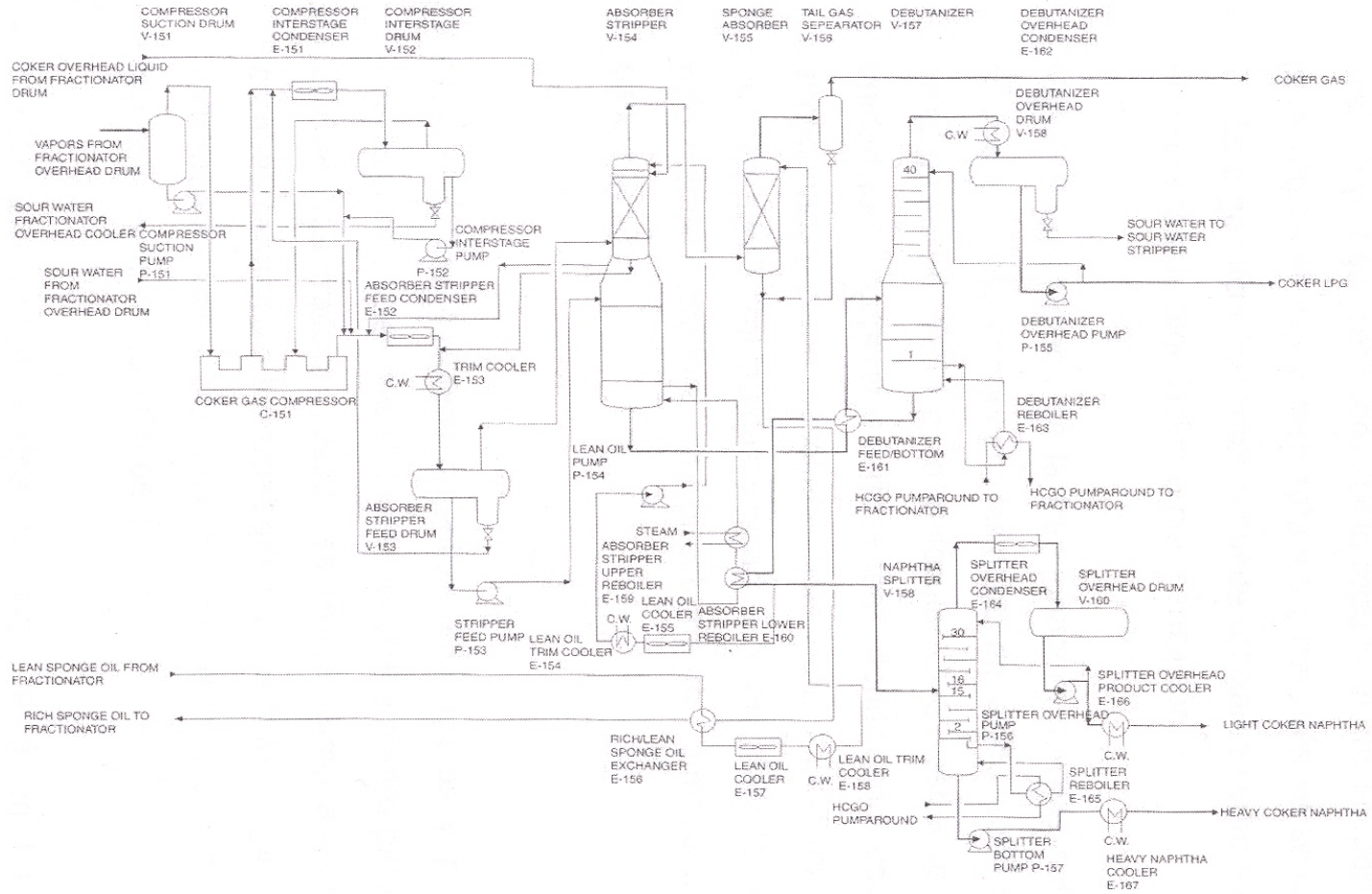


Fig. 3.1 Sección de recuperación de vapor para la unidad de coque retardado

En la debutanizadora se divide el líquido de la absorbidora en dos corrientes una que contiene C_3/C_4 y otra de naftas al fondo de la columna. El rehervidor de la debutanizadora opera con un intercambiador de calor cuya corriente caliente es el *pumparound* de gasóleo pesado.

3.5 Productos de la Coquización

Existen cuatro productos en el proceso de coquización retardada:

- Gas: El gas producido en la coquización es enviado a la sección recuperadora de vapor donde se producen el gas licuado a presión y el gas refinado. Por lo regular el gas licuado es tratado para retirar el H_2S y mercaptanos y después se separa en C_3 y C_4 . Este gas licuado también puede utilizarse como alimentación en procesos de alquilación o polimerización.
- Nafta: Cuando salen de la fraccionadora son las naftas ligeras son inestables, contienen residuos de ácido sulfhídrico entre otros gases de menor peso molecular C_1-C_4 , estas se envían a la unidad de recuperación de vapor donde son endulzadas y almacenadas como gasolina. Las naftas pesadas del coque pueden ser hidrotratadas y usadas como materia prima en el reformador catalítico o directamente almacenadas como gasolina.
- Gasóleos: Los gasóleos obtenidos son ligeros y pesados. Los ligeros pueden ser sometidos a hidrotratamiento para estabilizar el color. La fracción pesada es usada como alimentación de la

desintegración catalítico o hidrocreaqueo. Al usar así el gasóleo pesado incrementa considerablemente la refinación de gasolina, hidrosina y la producción de diesel.

- Coque: La calidad y tipo de coque está en función de la alimentación así como de las condiciones de operación.

3.6 Tipos de coque

Shot coque: La producción de shot coque en el proceso de coque retardado requiere grandes concentraciones de asfaltenos en la alimentación, además de turbulencia, velocidad y una alta temperatura de operación en el tambor. Si la alimentación también es rica en oxígeno es probable que se produzca shot coque. La producción empieza cuando pequeñas bolas de asfalto comienzan a coquizarse por el calor desprendido por la polimerización del asfalteno. Estas bolas van descendiendo por el tambor en pequeñas esferas de 2 a 5 mm.

Coque esponja: Producido con residuos de vacío con baja o moderado nivel de asfaltenos. Este tipo de coque puede ser utilizado como ánodos en la industria del aluminio después de un estricto estudio de propiedades o bien si no cumple con los requisitos se le utiliza como combustible sin tener que hacerle ningún tipo de tratamiento. Las principales condiciones que deben tomarse en cuenta son la temperatura y la presión. Mientras mayor sea el tiempo de residencia a una temperatura constante ayuda a disminuir la materia volátil lo que hace al coque apto para su uso como ánodo.

Coque Aguja: es el coque de mayor pureza y se debe utilizar una alimentación libre de asfaltenos. Se utiliza para la manufactura de

electrodos de grafito. La mayor parte del coque aguja es producido a partir de los decantados de la hidrosulfuradora. El principal requisito para ser aguja es que debe tener un coeficiente térmico de expansión de 2.0 o menor, un contenido menor al 6% peso de azufre, bajo nivel de cenizas entre otras características.

Tabla 3.2 Tipos de Coque y sus usos

Aplicación	Tipo	Estado	Uso Final
Fuente de carbón	Aguja	Calcinado	Electrodos Grafito sintético
	Esponja	Calcinado	Ánodos de Aluminio Pigmentos de TiO ₂
	Esponja	Verde	Hornos de Coque Fundiciones
	Esponja	Verde	Calefacción
Combustible	Esponja	Verde	Calentador Industrial
	Shot	Verde	Herramientas
	Fluidizado	Verde	Cogeneración
	Flexicoque	Verde	Cemento Cal

4 Reacciones Involucradas en el Proceso de Coquización Retardada

El proceso de coquización retardada involucra un enorme número de reacciones debido a la gran diversidad de moléculas que se encuentran presentes en la alimentación, ya sean los residuos de vacío o de la desintegración térmica. Algunos métodos de medición analítica como la resonancia magnética nuclear, han demostrado que pueden existir moléculas únicas en los residuos de vacío del orden de 10^5 a 10^6 . Para poder analizar y estudiar el comportamiento así como el rendimiento del proceso, se crearon modelos cinéticos con el enfoque basado en *lumps*. Estos *lumps* son grupos de componentes que pueden ser clasificados de acuerdo al punto de ebullición, la solubilidad o propiedades de absorción. (Radmanesh, 2007)

4.1 Formación de Coque

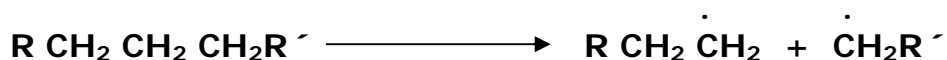
La coquización retardada continúa siendo uno de los procesos que se usa con mayor frecuencia para la generación de destilados, esto es consecuencia de que la temperatura de operación no sea tan alta, en comparación con la coquización fluidizada cuyas condiciones dan como resultado una mayor producción de gases disminuyendo la obtención de destilados.

