



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DEL
COMPORTAMIENTO DE LA PLANTA
DE COQUE RETARDADO DE LA
REFINERÍA DE MINATITLÁN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
ALBERTO MATEOS RAMÍREZ



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Celestino Montiel Maldonado

Vocal: Alejandro Villalobos Hiriart

Secretario: Pedro Roquero Tejeda

1er suplente: Martín Rivera Toledo

2do suplente: José Luis Zaragoza Gutiérrez

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del tema:

I.Q. Celestino Montiel Maldonado

Sustentante

Mateos Ramírez Alberto

*Al Ing. Celestino Montiel
Maldonado, por su enseñanza
y apoyo para la realización de
esta tesis pues la confianza, como
el arte, nunca proviene de tener
todas las respuestas, sino de estar
abierto a todas las preguntas.*

*A mis hermanos y amigos pues
su convivencia con ellos es y será
como una planta de lento
crecimiento que debe sufrir y
vencer los embates del infortunio
antes de que sus frutos lleguen a
completa madurez.*

A mi madre

*El agradecimiento es la
memoria del corazón; siendo que
no existirá una forma de
agradecer una vida de sacrificio
y esfuerzo; por la educación y
confianza que me brindaste en
todo momento, gracias por no
dejar de creer en mí y por
haberme dado lo mejor de la
vida: la existencia misma.*

ÍNDICE

PÁGINA

INTRODUCCIÓN	¡Error! Marcador no definido.
OBJETIVOS	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO I FUNDAMENTOS

1.1. COMPOSICIÓN GENERAL DEL PETRÓLEO	¡Error! Marcador no definido.
1.2. TIPOS DE CRUDO	¡Error! Marcador no definido.
1.3. CARACTERIZACIÓN DE CRUDO	¡Error! Marcador no definido.
1.4. EL CRUDO EN MÉXICO	¡Error! Marcador no definido.
1.5. REFINERIAS DE MÉXICO	¡Error! Marcador no definido.
1.5.1. Subdivisión de una refinería.....	¡Error! Marcador no definido.
1.5.2. Calidad de la Refinación	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO II REFINERÍA DE MINATITLÁN

2.1. DESCRIPCIÓN GENERAL.....	¡Error! Marcador no definido.
-------------------------------	-------------------------------

CAPÍTULO III PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

3.1. GENERALIDADES DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA ...	¡Error! Marcador no definido.
3.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	¡Error! Marcador no definido.
3.2.1. Sección de Coquización.....	¡Error! Marcador no definido.
3.2.2. Sección de Fraccionamiento	¡Error! Marcador no definido.
3.2.3. Purga del Coquizador.....	¡Error! Marcador no definido.
3.2.4. Generación de vapor.....	¡Error! Marcador no definido.
3.2.5. Cronograma de decoquización	¡Error! Marcador no definido.
3.2.6. Unidad de recuperación de vapor	¡Error! Marcador no definido.
3.2.7. Planta de calcinación de coque	¡Error! Marcador no definido.
3.3. CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN	¡Error! Marcador no definido.
3.3.1. Producción de coque de grado regular	¡Error! Marcador no definido.
3.3.2. Producción de Coque aguja.....	¡Error! Marcador no definido.
3.3.3. Residuos de hidrodesulfuración de las corrientes de alimentación ..	¡Error! Marcador no definido.
3.4. RENDIMIENTO Y PROPIEDADES DE PRODUCTOS	¡Error! Marcador no definido.

3.4.1. Reacciones.....	¡Error! Marcador no definido.
3.4.2. Productos	¡Error! Marcador no definido.
3.4.3. Variables de Operación.....	¡Error! Marcador no definido.
3.5. TIPOS, PROPIEDADES Y USOS DEL COQUE DE PETRÓLEO	¡Error! Marcador no definido.
3.5.1. Usos del coque de petróleo.....	¡Error! Marcador no definido.
3.6. FUNCIÓN DE LA COQUIZACIÓN.....	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO IV SIMULACIÓN DE PROCESOS DE REFINACIÓN

4.1. DISEÑO DE PROCESOS.....	¡Error! Marcador no definido.
4.1.1. Simulación de procesos	¡Error! Marcador no definido.
4.1.1.1. Aplicaciones de la simulación de procesos	¡Error! Marcador no definido.
4.1.2. Algoritmos de solución de los modelos matemáticos	¡Error! Marcador no definido.
4.1.2.1. Método modular secuencial.....	¡Error! Marcador no definido.
4.1.2.2. Método orientado a ecuaciones .	¡Error! Marcador no definido.
4.1.2.3. Método modular simultáneo	¡Error! Marcador no definido.
4.1.3. Subrutinas de cálculo	¡Error! Marcador no definido.
4.1.4. Opciones termodinámicas.....	¡Error! Marcador no definido.
4.1.5. Principios para el análisis y simulación de procesos de refinación ..	¡Error! Marcador no definido.
4.1.6. Cómo realizar una simulación.....	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO V

SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE COQUE RETARDADO DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN	¡Error! Marcador no definido.
--	-------------------------------

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS	¡Error! Marcador no definido.
-----------------------------	-------------------------------

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES.....	¡Error! Marcador no definido.
BIBLIOGRAFÍA	¡Error! Marcador no definido.
ANEXO I.....	¡Error! Marcador no definido.
ANEXO II.....	¡Error! Marcador no definido.