La formación de coque en la coquización retardada está dada por una fase de separación denominada mesofase. Esta mesofase sólo puede comenzar una vez alcanzada una concentración crítica de asfáltenos, normalmente ésta se encuentra entre un 23 y 25% peso. Este inicio de la mesofase se piensa es provocado por una diferencia de solubilidad, es decir, las fracciones aromáticas pesadas y las polares se separan de la matriz parafínica. Además que los asfáltenos se hacen cada vez más polares conforme se generan los fragmentos parafínicos por división de grupos alquilo sustituyentes. Estas cadenas de asfáltenos se volverán eventualmente insolubles en el medio.

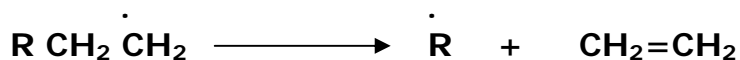
Durante la transición de alimentación a la mesofase se encontró que moléculas de menor peso molecular eran más reactivas que aquellas con un peso molecular superior a 1,000, prácticamente inertes. Según Greinke y Singer (1986, 1988) notaron que el paso determinante de las reacciones dentro de la mesofase era la formación de los radicales libres. Heck et al. (1992) llegó a la misma conclusión al comparar la efectividad de 3 donadores de hidrogeno en la coquización de crudo maya.

Las reacciones de radicales libres son por lo general extremadamente inestables y, por tanto, con gran poder reactivo por poseer un electrón desapareado. Una de las reacciones que caracterizan a estas especies químicas son las reacciones de desintegración térmica. Estas reacciones emplean calor para romper moléculas de un compuesto produciendo así compuestos más simples, a una temperatura de 850-900 °C.

El primer paso en la desintegración es la descomposición térmica de moléculas de hidrocarburos en 2 especies con radicales libres. Esto puede ser provocado por la partición homolítica del enlace carbono-carbono en cualquier posición a lo largo de la cadena.



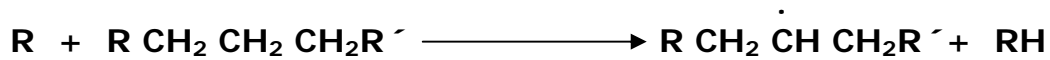
Los radicales pueden continuar craqueándose, produciendo olefinas y un nuevo radical libre. La desintegración, por lo regular, ocurre en un enlace beta al carbono que porta el electrón impar.



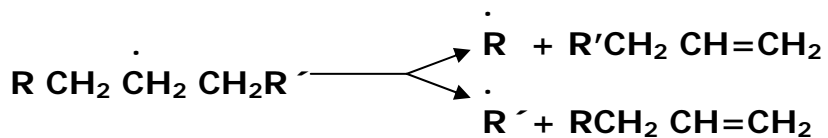
La división de más enlaces beta de los nuevos radicales R puede continuar creando moléculas de etileno hasta la finalización del radical.

Los radicales libres también pueden reaccionar con moléculas de hidrocarburos de la alimentación atrayendo átomos de hidrogeno. En este caso el radical atacante es finalizado, y se forma un nuevo radical. La abstracción del hidrógeno puede ocurrir en cualquier posición de la cadena.

No obstante, esta abstracción se da con mayor velocidad en una posición terciara que en una secundaria, que a su vez es más rápida que en la posición primaria.



El radical libre secundario puede craquearse para cualquier lado del carbono con el radical libre siguiendo la regla de división del enlace beta, produciendo una molécula con terminal olefínica.



Los radicales libres a diferencia de los carbocationes, no suelen isomerizarse por migración de metilos o de hidrógeno. A pesar de esto la transferencia de hidrógeno ocurre cuando un radical libre reacciona con otras cadenas de hidrocarburos.

Según la descripción elaborada por Wiehe (2000) existen dos mecanismos diferentes para la formación de coque. El primero de ellos es la formación de coque intrínseco el cual resulta de cadenas aromáticas largas en la alimentación, las cuales no se craquean y son demasiado largas como para evaporarlas. Las especies aromáticas con más de 5 anillos en su estructura tienen un punto de ebullición muy alto requiriendo de mucha energía para separar los enlaces. Es normal que el residuo pesado (+650) contenga un mayor numero de aromáticos por tanto se piensa que es la principal generadora de coque intrínseco.



El segundo mecanismo responsable de la generación de coque es la polimerización y recombinación de fracciones más ligeras para formar la otra clase de coque, coque extrínseco.

Estas reacciones de recombinación provocarán la formación de cadenas aromáticas largas mediante la consolidación de pequeños grupos aromáticos. La cantidad de coque extrínseco obtenida es directamente proporcional al tiempo de residencia de los productos craqueados en la fase líquida.

Según Radmanesh (2007) estas observaciones llevan a concluir que todas las reacciones de desintegración sean de primer orden mientras que las de polimerización o recombinación para el coque extrínseco sean de segundo orden.

5 Simulación de la Planta de Coque Retardado y Tratamiento de Gas y Naftas

Para poder efectuar la simulación, es necesario recabar la información básica de la planta, es decir, los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP) que permiten conocer las condiciones de operación de la planta (presión, temperatura, flujo másico, equipos que se deben utilizar, así como los platos de las torres, entre otros). Estos datos así como la secuencia del proceso se muestra de manera gráfica en el Anexo B.

Otro dato que es muy importante conocer es la composición y flujo de la alimentación, dado que de ésta depende toda la simulación. Para este caso, en el que se usó una reacción química, fue necesario determinar el modelo que se aplicaría para que funcionara de acuerdo el tipo de alimentación suministrada.

5.1 Alimentación

Al comenzar la simulación, lo primero que se hizo fue elegir los compuestos presentes en toda la planta de coquización retardada, cabe señalar que algunos de estos componentes, hidrocarburos con punto de ebullición mayor al del n-butano, se establecieron de una manera distinta a los anteriores, misma que se explicará más adelante.

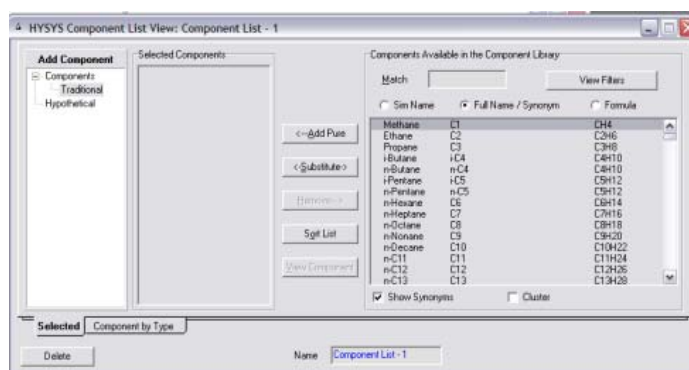


Fig. 5.1 Selección de componentes para la simulación

Después se hacer la elección de los paquetes de propiedades termodinámicas que pudieran operar con los compuestos que se tienen en la simulación, este paso es muy importante, dado que algunos de estos pueden converger la simulación pero ello no significa que los resultados obtenidos fueran correctos.

Una vez seleccionado el método y el modelo para el cálculo de propiedades termodinámicas, se introdujeron los datos correspondientes a los grupos señalados en las hojas de diseño, es decir, las naftas y los gasóleos ligeros y pesados. Estos, si bien no se describen en los datos de diseño como compuestos separados, se enuncian algunas de sus propiedades, tales como TBP, viscosidad y flujo de cada uno (ver Anexo A). El simulador cuenta con la opción de utilizar estas propiedades y así crear

compuestos hipotéticos, en este caso hidrocarburos, que se adaptan a las características de cada uno de los 3 cortes. Para hacerlo, se debe iniciar el ambiente de *Oil manager* para generar una caracterización, dando como mínimo 5 puntos de TBP; al hacer esto para cada grupo, se mezclan introduciendo el flujo en las unidades que correspondan.

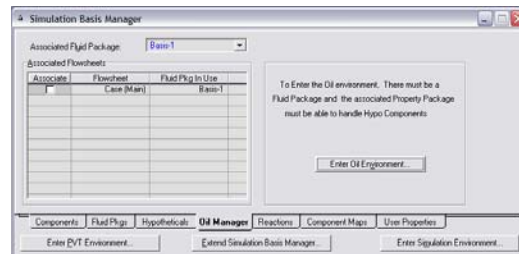


Fig. 5.2 Caracterización del crudo

Una vez hecho esto, se regresó al menú inicial donde se realizó la asociación correspondiente con la hoja de trabajo para, finalmente, entrar al ambiente de la simulación. Aquí apareció una corriente que está constituida por los compuestos definidos en las hojas de datos, en ésta hubo que adicionar la información de los hidrocarburos ligeros (metano a n-butano), el agua y el azufre, especificando los flujos de cada uno de éstos.

Esta planta es capaz de soportar 2000 barriles, además de la corriente ya definida, en la alimentación más, provenientes del *blowdown*. Para fines de la presente simulación, esta corriente tiene la misma composición que la antes mencionada, simplemente se requiere ajustar el flujo a la cantidad de barriles deseada. Esta corriente se envía a una tanque donde se separan y los componentes más pesados que, a su vez, son enviados a la torre fraccionadora, donde se mezclan con los residuos de vacío.

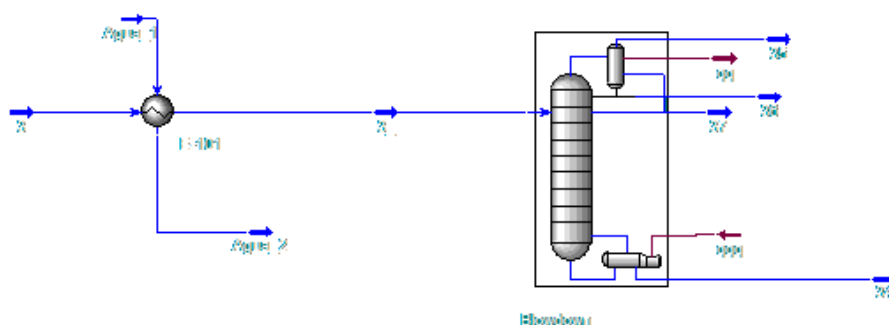


Fig. 5.3 Torre de Blowdown

5.2 Torre Fraccionadora

Una vez que se definieron ambas corrientes de entrada, se inició la simulación de uno de los equipos más importantes en el proceso de coquización retardada; es decir, la columna fraccionadora, donde se lleva a cabo la separación de los productos que se obtienen en los tambores de coquización, exceptuando el coque. Fue crucial la definición de las variables de la torre, de manera que se pudieran amortiguar algunas variantes en la alimentación, como cambio en la composición y temperatura.

Se consideró que las variables más importantes son las temperaturas en el domo y en los fondos, haciendo énfasis en esta última, dado que no puede sobrepasar la temperatura de inicio de la coquización, por ello se definieron el perfil de la torre, y fue con la variación de éstas que se pudieron apreciar los cambios en la obtención de los productos, en este caso gases: $-C_4$, naftas inestables, gasóleos ligeros y pesados.

Cabe señalar que adicionales a estas 4 salidas, existen 3 más cuyos flujos también cambian con la temperatura (la corriente en los fondos que

se envía a los tambores de coquización, el aceite esponja pobre y el *pumparound* de gasóleos pesados), los cuales se explicarán posteriormente.

5.3 Reacción de coquización

Una vez que hubo convergido la torre, la corriente con los fondos se envió a los tambores; previo calentamiento, utilizando una corriente de vapor para simular al horno (para el proceso de retardado), después por un intercambiador con el que se proporcionó calor sensible a través de la quema de un combustible y, finalmente, la caída de presión con una válvula.

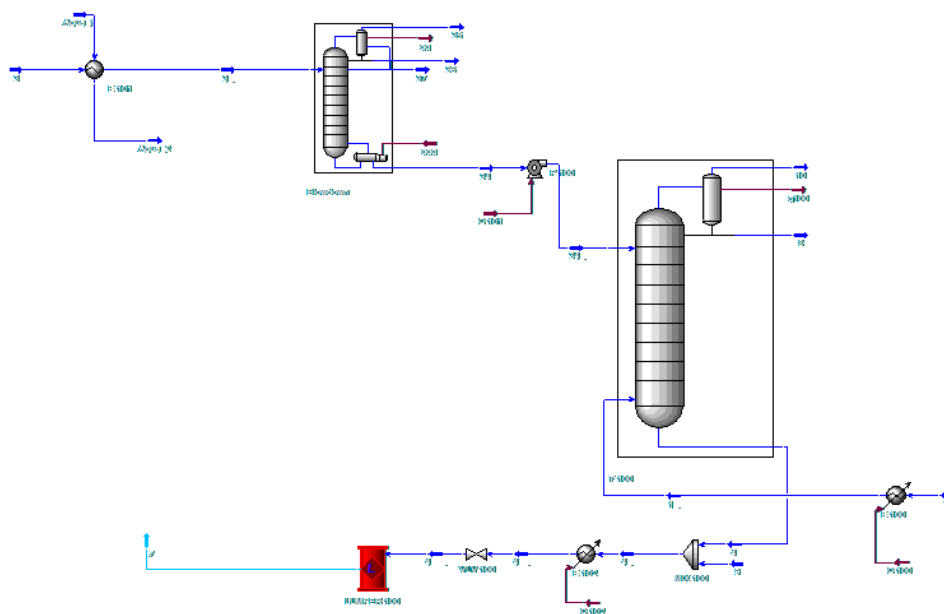


Fig. 5.4 Torre fraccionadora y equipo de Blowdown

Como se mencionó anteriormente, la coquización es un proceso en el que se lleva a cabo una gran cantidad de reacciones simultáneamente, con cientos de compuestos diferentes y, como también se explicó, hay modelos establecidos que pueden guiar el proceso y pueden ajustarse, dependiendo la alimentación que se le dé al sistema. Para poder estudiar el rendimiento dentro del reactor se optó por utilizar la cinética de Mazza-Cormack la cual

divide la gran cantidad de compuestos diferentes en la alimentación del reactor en 5 grupos los cuales interactúan en 7 reacciones (consecutivas y simultáneas).

Para crear esta división se utiliza la operación de *lumping* la cual consiste en agrupar compuestos por su punto de ebullición, y estos fueron catalogados siguiendo la clasificación en las hojas de diseño que señalan al grupo de gases C4-, Saturados (50°F -350°F), Aromáticos (350°F-650°F), Resinas(650°F-1050°F) y asfaltenos superiores a los 1050°F.

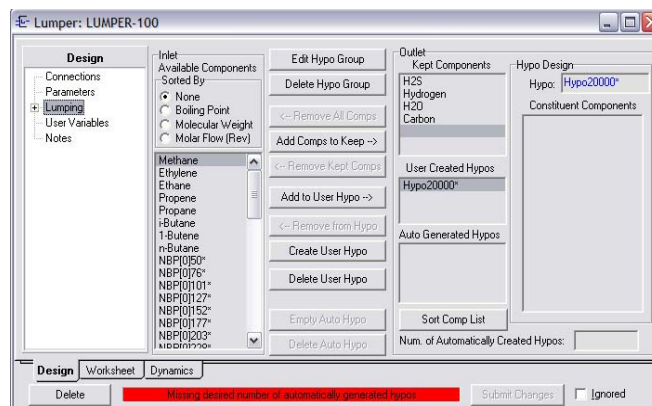
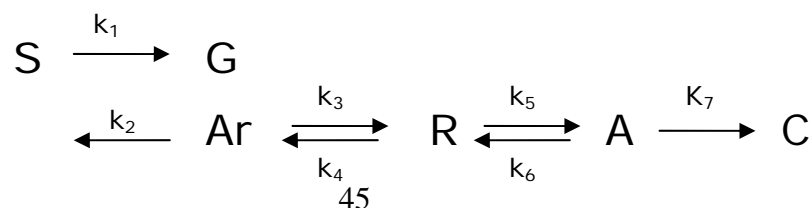


Fig. 5.5 Lumpeo de componentes para la reacción

Una vez que sea crearon los grupos usando como parámetro sus puntos de ebullición, se simuló la reacción en un PFR (reactor de flujo tapón). La intención de llevar a cabo la reacción con un modelo cinético es que puede a partir de éste para optimizarse el proceso. Las reacciones según se plantean para el modelo de Mazza es el siguiente

Gases: G, Saturados: S, Aromáticos: Ar, Resinas: R, Coque: C



Constante kgmol/m ³ h	A	EA	Orden
K ₁	4.22E6	1.12E5	2
K ₂	1.41E8	1.3E5	1
K ₃	8.25E10	1.46E5	2
K ₄	9.15E9	1.34E5	1
K ₅	5.4E9	1.34E5	2
K ₆	7.3E10	1.465E5	1
K ₇	5.4E9	1.34E5	2

Antes de definir las condiciones del reactor, fue necesario entrar al ambiente de reacciones donde se caracterizan una a una; para las reacciones cinéticas fue necesario definir el reactivo y el producto, calculando los coeficientes estequiométricos correspondientes, las unidades, el medio en el que se produce la reacción, las constantes de Arrhenius y la energía de activación. Una vez definidas las reacciones, se integraron a un set de reacciones, que a su vez se asoció al paquete de propiedades correcto, de salida del lump en este caso, toda vez que éste contiene los grupos a reaccionar.

La tabla 5.1 muestra los flujos de la alimentación por lump.

A la entrada del reactor				
	Flujo Másico	F. Vapor	F. Líquida	F. Sólida
H2O	10,982.00	10,978.46	3.54	0.00
H2S	45.84	45.82	0.02	0.00
Hidrogeno	0.23	0.23	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00
Gas (G)	155.74	155.69	0.06	0.00
Carbón (C)	319,773.99	0.00	319,773.99	0.00
50-350 (S)	2,242.71	2,239.29	3.42	0.00
350-650 (Ar)	136,078.64	134,844.42	1,234.21	0.00
650-1050 (R)	387,790.58	368,861.38	18,929.20	0.00
+1050 (A)	65,568.64	37,283.17	28,285.47	0.00
TOTAL	922,638.37	554,408.45	368,229.92	0.00

De regreso en la simulación, se agrega el set antes definido al reactor, del cual también debió definirse el tamaño y la caída de presión, al hacer esto, el reactor comienza a calcular los rendimientos de las reacciones. Una vez convergido, fue necesario desagrupar los compuestos creados para las reacciones, este procedimiento se hizo con un *delumper*.