INTRODUCCIÓN

La industria de la refinación en nuestro país presenta distintos retos, entre los que se encuentran la creciente demanda de los productos derivados del petróleo vinculada al desarrollo económico del país; el compromiso en el cuidado del medio ambiente a través de la elaboración de combustibles cada vez más limpios; maximizar el valor del petróleo procesado mejorando eficiencias y rentabilidad. Aunado a esto existe una incertidumbre respecto a la disponibilidad de crudos cada vez más pesados que requerirían de procesos más complejos para la obtención de los petrolíferos que requiere el país.

Otro de los grandes retos que enfrentará la industria de refinación del país en el futuro cercano será el ampliar la capacidad de distribución y almacenamiento de productos petrolíferos; en este sentido, se planea ampliar y reubicar terminales de almacenamiento, ampliar los sistemas de carga y descarga, rehabilitar los tanques y sistemas de seguridad y renovar la flotilla de reparto local. A esta planeación se suma la posible entrada en operación de una nueva refinería hacia 2015 que incrementará la producción nacional de petrolíferos.

De acuerdo con cifras de PEMEX, en la última década, un rasgo central que ha impulsado la modernización del proceso de refinación de los productos petrolíferos es la agresividad competitiva del mercado mundial. Por ello, en los últimos años la administración de la industria del petróleo se concentró en el Proyecto de Reconfiguración del Sistema Nacional de Refinación, que incluyó las refinerías de Madero, Cadereyta y Minatitlán, para lograr mejores ventajas competitivas que respondan a los estándares internacionales.

PEMEX enfrenta a un mercado mundial cada vez más competitivo y complejo de productos petrolíferos.



El sector energético representa una pieza clave para fomentar el desarrollo económico y social del país en beneficio de todos los mexicanos. Aprovechar y consolidar las ventajas comparativas que México posee, colocarán al sector en una posición favorable a nivel mundial, esto debido a que la industria de refinación en nuestro país precisa de una amplia gama de innovaciones a fin de obtener productos de alta calidad y lograr satisfacer la demanda de productos petrolíferos de manera confiable y oportuna, maximizando el valor de sus activos y ofreciendo siempre niveles de calidad y servicio internacionales.

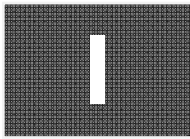
Actualmente, se han llevado a cabo diversos esfuerzos con el propósito de disminuir las importaciones de petrolíferos (sobre todo gasolinas automotrices) y, al mismo tiempo, poder cubrir las necesidades futuras. La reconfiguración de la Refinería de Minatitlán tiene como propósito, entre otros, obtener gasolinas de mayor octanaje, menor contenido de azufre y así aumentar sensiblemente la capacidad de procesamiento de crudo para que de esta manera se pueda obtener una mayor calidad y cantidad en los combustibles de uso industrial. Así, la conclusión de este proyecto contribuirá a incrementar la producción de los combustibles que requiere el desarrollo de México, afianzando con ello la seguridad energética del país.



OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como finalidad el analizar por medio de la Simulación de Procesos, el comportamiento de la Planta de Coque Retardado de la Refinería de Minatitlán para el análisis de procesos de refinación y la adopción de mejores prácticas operativas, las cuales nos permitirán: aumentar la tasa de utilización de la capacidad instalada, incrementar la cantidad y calidad de los petrolíferos (principalmente destilados intermedios, combustibles para uso automotor; así como combustibles para procesos industriales) y mejorar los rendimientos productivos. De esta manera se tendrá la posibilidad de satisfacer la demanda de productos petrolíferos en el país de manera confiable, oportuna, a un mínimo costo y con altos estándares de calidad; así como mejorar el desempeño operativo de la industria de refinación de manera integral protegiendo al mismo tiempo el medio ambiente.

El análisis será realizado en el simulador ASPEN-HYSYS. Una de las principales variables de proceso será la alimentación de los residuos de vacío de crudo Maya/Istmo en proporción 83/17 para una producción de 50,000 barriles por día. Otra de las variables a considerar será la alimentación de una recirculación de lodos los cuales pueden contener agua, nafta, diesel, gasóleo pesado o una mezcla de estos materiales. Al mismo tiempo, se buscará analizar el comportamiento que tiene la planta a condiciones de T y P de operación del proceso (esto puede ser en la torre fraccionadora o en los tambores) que nos permita obtener un mayor rendimiento en la coquización.



FUNDAMENTOS

Los combustibles normalmente utilizados en la industria pueden clasificarse de la siguiente manera:

-Según su estado natural:

-Combustibles naturales: se les encuentra en la naturaleza y antes de su utilización solo se efectúan tratamientos mecánicos o físicos:

Carbón (molienda, lavado, secado)

Petróleo (destilación).