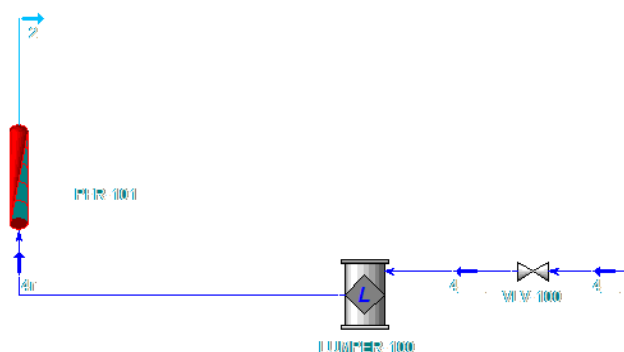


Fig. 5.6 Lumper y reactor PFR

La corriente resultante con los componentes separados entra a un tanque flash, el cual simula la separación del coque y los vapores en el tambor al finalizar el ciclo de coquización. La corriente de vapores se usa para crear una recirculación que entra a la torre fraccionadora.

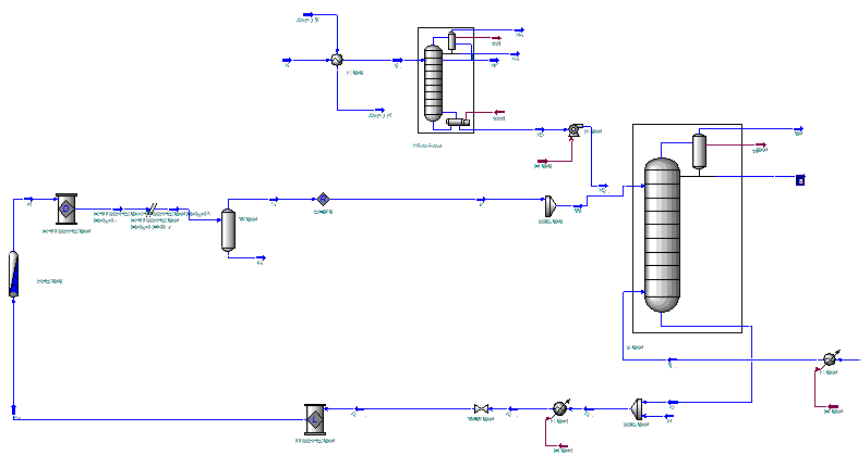


Fig. 5.7 Integración de reacción de torre fraccionadora

5.4 Agotadores

La obtención de gasóleos debe pasar por una torre auxiliar para llegar a la torre fraccionadora, éstas torres son conocidas como *strippers*. A éstos entra la corriente de gasóleos, ligeros y pesados, cada uno en una torre independiente, y una corriente de vapor que calienta y hace que el producto obtenido sea de mejor calidad.

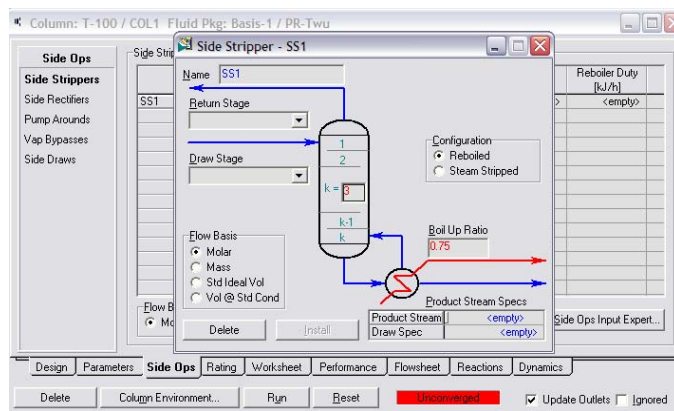


Fig. 5.8 Adición de strippers a la torre

Como se mencionó anteriormente, la torre fraccionadora tiene dos corrientes más de salida, las de aceite esponja pobre y el *pumparound*, respectivamente. Estas corrientes se conectaron a la planta de gas, continuación de la planta de coque retardado, aprovechando sus características de composición y energía calorífica, respectivamente, para regresar posteriormente a la fraccionadora. La corriente de *pumparound* se dividió para mezclarse con los vapores, y calentar equipos de la planta de gas.

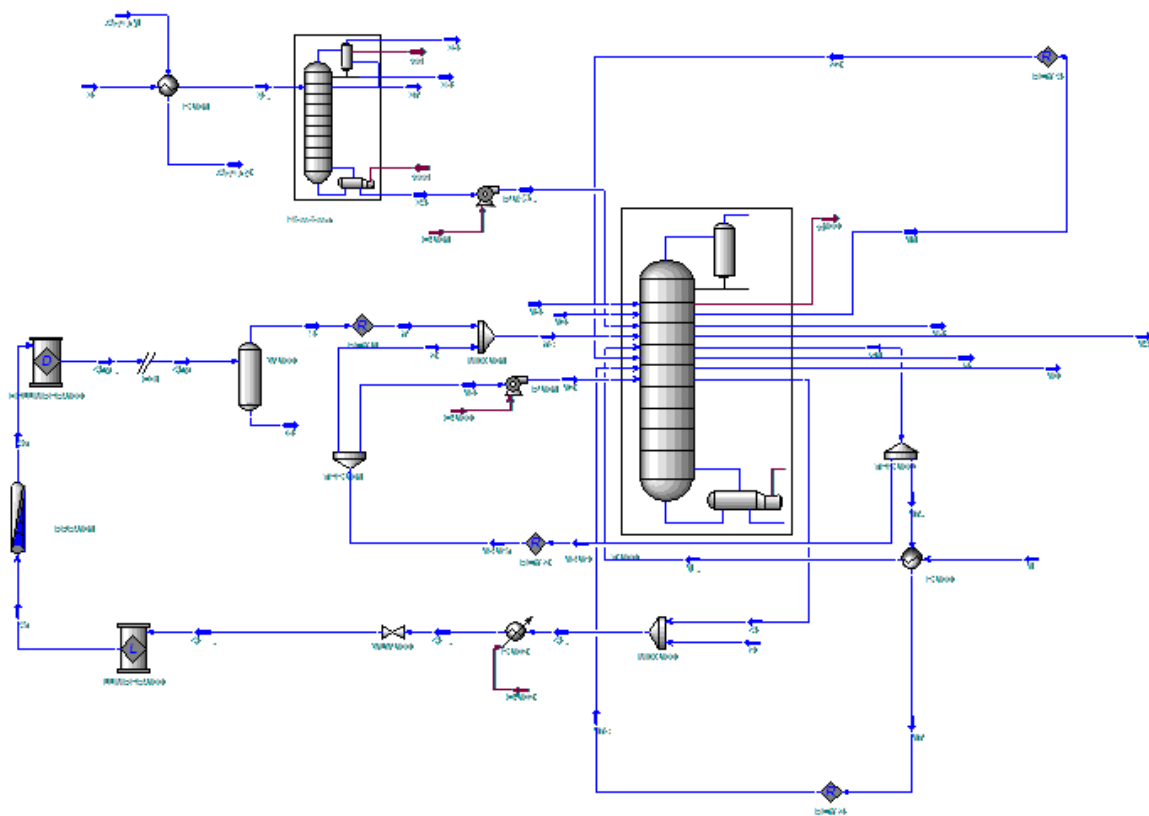


Fig. 5.9 Planta de coquización retardada

5.5 Planta de gas

La planta de gas se compone básicamente de equipos en los cuales los productos de la fraccionadora, naftas inestables y gas, se procesaron para obtener naftas estables, butano y gas ácido.

La corriente de vapores que salió de la fraccionadora entró a un sistema de compresión, para después ser dividida en un tanque; la corriente en fase gaseosa corresponde a un gas ácido, mientras que la líquida contiene propano y butano. Ambas ingresaron a una torre depropanizadora, constituida por diferentes platos, cuyo rehervidor fue calentado por la corriente del *pumparound*. La corriente del domo ingresó a una torre donde se mezcló con el aceite esponja pobre para,

posteriormente, usar dietanolamina y separar el ácido sulfhídrico del gas en otra torre empacada.

Asimismo, los fondos de la depropanizadora fueron enviados a la debutanizadora, que también se calienta con el *pumparound*, donde se separó el butano de las naftas. Las naftas obtenidas son el producto final, mientras que el butano aún debe pasar por un proceso de absorción de ácido.

6

Análisis de Resultados

En este capítulo se muestra un análisis de las corrientes y equipos que forman parte del proceso de coquización retardada; separando cada una de las secciones y haciendo una comparación entre los resultados obtenidos en el simulador HYSYS y las hojas de diseño para la refinería de Minatitlán. También se incluyen tablas que muestran a detalle la composición de las corrientes más importantes dentro del proceso.

Fraccionadora

La sección de la fraccionadora es la primera del proceso, esta columna se encarga de separar todos los productos intermediarios como los gases y naftas inestables que deben ser posteriormente procesados para poder ser almacenados y los productos que son los gasóleos, estos se pueden almacenar tal y como salen de los strippers tablas 6.2 y 6.3.

Estos son los productos más importantes que se obtienen de la fraccionadora al ser mejores combustibles que el mismo coque; por lo cual fueron los datos que se especificaron al perfilar la torre.

La alimentación (1) que es el residuo proveniente del proceso de la destilación de vacío, entra al fondo de la fraccionadora. Esta corriente contiene una alta cantidad de gases los cuales salen en su mayoría por la corriente 10 la cual representa los componentes C1-C4 que serán enviados a procesar para la obtención de gas ácido, gas butano y gas seco. La diferencia entre ambas corrientes del 8% es aceptable.

Por otro lado las naftas en la simulación tienen un aumento de cerca del 30% debido en parte a lo convertido en la reacción dentro de los tambores esta diferencia se ve disminuida en la obtención final dado que el exceso entra en una recirculación. Por último, la diferencia más significativa se refleja en la corriente 11 y 12, el aceite esponja, el cual es un ajuste en el cálculo de convergencia de HYSYS para la formación de gasoleo pesado (GOP) dentro del tambor.

Fig 6.1 Fraccionadora

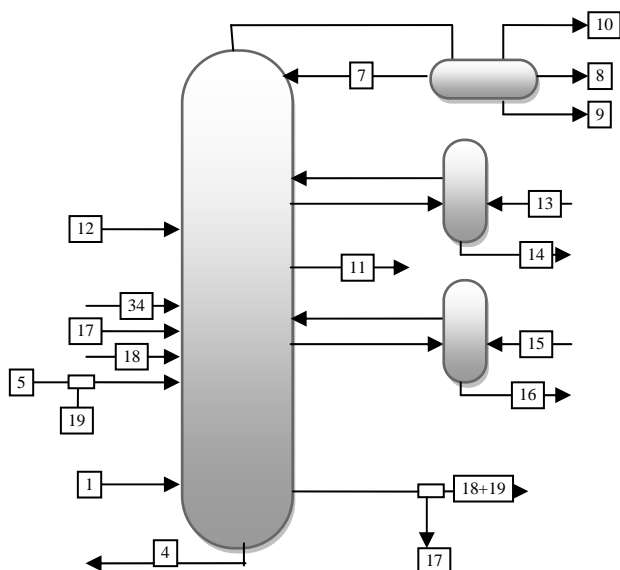


Tabla 6.1 Composiciones de entradas y salidas de la fraccionadora

Corriente	1			4		
	Residuo de vacío			Carga a horno		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	550	570	3.51%	604	555	8.83%
Presión (psig)	140	140	0.00%	10	10	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	869,929	869,929	0.00%	911,656	911,656	0.00%

Corriente	5			7		
	domo del tambor			Reflujo fraccionadora		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	825	895.8	7.90%	120	120	0.00%
Presión (psig)	15	16.94	11.45%	2	2	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	619,257	601,000	2.95%	309,112	400,100	29.44%

Corriente	8			9		
	Nafta inest.			Agua acida en domo		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	120	0.00%	120	120	0.00%
Presión (psig)	2	2	0.00%	100	100	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	33,564	43,060	28.29%	26,158	5,649	78.40%

Corriente	10			11		
Descripción	Vapores			Aceite esp. Pobre		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	120	0.00%	406	4.32E+02	5.95%
Presión (psig)	2	2	0.00%	7.85	7.85E+00	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	156,226	170,000	8.82%	251,170	790,000	214.53%

Corriente	12			13		
Descripción	Aceite esp. Rico			Vapor p/GOL		
	Diseño	HYSYS	error			
Temp. (°F)	286	283	1.06%	650	650	0.00%
Presión (psig)	7.31	7.31	0.00%	8.42	8.42	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	280,396	829,200	195.72%	5,440	5,440	0.00%

Corriente	14			15		
Descripción	GOL			Vapor p/ GOP		
	Diseño	HYSYS	error			
Temp. (°F)	391	419	6.68%	650	650	0.00%
Presión (psig)	8.42	7.855	7.19%	9.77	9.77	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	198,268	198,268	0.00%	5,150	5,150	0.00%

Corriente	16			17		
Descripción	GOP			Recirculación de GOP		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	623	571.6	8.99%	465	414	12.32%
Presión (psig)	9.77	9.09	7.48%	8.93	9.097	1.84%
Flujo Másico (lb/hr)	210,328	207,300	1.44%	970,190	970,190	0.00%

Corriente	18			19		
Descripción	Aceite de lavado			Enfriador		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	637	604	5.46%	637	604	5.46%
Presión (psig)	9.2	9.097	1.13%	9.2	9.097	1.13%
Flujo Másico (lb/hr)	37,754	75,530	100.06%	65,500	134,300	105.04%

Tablas 6.2 Composición de los gasóleos ligeros

LCGO	F. Másico (lb/h)	F. Vol. (BSPD)
H2O	56.27	3.86
H2S	0.00	0.00
Hidrogeno	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00
Metano	0.00	0.00
Etileno	0.00	0.00
Etano	0.00	0.00
Propeno	0.00	0.00
Propano	0.00	0.00
i-Butano	0.00	0.00
Carbón	0.00	0.00
n-Butano	0.01	0.00
1-Buteno	0.01	0.00
Nafta	2,381.57	174.76
GOL	195,819.86	12,902.67
GOP	10.25	0.64
DEAmina	0.00	0.00
TOTAL	198,267.99	13,081.94

Tabla 6.3 Composición de gasóleos pesados

HCGO	F. Másico (lb/h)	F. Vol. (BSPD)
H2O	42.56	2.92
H2S	0.00	0.00
Hidrogeno	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00
Metano	0.00	0.00
Etileno	0.00	0.00
Etano	0.00	0.00
Propeno	0.00	0.00
Propano	0.00	0.00
i-Butano	0.00	0.00
Carbón	0.00	0.00
n-Butano	0.00	0.00
1-Buteno	0.00	0.00
Nafta	8.17	0.60
GOL	27,260.00	1,752.72
GOP	179,989.23	11,312.76
DEAmina	0.00	0.00
TOTAL	207,299.96	13,069.00

Fig 6.2 Sección del Reactor

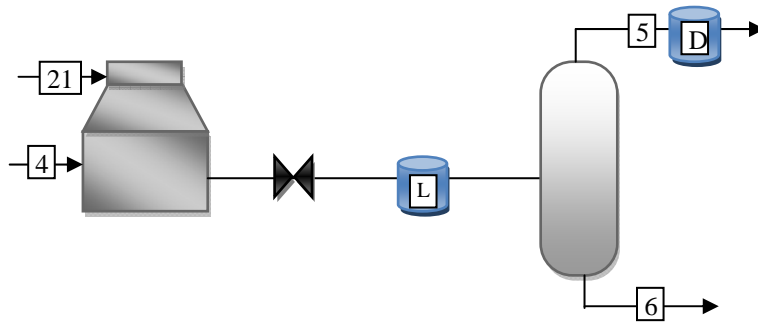


Tabla 6.4 Composición de alimentación al reactor

Corriente	4			5		
	Carga a horno			domo del tambor		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	604	555	8.83%	825	895.8	7.90%
Presión (psig)	10	10	0.00%	15	16.94	11.45%
Flujo Másico (lb/hr)	911,656	911,656	0.00%	619,257	601,000	2.95%

Corriente	6			21		
	Coque			Inyección de vapor		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)				825	850	2.94%
Presión (psig)				15	15	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	308,783	321,900	4.25%	10,984	10,984	0.00%

La sección del reactor resulta ser la parte central y de mayor relevancia en este trabajo, dado que de este depende la conversión de los componentes más pesados que entran a la planta de coquización retardada.

A la salida del fondo de la fraccionadora la corriente 4 contiene en su mayoría compuestos pesados como se muestra en la tabla 6.5. En ésta se aprecia que solo hay trazas de gases dado que estos salen de la fraccionadora por el domo.

Tabla 6.5 Composición corriente 4 lumpeada

Componente	Flujo Másico(lb/hr)
H2O	10982.00
H2S	45.84
Hidrogeno	0.23
CO2	0.00
Gas*	155.74
Carbón	319,773.99
50-350*	2,242.71
350-650*	13,6078.64
650-1050*	387,790.58
+1050*	65,568.64

Esta carga entra al horno a una temperatura de 555°F según la simulación lo cual tiene una diferencia del 8.83% a lo conseguido en las hojas de diseño, esta pequeña diferencia no es significativa en especial tomando en cuenta que lo que se busca es que la temperatura al salir de la fraccionadora no exceda los 632°F ya que a ésta comienzan las reacciones de coquización que se incrustan en las tuberías haciendo ineficiente el proceso hasta detenerlo.

Por otra parte el flujo es el adecuado, ya que fue una de las condiciones establecidas al momento de perfilar la torre. Una vez que esta corriente llega al horno se le hace pasar un flujo de vapor el cual, aumenta la velocidad de la corriente de componentes pesados de petróleo con el fin de calentarlo hasta los 895°F suficiente para iniciar y mantener todas las reacciones de coquización en los tambores pero evitando que este proceso fije el coque en los tubos del horno.

En la simulación el reactor utilizado fue un PFR, en el cual se consideran medidas estándar de los tambores, de 25m de largo por 9 de diámetro estableciendo un paso de 2 tubos para simular un ciclo completo (llenado de uno mientras se limpia el otro y viceversa). Los resultados a la salida del reactor muestran la composición en la tabla 6.6.