Gas natural (depuración)

Madera.

-Combustibles manufacturados. Obtenidos por tratamiento químico de los anteriores.

Gas de gasógeno (combustible obtenido a partir del carbón), coque, carbón vegetal...

-Según su estado de agregación:

-Combustibles sólidos: antracita, hullas, lignito, turba, coque, madera.

-Combustibles líquidos: gasóleo, combustóleo, petróleo, gasolinas.

-Combustibles gaseosos: gas natural, gases licuados del petróleo, gases manufacturados.

1.1. COMPOSICIÓN GENERAL DEL PETRÓLEO

a) Esencialmente se compone por carbón e hidrógeno, sea en forma libre o combinada en forma de hidrocarburos.



b) Azufre. Esta especie no se tolera más que en pequeños porcentajes debido a los efectos perjudiciales de sus compuestos con oxígeno y como el H_2S .

c) Oxígeno, que puede encontrarse inicialmente fijado al carbono e hidrógeno, o bien, en estado libre en el combustible (en el caso de las mezclas aire-propano).

d) Inertes como son H_2O , CO_2 y N_2 .

Respecto a la humedad, hay tres tipos de ésta:

- Humedad bruta; es la humedad superficial de un combustible. Esta humedad puede tomar valores muy diferentes para un mismo combustible, dependiendo de las condiciones atmosféricas.

- Humedad higroscópica o específica; que es constante para un combustible. Aunque no está unida químicamente solo se desprende al calentar por encima de $100^\circ C$.

- Humedad de combinación o constitución; es el agua unida químicamente y no se desprende por secado, se supone queda en cenizas.

1.2. TIPOS DE CRUDO

Uno de los parámetros más relevantes para clasificar un crudo es su densidad. Las unidades empleadas para su medición son los grados API (siglas derivadas del American Petroleum Institute) y representan el inverso de la densidad específica.

No existe ningún parámetro puntual para nombrar los crudos de acuerdo a esta característica, sin embargo, en la industria petrolera internacional, se suelen tomar los siguientes rangos:



Crudos ligeros, densidad mayor a 29° API

Crudos medios o intermedios, entre 22 y 29° API

Crudos pesados, entre 10 y 22° API

Crudos extrapesados, menor a 10° API

Este parámetro es quizá la propiedad más importante del petróleo crudo, ya que se encuentra asociado al contenido de cadenas largas en el mismo (las moléculas más grandes pueden empaquetarse muy juntas una de la otra dando como resultado una mayor cantidad de masa por unidad de volumen). De esta manera, entre más ligero sea un crudo, éste tendrá una mayor proporción de fracciones de cadenas cortas que representan un mayor valor económico, como las gasolinas, diesel, turbosina; además de que estos crudos pueden refinarse más fácilmente sin recurrir a procesos complejos como el craqueo o coquización para obtener volúmenes considerables de productos de mayor valor agregado.

La cantidad de azufre presente en el crudo es otra de las características que más se toman en cuenta en su clasificación y precio. En el caso de dos crudos con el mismo grado API, aquel que posea la menor cantidad de azufre será el de mayor precio. Dentro de esta clasificación los crudos con menos de 0.5% de azufre son conocidos como *crudos dulces*, mientras que aquellos con más de 1.5% se les conoce como *crudos amargos*.

La importancia del contenido de azufre en el crudo radica en que este elemento es altamente corrosivo y su emisión a la atmósfera es causa de la formación de lluvia ácida, por lo que desde hace tiempo los países han diseñado políticas que limiten el contenido de compuestos de azufre en los combustibles.

Otros factores que determinan la calidad del crudo y por tanto su precio, son: el contenido de asfaltenos y/o de lubricantes, contenido de agua, contenido de sal, evaporabilidad, contenido de impurezas (metales disueltos como vanadio y níquel), curva de destilación, etc.



Los rangos de cada una de estas características varían considerablemente de región a región e incluso dentro de un mismo yacimiento.

Los tipos de crudo en México son los siguientes:

➤ **Petróleo Super Ligero**

Su producción proviene principalmente de los yacimientos localizados en la región sur del territorio nacional, en los estados de Chiapas y Tabasco, representando el 19% del total producido en el país.

➤ **Petróleo Ligero**

Su producción se obtiene principalmente de los yacimientos localizados en la región marina del Golfo de Campeche, representa el 26% del total producido en el país.

➤ **Petróleo Pesado**

Se extrae principalmente de los yacimientos localizados en la región marina noreste del Golfo de Campeche, representa el 55% de la producción total del país.

1.3. CARACTERIZACIÓN DE CRUDO

El ensayo de un crudo es la compilación de datos de laboratorio y de plantas piloto que definen las propiedades de un crudo específico. Los ensayos de un crudo típicamente incluyen la TBP, la curva de °API vs % destilado, contenido de azufre y la fracción de los compuestos ligeros.

Es importante mencionar que el ensayo de un crudo determinado que tiene dos años o más de antigüedad desde su realización, proporciona datos adecuados para propósitos de simulación.