Tabla 6.6 Composición de la corriente a la salida del horno

Componente	Flujo Másico (lb/hr)
H2O	10,982.00
H2S	45.84
Hidrógeno	0.23
CO2	0.00
Gas*	156.46
Carbón	319,773.99
50-350*	11,604.30
350-650*	343,012.56
650-1050*	202,586.45
+1050*	34,651.73

Como se puede apreciar en la tabla 6.6 a mayor parte de los productos obtenidos fueron de gasóleos ligeros y pesados. Estos componentes lumpeados deben pasar por un proceso inverso en el cual se dividan, delumpeo, y poder entrar así ala fraccionadora. Por otra parte, para simular el efecto de extracción del coque, dado que es una simulación en estado estacionaria, se utiliza un tanque de separación con el cual se obtiene por el fondo el coque (residuo solido) y por el domo los vapores que serán separados en la torre fraccionadora.

Fig 6.3 Sección Aprovechamiento de Calor del GOP

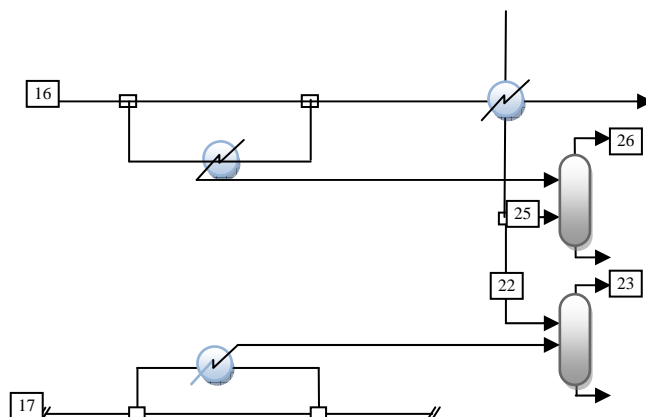


Tabla 6.7 Composición de la sección de aprovechamiento de energía

Corriente	16			17		
	GOP			Recirculación de GOP		
	Diseño	HYSYS	Diseño	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	623	571.6	8.25%	465	414	10.96%
Presión (psig)	9.77	9.09	6.96%	8.93	9.097	1.87%
Flujo Másico (lb/hr)	210,328	207,300	1.43%	970,190	970,190	0.00%

Corriente	22			23		
	Agua para caldera			Vapor de media		
	Diseño	HYSYS	HYSYS	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	415	392	5.54%	425	409	3.76%
Presión (psig)	325	255	0.00%	310	310	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	40,127	40,127	0.00%	38,121	40,127	5.27%

Corriente	25			26		
	Agua para caldera			Vapor de media		
	Diseño	Diseño	Diseño	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	415	392	5.5422%	425	408	4.00%
Presión (psig)	325	325	0.00%	310	310	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	28,936	29,840	3.1241%	27,489	5,299	80.72%

Con el fin de aprovechar la energía de al corriente de salida del GOP tanto en la recirculación como en la salida de producto a almacenar se calienta una corriente de agua fría la cual genera vapor de media. Dado que la temperatura en la extracción en producto final de GOP (16) es menor a la

reportada en las hojas de diseño éste no alcanza para evaporar la misma cantidad de agua.

Fig 6. 4 Sección del Doble Compresión

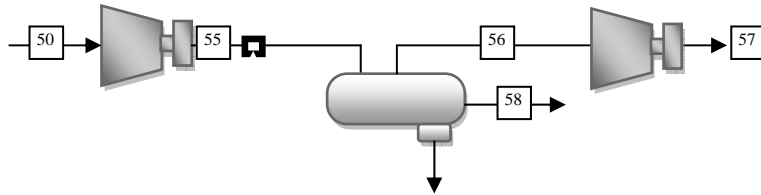


Tabla 6.8 Composición de la sección de doble compresión

Corriente	50			55		
Descripción	Succión 1° etapa			Descarga 1° etapa		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	120	0.00%	299	264	13.26%
Presión (psig)	1	1	0.00%	45.1	45.1	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	156,226	170,000	8.10%	156,226	170,000	8.10%

Corriente	56			57		
Descripción	Vapor de tambor interetapas			Descarga 2° etapa		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	120	0.00%	296	271	8.45%
Presión (psig)	35.1	34.95	0.43%	175	163.7	6.46%
Flujo Másico (lb/hr)	127,165	140,600	10.57%	127,165	140,600	10.57%

Corriente	58		
Descripción	Líquido de tambor interetapas		
	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	120	0.00%
Presión (psig)	35.1	34.95	0.43%
Flujo Másico (lb/hr)	23,465	25,420	8.33%

La importancia de la etapa de doble compresión radica en poder separar de los gases ligeros de las naftas que pudieron ser arrastradas en el condensador de la fraccionadora. El método por el cual se retira este exceso de naftas es licuándolas. La diferencia de flujo que se tiene en la corriente 50 (continuación de la corriente 10) es un 8% mayor a la reportada en el

diseño original, pese a que la composición es la misma, esta diferencia se ve de igual manera en los flujos de las corrientes y son equivalentes ya que la corriente 56, los vapores de la primera compresión, en ambos casos tanto para el diseño como en HYSYS es el 85% de la corriente 50, por lo que se podría decir que la diferencia no es significativa.

Fig 6.5 Sección de la Depropanizadora

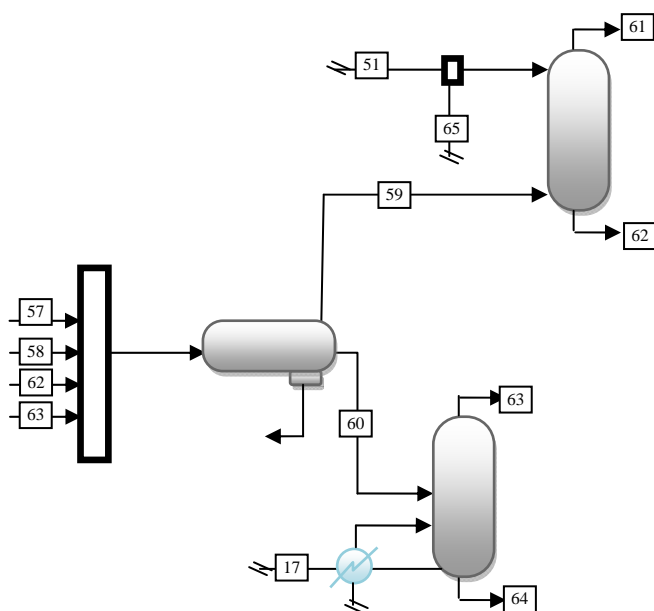


Tabla 6.9 Sección de la Depropanizadora

Corriente	17			51		
Descripción	Recirculación de GOP			Naftas inestables		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	564	506	10.97%	120	120	0.00%
Presión (psig)	8.93	9.097	1.87%	2	2	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	970,190	970,190	0.00%	33,564	43,060	28.29%

Corriente	57			58		
Descripción	Descarga 2° etapa			Líquido de tambor interetapas		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	296	271	8.45%	120	120	0.00%
Presión (psig)	175	163.7	6.46%	35.1	34.95	0.43%
Flujo Másico (lb/hr)	127,165	140,600	10.57%	23,465	25,420	8.33%

Corriente	59			60		
Descripción	Alim. Vapor a la abs/depropana			Alim. Liq. a la abs/depropana		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	120	149	19.46%	120	140	14.28%
Presión (psig)	157	157	0.00%	157	157	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	116,276	135,100	13.93%	231,333	237,300	2.51%

Corriente	61			62		
Descripción	Domo absorbidora			Fondos Absorbidora		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	143	160	11.89%	132	153	15.91%
Presión (psig)	150	150	0.00%	155	155	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	97,441	115,100	18.12%	163,034	173,700	6.54%

Corriente	63			64		
Descripción	Domo depropanizadora			Fondo depropanizadora		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	155	193	24.52%	353	357	1.13%
Presión (psig)	165	165	0.00%	170	170	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	35,534	35,534	0.00%	195,799	201,800	3.06%

Corriente	65		
Descripción	Aceite pobre		
	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	110	120	8.33%
Presión (psig)	210	210	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	110,635	110,635	0.00%

Esta sección cuenta con una depropanizadora y una absorbidora. Las alimentaciones de esta sección están dadas por las corrientes 57, 58, 62 y 63, estas últimas dos son recirculaciones del fondo de la absorbidora para recuperar naftas y del domo de la depropanizadora para recuperar gases ligeros respectivamente. Estas corrientes mezcladas entran a un tanque de separación de 3 fases. La corriente 59 corresponde a la fracción de vapor, la cual es enviada al fondo de la absorbidora mientras que por la parte

superior de la misma entrará la corriente 51 de naftas provenientes del condensador de la fraccionadora. La diferencia de flujo de la corriente 59 se debe a las corrientes 57 y 58 que mostraron un incremento que se explica en la sección de doble compresión. La composición de la corriente en fase vapor se muestra en la tabla 6.10. En ésta se puede observar la comparación a la entrada y la salida de la tanto en el domo como en el fondo. Se aprecia que la corriente 51 funciona como un primer filtro que absorbe ácido sulfhídrico y gas que en su mayoría es C_3 y C_4 .

La corriente 61 se envía a la sección de recuperación de gas seco y ácido.