Las mezclas de hidrocarburos puros y de fracciones petrolíferas se analizan en laboratorio utilizando procedimientos concretos publicados por la ASTM



(American Society for Testing and Materials). La clasificación de los métodos de ensayo utilizados en la destilación son los siguientes:

Destilación TBP (ASTM D2892). La curva de destilación de puntos de ebullición real o TBP (True Boiling Point) es la información más importante para llevar a cabo una caracterización de cualquier crudo para fines de diseño y simulación. Sin una correcta curva TBP, el proyecto de simulación está destinado a fracasar. Estos datos están dados en base a la técnica ASTM D-2892.

La destilación TBP tiende a separar los componentes de la mezcla en orden con respecto al punto de ebullición de los productos y es una buena aproximación de la separación que puede ser esperada en la planta. La temperatura más alta que puede ser medida para la mayoría de los crudos antes del craqueo de sus moléculas es del rango de 496 a 526 °C a una presión base de 760 mmHg.

Destilación ASTM 1160. El procedimiento para obtener la curva de puntos de ebullición reales (TBP) puede ser extendido experimentalmente a través del procedimiento de destilación al vacío ASTM D1160 para los residuos de la destilación TBP.

La prueba es comúnmente corrida a una presión de 10 mmHg y de este modo pueden determinarse temperaturas mayores al rango de 566-610 °C cuando los datos son corregidos a una presión base de 760 mmHg. La presentación de resultados consiste en una curva de destilación en la cual aparece el volumen destilado, el punto de ebullición a presión reducida y el punto de ebullición corregido a presión atmosférica.

ASTM D86. Este método se aplica a la destilación de gasolinas, querosenos, gasóleos y productos petrolíferos similares. La cantidad de muestra es generalmente de 100 mL, las condiciones de destilación están especificadas en función de la naturaleza de la muestra. Se va observando simultáneamente la



lectura de la temperatura y del volumen condensado; el resultado del ensayo se calcula y se refleja bajo la forma de temperatura de ebullición en función del volumen destilado.

Vaporización flash en equilibrio (EFV). La mezcla es calentada sin permitir que el vapor se separe del líquido remanente. La curva EFV de crudo es determinada usando un aparato el cual confina el líquido y el vapor juntos, hasta que el grado de vaporización requerido sea alcanzado.

El porcentaje vaporizado es graficado vs la temperatura de diversas corridas para obtener la curva. La separación es pobre en este tipo de destilación comparada con la destilación ASTM.

Punto flash. El “flash point” de un crudo es la temperatura a la cual el vapor que se encuentra en la superficie del líquido puede momentáneamente explotar.

Esta prueba sirve para indicar la temperatura debajo de la cual el crudo puede ser manejado de modo seguro.

Factor de caracterización K_{UOP} . El factor K_{UOP} , es un valor que permite identificar o caracterizar el tipo de crudo en cuanto a su composición química, (base parafínica, mixta, nafténica, aromática).

1.4. EL CRUDO EN MÉXICO

En México se cuenta con una capacidad de almacenamiento de 28.4 MMB, equivalente aproximadamente a 9 días de producción a razón de 3 MMBD, integrada por: 36.0 % en tanques de las terminales marítimas, 8.0 % en el barco



cautivo TA-KUNTAH, 29.0 % en los domos salinos ubicados en el estado de Veracruz y 27.0 % en tanques de almacenamiento en campo.

La distribución hacia el Sistema Nacional de Refinación se hace por un sistema de ductos y la exportación se lleva a cabo en grandes buque tanques que se abastecen en las terminales marítimas de Cayo de Arcas, Dos Bocas, Pajaritos, Salina Cruz y Cd. Madero.

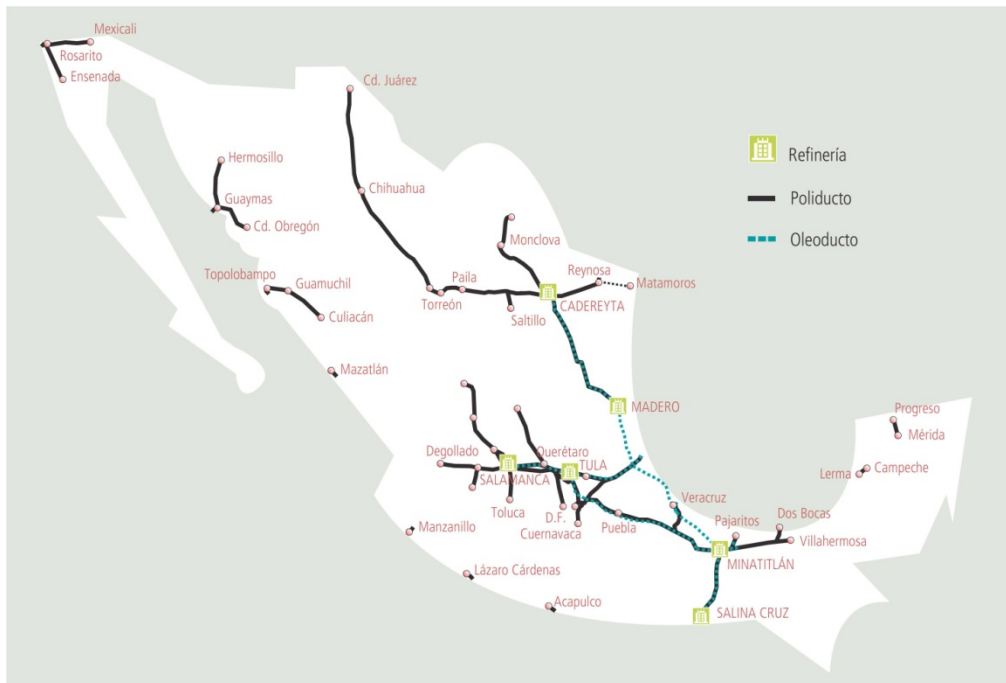


Figura 1.1 Infraestructura de PEMEX Refinación

En México se producen tres tipos de crudos:

1. Super Ligero (Denominado Olmeca).
2. Ligero (Conocido como Istmo).
3. Pesado (Identificado como Maya).

Sus características típicas son:

TIPO	GRAVEDAD API	AZUFRE % PESO	K _{UOP}
OLMECA	38°	0.98%	12.00
ISTMO	33°	1.43%	11.89
MAYA	22°	3.60%	11.70



1.5. REFINERIAS DE MÉXICO

Actualmente PEMEX cuenta con una capacidad conjunta de refinación de 1,560,000 barriles diarios distribuidos en seis refinерías, como se muestra a continuación:

	Capacidad	Inauguración
Cadereyta	270	1979
Madero	195	1960
Minatitlán	200	1967
Salamanca	245	1950
Salina Cruz	330	1979
Tula	320	1976

Además PEMEX tiene en copropiedad con Shell la refinерía Deer Park en Texas. A partir de 1990 PEMEX ha hecho inversiones por 10,000 millones de dólares, no para aumentar la capacidad de refinación, sino para modernizar las plantas y mejorar la calidad de los combustibles; en esto último se ha alcanzado un considerable éxito, como lo demuestra el notable descenso de la contaminación ambiental en la ciudad de México.



Figura 1.2 Sistema Nacional de Refinación



1.5.1. Subdivisión de una refinería

Una refinería típica podría ser subdividida en doce procesos o unidades, aunque en ocasiones podrá contar con más, dependiendo de si se integran los procesos que elaboran compuestos oxigenados (figura 1.3).

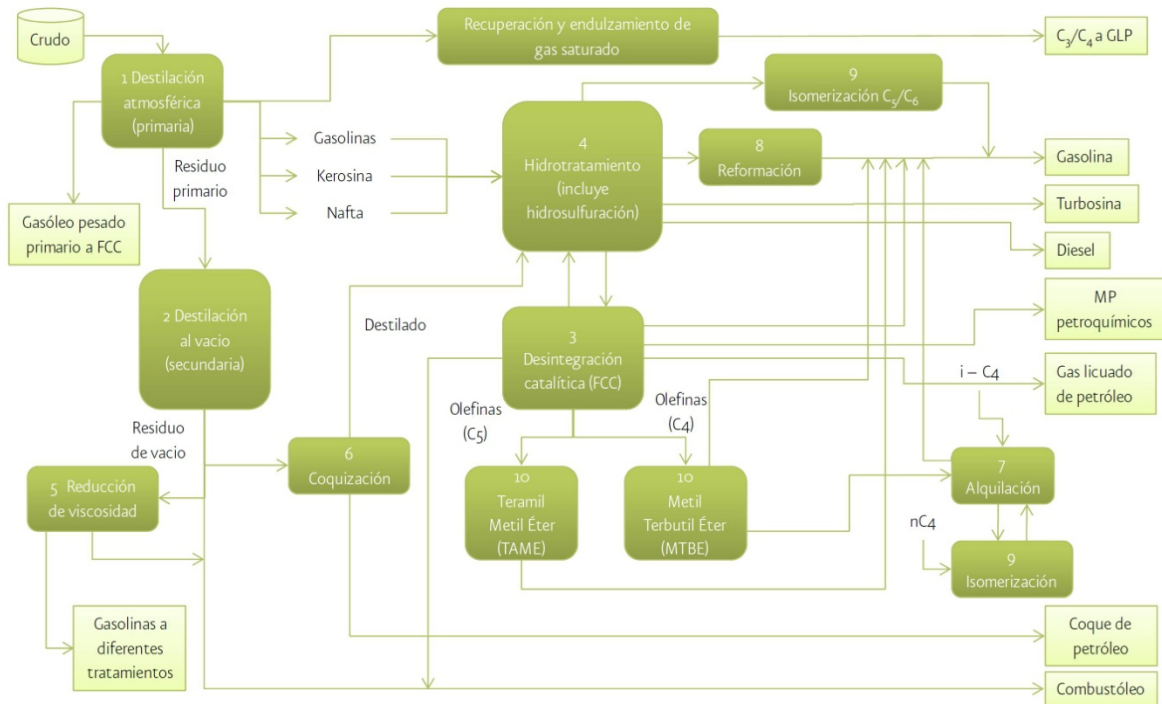


Figura 1.3 Esquema general del sistema de refinación

Destilación primaria de crudo: este proceso inicia la refinación del petróleo y su función es separar los diferentes componentes del crudo en una torre de destilación. Los productos del proceso son gas combustible, gasolina de destilación directa, naftas ligera y pesada, combustóleo y crudo reducido.