Tabla 6.10 Composición de corrientes a la entrada y salida de la absorbidora

F. Másico (lb/h)	59	61	51	65	62
H ₂ O	1,376.90	1,314.02	8.16	0.00	71.03
H ₂ S	23,027.35	20,402.93	54.09	0.00	2678.50
Hidrogeno	480.55	479.11	0.02	0.00	1.46
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁ -C ₄	88,816.48	70,184.93	403.19	74.37	19,109.12
Nafta	21,426.91	22,701.57	40,405.38	107,612.39	146,743.12
GOL	18.83	38.17	2,190.37	2,948.25	5,119.28
GOP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DEAmina	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	135,147.03	115,120.74	43,061.21	110,635.00	173,722.50

La corriente 60 que es la fracción líquida fluye a la despropanizadora obteniendo por los domos la corriente 63 y 64 las cuales no representan diferencia significativa en la comparación con las hojas de datos. La corriente 64 que tiene los residuos pesados se envía a la sección de la debutanizadora mientras que la 63 es recirculada con el fin de recuperar los gases C_1 - C_3 .

Fig 6.6 Sección de Recuperación de Gas Seco

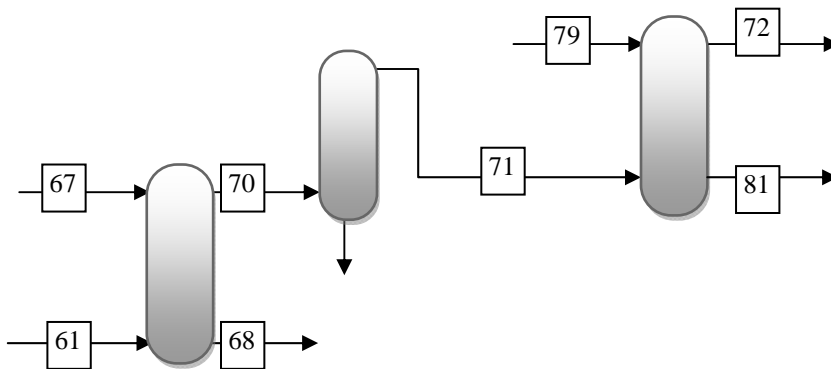


Tabla 6.11 Composición de Sección de Recuperación de Gas Seco

Corriente	61			67		
Descripción	Domo absorbidora			Aceite Esp. pobre		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	143	160	11.89%	100	212	112.00%
Presión (psig)	150	150	0.00%	140	144	2.86%
Flujo Másico (lb/hr)	97,441	115,100	18.12%	251,170	790,000	214.53%

Corriente	68			70		
Descripción	Aceite Esp. rico			Gas amargo		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	139	218	56.83%	114	217	90.35%
Presión (psig)	145	145	0.00%	140	140	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	280,415	833,100	197.10%	68,073	74,110	8.87%

Corriente	71			72		
Descripción	Gas amargo			Gas de coque		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	114	217	90.35%	130	101	22.31%
Presión (psig)	140	140	0.00%	100	100	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	68,073	74,110	8.87%	51,217	56,096	10.56%

Corriente	79			81		
Descripción	Amina pobre			Amina rica		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	130	130	0.00%	148	106	28.38%
Presión (psig)	130	130	0.00%	135	135	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	700,000	700,000	0.00%	716,856	716,974	0.01%

La corriente 61, efluente de la absorbedora, entra al fondo de otra torre absorbedora en la cual la corriente que cae desde el domo es la 67, el aceite esponja pobre. La función principal de este aceite es retirar de la corriente en fase gaseosa los componentes más pesados como las naftas y el gasóleo que pudiera aun tener como se muestra en la tabla 6.12. Además de que arrastra gases C_1-C_4 , esta corriente regresa a la torre fraccionadora para así recircular el gas que absorbió en el proceso para retirar las naftas.

Tabla 6.12 Composición de corrientes a la entrada y salida de la absorbedora de aceite esponja

F. Másico (lb/h)	67	68	61	70
H ₂ O	31.58	122.15	1,314.02	1,223.46
H ₂ S	67.16	4075.60	20,402.93	16,394.49
Hidrogeno	0.22	3.34	479.11	476.00
CO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁ -C ₄	255.17	16,078.22	70,184.93	54,361.88
Nafta	14,248.66	36,378.88	22,701.57	571.35
GOL	775,393.88	774,352.45	38.17	1,079.60
GOP	0.13	0.13	0.00	0.00
DEAmina	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	789,996.81	831,010.77	115,120.74	74,106.78

Por su parte la corriente 70 ahora libre de nafta y gasóleo se dirige al fondo de la regeneradora de aminas en la que se retirará el ácido sulfhídrico en exceso utilizando dietanolamina. La diferencia en el flujo de las corrientes 72 se debe al flujo que se obtiene de los vapores del condensador de la fraccionadora mientras que la corriente 81 arrastra en términos prácticos todo el ácido sulfhídrico. En la tabla 6.12 se muestra la composición a la salida de la planta de tratamiento del gas seco.

Tabla 6.13 Composición a la salida del gas seco

72	F. Másico (lb/h)	F. Vol. (BSPD)
H2O	765.55	52.52
H2S	3.10	0.26
Hidrogeno	475.05	465.62
CO2	0.82	0.07
Metano	15,382.71	3518.10
Etileno	2,132.72	381.06
Etano	14,676.99	2825.48
Propeno	4,909.41	645.28
Propano	12,563.13	1697.79
i-Butano	1,312.33	159.901
Carbón	0	0
n-Butano	1266.02	148.64
1-Buteno	1,953.78	225.30
Nafta	571.34	44.87
GOL	1,079.59	74.12
GOP	0	0
DEAmina	4.07	0.26
TOTAL	57,096.63	10,239.29

Fig 6.7 Sección de recuperación de Gas Acido y C₄

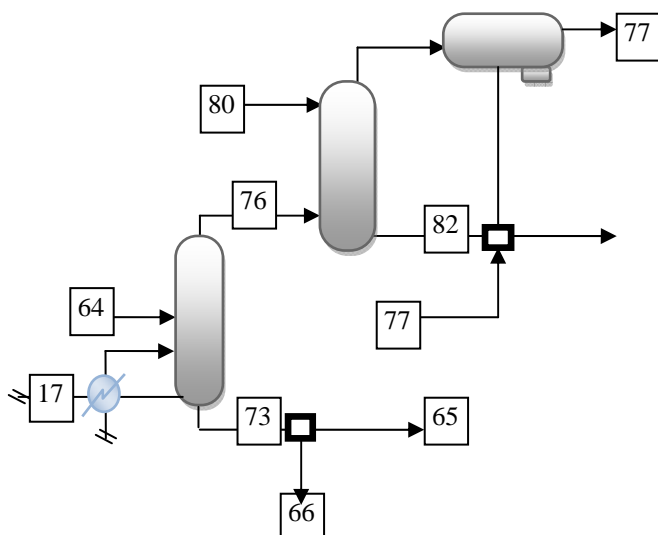


Tabla 6.14 Sección de recuperación de Gas Acido y C₄

Corriente	17			64		
Descripción	Recirculación de GOP			Fondos Depropanizadora		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	564	507	10.97%	353	357	1.13%
Presión (psig)	8.93	9.097	1.87%	170	170	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	970,190	970,190	0.00%	195,799	201,800	3.06%

Corriente	65			66		
Descripción	Aceite pobre			Nafta estabilizada		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	110	120	9.09%	110	120	9.09%
Presión (psig)	210	210	0.00%	100	100	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	110,635	110,600	0.03%	74,379	83,520	12.29%

Corriente	73			75		
Descripción	Fondos debutanizadora			Recirculación debutanizadora		
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	359	351	2.23%	148	155	4.73%
Presión (psig)	125	125	0.00%	110	110	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	185,017	194,200	4.96%	110,320	110,320	0.00%

Corriente	76			77		
Descripción						
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	148	158	6.76%	100	100	0.00%
Presión (psig)	110	110	0.00%	215	215	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	10,788	7,624	29.33%	10,387	7,704	25.83%

Corriente	80			81		
Descripción						
	Diseño	HYSYS	error	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	130	130	0.00%	148	106	28.38%
Presión (psig)	223	223	0.00%	135	135	0.00%
Flujo Másico (lb/hr)	40,000	40,000	0.00%	716,856	707,200	1.35%

Corriente	82		
Descripción			
	Diseño	HYSYS	error
Temp. (°F)	144	144	0.00%
Presión (psig)	250	235	6.00%
Flujo Másico (lb/hr)	40,824	39,920	2.21%

La última sección consta de una columna debutanizadora a la cual entra la corriente 64 que contiene principalmente C4 y naftas. Como su nombre lo indica por el domo de esta fraccionadora se obtienen los butanos la diferencia obtenida en esta corriente y las hojas de diseño se debe a la alta temperatura que existe en la corriente 63 la cual arrastra parte de los compuestos C4 a la recirculación que entra a la depropanizadora.

Por su parte la obtención de naftas esta en el nivel esperado tanto en la obtención de producto final, el cual se especifica como la recirculación con apenas una diferencia del 12%. La composición final de las naftas estables se muestra en la tabla 6.15.