Destilación al vacío: en este proceso se alimenta el crudo reducido de la destilación primaria y su función es la de separar aún más esta fracción realizando una destilación al vacío. Los productos obtenidos son los siguientes: gasóleos

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS



ligero y pesado, aceites lubricantes, asfalto o combustóleo pesado y la alimentación del coquizador.

Hidrodesulfuración: en esta unidad se purifica la corriente alimentada eliminándole básicamente los compuestos de azufre; también se eliminan nitrógeno, oxígeno y metales pesados. Todo esto es con objeto de proteger los catalizadores empleados en otros procesos de la refinería. Los flujos de entrada que se manejan en este proceso son hidrocarburos seleccionados de la destilación primaria con hidrógeno convirtiendo los compuestos de azufre en sulfuro de hidrógeno el cual se elimina en forma gaseosa. Los productos del proceso son: gasolina desulfurizada, naftas ligeras y pesada desulfurizada, o combustóleos desulfurizados o combustóleos catalíticos desulfurizados.

Reformación: la nafta desulfurizada se bombea a este proceso, el cual cumple la función de rearrreglar los hidrocarburos por medio de desintegración en catalizadores de platino-aluminio y bimetálico para producir gasolina de lato octano. Los productos de la unidad son: gasolina reformada de lato octano, hidrógeno, gas combustible y residuos ligeros como los propanos C₃'s y butanos C₄'s.

Isomerización: en este proceso se emplea como materia prima la gasolina producto de la destilación primaria y desulfurizada por la hidrodésulfurización. En este proceso también son rearrreglados o reacomodados los hidrocarburos de la gasolina, en presencia de un catalizador de platino o de cloruro de aluminio. El producto es la gasolina de alto octano y gas combustible.

Desintegración catalítica: el gasóleo ligero producido en la destilación al vacío sirve esencialmente de carga en este proceso, el cual cumple la función de romper los hidrocarburos del gasóleo con ayuda de un catalizador que

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS



normalmente es de compuestos de sílice-aluminio. Durante el proceso se forma coque (depósitos de carbón), que se deposita en el catalizador reduciendo con esto su actividad catalítica. El catalizador se regenera quemando el coque con aire. Los productos en este proceso son gasolina catalítica, destilados ligeros y gasolina que se emplea como combustóleos destilados.

Alquilación: los compuestos de cuatro átomos de carbono, butilenos y butanos y algunas veces los de tres átomos de carbono, propilenos, que provienen de otros procesos en la refinería, se hacen reaccionar en esta unidad de alquilación para formar el alquilado ligero. En esta unidad se utiliza como catalizador el ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico. Los productos del proceso son: alquilado ligero de alto octano y gas licuado del petróleo o LP.

Polimerización: en este proceso son aprovechados los polipropilenos que se producen en la desintegración catalítica haciéndolos reaccionar entre sí y en presencia de un catalizador con base en el ácido fosfórico o de sílice. En este proceso se producen la gasolina de polimerización de alto octano y gas licuado de petróleo o LP.

Coquización: los residuos de la destilación al vacío son desintegrados térmicamente para convertirlos en combustibles ligeros y en coque. Los productos en este proceso son: gas combustible, nafta, gasóleos ligeros y pesados y coque.

Recuperación de azufre: en varios procesos de una refinería se produce ácido sulfhídrico; en la mayoría de las hidrosulfuradoras éste es recolectado en forma gaseosa o disuelto en soluciones de amina y es convertido en materiales más comerciales que son el azufre y el ácido sulfúrico. El producto de la unidad es azufre.



Mezclado de gasolinas: tanques de almacenamiento y bombas.

Servicios auxiliares: calderas, bombas, compresor, generador eléctrico y sistemas de tratamiento de agua.

En esta manera se pueden resumir, en forma modular; las operaciones en donde cada módulo tiene cierta función que varía de proceso en proceso. La diferencia entre aplicar un cierto módulo de operación de un proceso a otro, serán los flujo de entrada y salida y sus características de composición.

Los módulos comunes son: bomba, cambiador de calor, compresor, expansor, torre de destilación, turbina, eyector, tanque, recipiente, reactor y flash. Los reactores pueden ser de diferente tipo según su geometría, su contenido y sus alimentaciones.

1.5.2. Calidad de la Refinación

En los últimos veinte años, la calidad de los petrolíferos mexicanos ha mejorado sustancialmente. A partir de 1995 se dejó de producir la gasolina Nova, la cual era prácticamente gasolina primaria hidrosulfurada con el aditivo tetraetilo de plomo para aumentar el octanaje. Con el fin de sustituir este producto se realizaron cuantiosas inversiones para mejorar la calidad de las gasolinas dentro del llamado “paquete ecológico” que incluía plantas hidrosulfuradoras, de alquilación, isomerización, MTBE y TAME, reformadoras catalíticas y plantas de FCC.