Tabla 6.15 Composición de naftas estabilizadas

66	F. Másico (lb/h)	F. Vol. (BSPD)
H2O	0.00	0.00
H2S	0.00	0.00
Hidrogeno	0.00	0.00
CO2	0.00	0.00
Metano	0.00	0.00
Etileno	0.00	0.00
Etano	0.00	0.00
Propeno	0.00	0.00
Propano	0.00	0.00
i-Butano	0.06	0.01
Carbón	0.00	0.00
n-Butano	48.51	5.70
1-Buteno	7.56	0.87
Nafta	81,233.37	6,278.98
GOL	2,225.54	157.21
GOP	0.00	0.00
DEAmina	0.00	0.00
TOTAL	83,515.05	6,442.76

Tabla 6.16. Composición de Gas C4

77	F. Másico (lb/h)	F. Vol. (BSPD)
H2O	20.53	1.41
H2S	0.073	0.00
Hidrogeno	0.00	0.00
CO2	0.016	0.00
Metano	0.00	0.00
Etileno	0.00	0.00
Etano	0.00	0.00
Propeno	0.00	0.00
Propano	0.00	0.00
i-Butano	180.15	21.95
Carbón	0.00	0.00
n-Butano	4,046.94	475.13
1-Buteno	2,739.01	315.86
Nafta	658.26	55.95
GOL	0.00	0.00
GOP	0.00	0.00
DEAmina	0.89	0.06
TOTAL	7,645.87	875.63

Una vez analizados los resultados obtenidos en la planta es necesario ver que tan rentable es esta planta es decir la cantidad de energía que se puede generar a través de los productos en las corrientes finales. La manera de hacer esto es calcular la expansión total de la planta, es decir, basándose en la cantidad de barriles que entraron a la planta cuantos barriles se obtuvieron. Como las corrientes gaseosas ni la de coque puede cuantificarse de esta manera, se establece el equivalente de poder calorífico llamado FOE (fuel oil equivalent) el cual es igual a 6.05×10^6 BTU, así pues se obtienen los resultados reflejados en las tablas 6.17 y 6.18.

Como se puede observar comparando ambas tablas es que el rendimiento para los gasóleos así como para las naftas y el coque son muy similares mientras que para el gas seco y el ácido la diferencia es muy significativa. Como se mencionó anteriormente estos gases que llegan hasta el límite del proceso están así definidos desde la alimentación, por lo que pueden variar considerando que la alimentación no es constante en sus propiedades. El que la simulación refleje que existe una expansión mayor al 100% es sinónimo de que la simulación se llevo a cabo de forma adecuada.

Tabla 6.17 Expansión de la planta según hojas de diseño

Barriles a la entrada		55,794
Salida de Productos Instantaneo		
Nafta	6,893	12.35%
GOL	15,510	27.80%
GOP	14,734	26.41%
Butano	2,532	4.54%
Gas Seco	1,033	1.85%
Gas Acido	5,371	9.63%
Coque	12,876	23.08%
	58,949	105.65%



Tabla 6.18 Expansión de la planta según HYSYS

Barriles a la entrada 54,697		
Salida de Productos Instantaneo		
Nafta	6,442	11.78%
GOL	13,081	23.92%
GOP	13,069	23.89%
Butano	875	1.60%
Gas Seco	11,100	20.29%
Gas Acido	746	1.36%
Coque	13,452	24.59%
	58,765	107.44%

7

Conclusiones y Recomendaciones

Se generó el esquema de simulación de la planta de coquización retardada con ayuda del simulador de procesos HYSYS. La construcción de esta simulación estuvo fundamentada en las hojas de diseño del proyecto elaboradas por Foster Wheeler y fue posible representar las operaciones, las corrientes y el acoplamiento del proceso de la planta de coquización y la de recuperación de vapor.

Uno de los problemas de la simulación es determinar la corriente de entrada a la torre fraccionadora principal; debido a que tomar muestra de esa corriente es sumamente peligroso no se disponen datos de la operación. La manera en que se determinan es con base en los productos que se obtienen al final del proceso. En el caso de los ligeros se tiene información componente por componente; y para el caso de las moléculas iguales o superiores a C_5 sólo se cuenta con curvas de destilación, lo que genera una mezcla de pseudocomponentes, que a su vez forman las diferentes fracciones.

La importancia del elegir el modelo cinético adecuado para el tipo de alimentación, se basa en los resultados de la simulación, cuando se realizaron acciones de recirculación se vio que en el fondo de la fraccionadora la carga que va al reactor cambia a la salida del mismo, lo que provocaba un cambio en la composición en el flujo de la fraccionadora y por ende en el fondo y en la corriente que regresa al horno. Esta acción de cambios llega a un punto de equilibrio en el cual converge el sistema.

El elegir el modelo con las constantes correctas permitió que el simulador convergiera sin la necesidad de ir ajustando los parámetros manualmente. Otra muestra de que el modelo fue correcto es observar el rendimiento de los productos ya que se alcanzó una expansión del 107.44%. Cabe señalar que para tomar estas constantes como las correctas se sugiere hacer un estudio posterior en una planta piloto que permita concluir que estos valores son correctos.

Para este caso, el volumen de gases obtenidos al final del proceso se debe al alto contenido de los mismos en la alimentación los cuales salen directamente por la fraccionadora. Estos gases se distribuyen en el ácido seco y butano, es probable que cambiando las especificaciones de presión y temperatura pueda equilibrarse el rendimiento y obtener así el reportado en las hojas de diseño. El realizar la simulación con este tipo de reacciones permite modificar y optimizar el proceso controlando algunas variables según la necesidad del proceso, ya sea produciendo más gases o gasóleos.

La propuesta se puede decir fue adecuada ya que se comprobó que es posible establecer las condiciones para la planta en el simulador obteniendo resultados satisfactorios y comparables con los de diseño.

Bibliografía

- David S. J. Jones and Peter R. Pujadó, Handbook of Petroleum Processing, Springer, Netherlands, 2006.
- Greinke, R. A., Kinetics of Petroleum Pitch Polymerization by Gel Permeation Chromatography, Carbon. 24(6), 677-686, 1986.
- Greinke, R. A. and L. S. Singer, Constitution of Coexisting Phases in Mesophase Pitch During Heat Treatment: Mechanism of Mesophase Formation, Carbon. 26(5), 665-670, 1988.
- Heck, R. H., L. A. Rankel, and F. T. DiGuseppi, Conversion of Petroleum Resid from Maya Crude: Effects of H-donors, Fuel Process Technology. 30(1), 69-81, 1992.
- J Mc Ketta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, USA, 2003.
- Meyers, R, Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw Hill, 3a. Edición, USA, 2003.
- Parkash, Surinder, Refining Processes Handbook, Elsevier, USA, 2003.
- Radmanesh, R., Chan, E., Murray, G., Modeling of mass transfer and thermal crackin during the coking of Athabasca residues. Chemical Engineering Science, 63, 1683-1691, 2007
- S Jones David, Pujado PR Handbook of Petroleum Processing. Springer 2006
- Zhou, X.-L., Chen, S.-Z., Li, C.-L., A Predictive kinetic Model for delayed Coking. Petroleum Science and Technology, 25, 1539-1548, 2007



Anexo A

COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Tabla A.1 Propiedades de la corriente de Alimentación

Componente	TBP Punto de Corte, °F	Porcentaje Peso	Lb/Hr	°API	BPSD
H ₂ S	-	1.89	16,399	-	-
H ₂	-	.05	476	-	-
C ₁	-	1.77	15,419	-	-
C ₂ ⁼	-	.25	2,146	-	-
C ₂	-	1.69	14,707	-	-
C ₃ ⁼	-	.57	4,954	-	-
C ₃	-	1.44	12,562	-	-
iC ₄	-	.17	1,511	-	-
C ₄ ⁼	-	.54	4,730	-	-
nC ₄	-	.62	5,381	-	-
Nafta	C ₅ -350	8.57	74,568	60.75	6,954
Gasoleo ligero	350-650	22.77	198,072	30.23	15,536
Gasoleo pesado	650+	24.17	210,221	12.92	14,722
<u>Coque</u>		<u>35.50</u>	<u>308,783</u>	-	-
Total		100.00	869,929	-	-
Alimentación	1050+	100.00	869,929	0.778	55,794

Tabla A.2 Propiedades de Nafta Inestable

Nafta inestable	
TBP Punto de Corte, °F	C5-350
°API @ 60°F	60.748
Sulfuro, wt%	0.774
Parafinas, Vol%	37.7
Olefinas, Vol%	32.4
Naftenos, Vol%	14.39
Aromáticos, Vol%	15.50

ASTM D 86	
IBP	117
10	144
30	190
50	230
70	269
90	306
FBP	342

Tabla A.3 Propiedades de Gasoleo Ligero

Gasoleo ligero	
TBP Punto de Corte, °F	350-650
°API @ 60°F	30.234
Sulfuro, wt%	2.362
Nitrógeno, Vol%	0.117
Viscosidad, cks a 100°F	3.8
Viscosidad, cks a 210°F	1.4

ASTM D 86	
IBP	388
10	425
30	477
50	520
70	560
90	598
FBP	638

Tabla A.4 Propiedades de Gasoleo Pesado

Gasoleo Pesado	
TBP Punto de Corte, °F	650+
°API @ 60°F	12.917
Sulfuro, wt%	4.511
Viscosidad, cks a 100°F	270
Viscosidad, cks a 210°F	11

ASTM D 1160	
IBP	635
10	689
30	742
50	832
70	919
90	1016
FBP	1072



Anexo B