Con esto se logró mejorar la calidad del aire en las zonas metropolitanas al producir gasolina adecuada para automóviles de la llamada tecnología “Tier 1”, los cuales llevan convertidor catalítico.

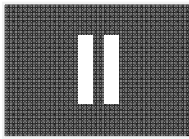
CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS



Hace poco ha salido la gasolina Premium, baja de azufre, requerida por los autos de tecnología “Tier 2”, que son la norma actual en Estados Unidos.

Dentro de su paquete de reconfiguración de refinerías, Pemex tenía planeado construir numerosas plantas de MTBE; sin embargo, este producto fue prohibido en California debido a que se encontró que contamina los mantos freáticos y los cuerpos de agua.



REFINERIA DE MINATITLÁN

La Refinería General Lázaro Cárdenas del Río es la más vieja de Latinoamérica con 100 años de antigüedad; se localiza dentro del municipio de Minatitlán, Veracruz, en el margen izquierdo del río Coatzacoalcos.

Actualmente, la capacidad de proceso de crudo de las plantas de la refinería de Minatitlán es de 169 mil barriles diarios y el objetivo es que se llegue a 246 mil aproximadamente.

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.

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.

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

CAPÍTULO II

REFINERÍA DE MINATITLÁN



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*.

CAPÍTULO II

REFINERÍA DE MINATITLÁN



Tabla 2.1 Producción de los productos energéticos de la Refinería de Minatitlán

Productos	Cantidad	Uso
Gasolina Pemex Magna	60,000 Barriles	Combustible para automóviles
Pemex Diesel	28,000 Barriles	Combustible para transportes
Diesel Desulfurado	20,000 Barriles	Combustible para transportes
Turbosina	5,000 Barriles	Combustibles para aviones
Combustóleo	72,000 Barriles	Combustible para procesos industriales
Gas LPG	30,000 Barriles	Combustible para usos doméstico e industrial
Isobutano	7,000 Barriles	Material prima para elaborar gasolinas
Gas nafta	1,000 Barriles	Solvente

Tabla 2.2 Producción de los productos petroquímicos de la Refinería de Minatitlán

Productos	Producción diaria	Uso
Ciclohexano	2,500 Barriles	Materia prima para elaborar fibras (como el nylon)
Azufre	65 Toneladas	Materia prima para productos químicos

La Refinería tiene como objetivo principal elaborar productos a partir del petróleo crudo y líquidos del gas natural tales como: gas licuado, gasolina, queroseno, diesel, lubricantes, solventes y aromáticos.

La producción satisface la demanda de su zona de influencia geográfica. Los excedentes se utilizan para mantener el equilibrio de la demanda nacional y parte a la exportación de productos elaborados; lo anterior ha propiciado el desarrollo de otras industrias como la petroquímica secundaria.

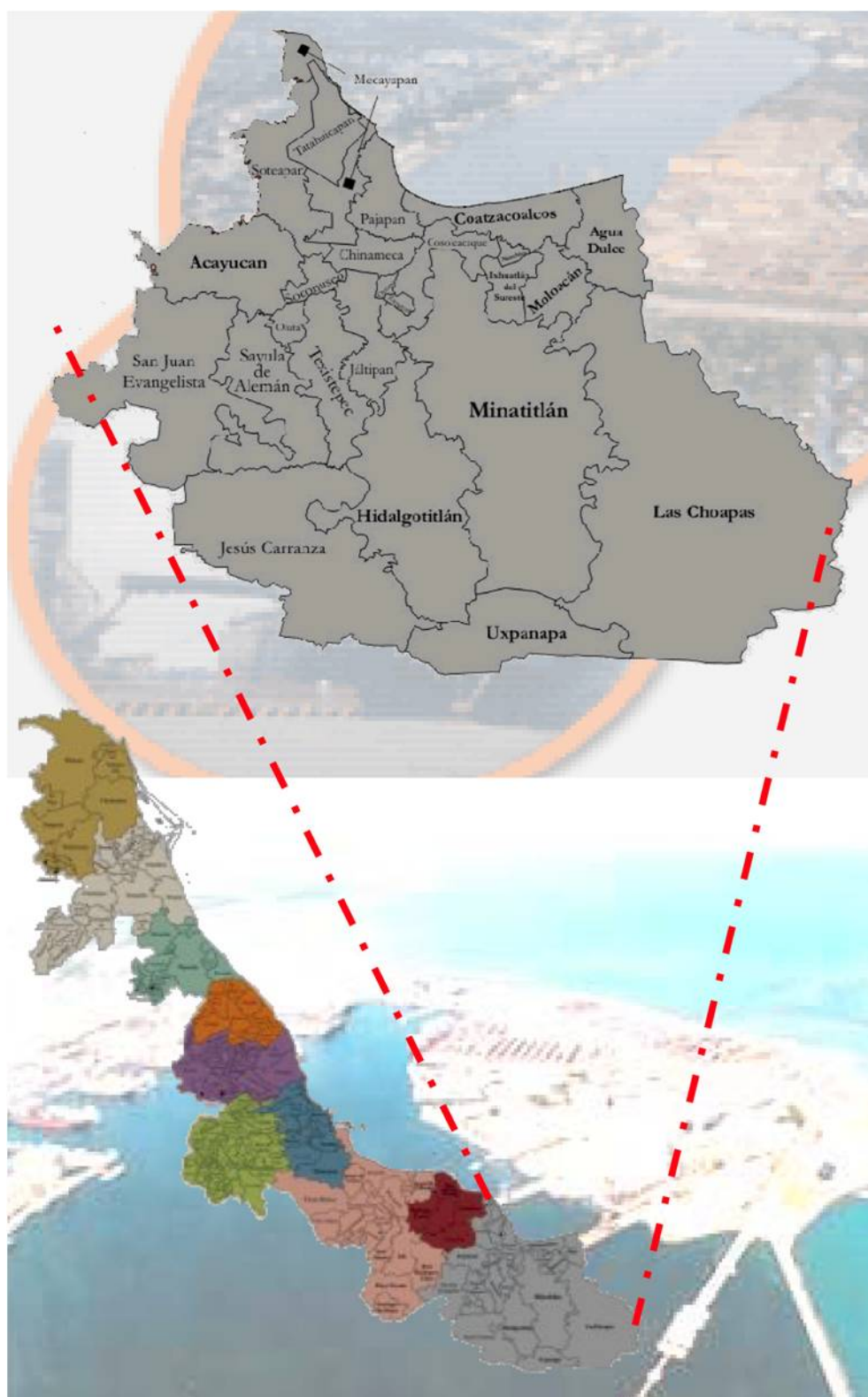
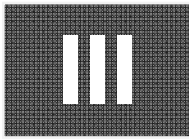


Figura 2.1 Localización de Minatitlán



PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

Las unidades de coquización convierten los residuos de vacío en coque sólido ó productos de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, los cuales son sustituibles como alimentación en otras unidades de refinación para su conversión en combustibles para transporte de alto valor agregado.

Desde el punto de vista de reacción química, la coquización puede ser considerada como un proceso severo de transformación en el cual uno de los productos finales es carbón (es decir, coque). De hecho el coque formado contiene algunos materiales volátiles o hidrocarburos de alto punto de ebullición. Para eliminar esencialmente toda la materia volátil del coque de petróleo, debería ser calcinado a aproximadamente 2000 a 2300°F (1095 a 1260°C). Menores cantidades de hidrógeno permanecen en el coque aun después de la calcinación, los cuales dan incremento a la teoría sostenida por algunos autores que el coque es en realidad un polímero.

La coquización fue usada primeramente para pretratar los residuos de vacío, preparar las corrientes de gasóleo de la coquización y para la alimentación en una desintegración catalítica.

En años recientes, la coquización también ha sido usada para preparar corrientes de alimentación de hidrodeseintegradoras y para producir coque de aguja de alta calidad, así como gasóleo pesado catalítico y crudos decantados de la unidad de desintegración catalítica.



3.1. GENERALIDADES DEL PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

La coquización retardada es el proceso de conversión de residuos, usado con mucha frecuencia hoy en día.

El proceso de coquización retardada fue desarrollado para maximizar los rendimientos de la refinación de los combustibles residuales por un rompimiento térmico de reservas, así como residuos de vacío, aromáticos en gasóleos y alquitranes térmicos. En las primeras refinerías, el fraccionamiento térmico severo de tal acción dió lugar a una deposición indeseada de coque en los calentadores. Por una evolución gradual del arte, se encontró que los calentadores podrían ser diseñados para incrementar temperaturas comunes residuales sobre el punto de coquización fuera de la formación de coque significativo en los calentadores. Esto requirió altas velocidades (mínimo tiempo de retención) en los calentadores. El abastecimiento regulado del efluente de los calentadores hacia el tambor permitió que la coquización se diera antes del proceso subsecuente, de ahí el término de “coquización retardada”. Cuanto más alta es la temperatura, mayor es la tendencia a producir pelotas de coque antes de que los tubos del horno tengan que ser decoquizados.

Para la evaluación del arte del diseño de calentadores, se encontraron métodos en los cuales fue posible incrementar rápidamente la temperatura del residuo por encima del punto de coquización sin depositar el coque en el mismo calentador. La provisión de un incremento en el aislamiento del tambor inclinado del calentador produjo que el coque se diera lugar después del calentamiento, pero antes del proceso subsecuente.



3.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

3.2.1. Sección de Coquización

La alimentación del crudo reducido o residuos de vacío es precalentado por intercambiadores con productos de gasóleo antes de entrar al fondo del fraccionador de coque. La alimentación es mezclada con condensado recirculado en el fondo de la sección del fraccionador y es bombeada por la bomba de carga del calentador a través del calentador de coque, donde la carga es rápidamente calentada al nivel de temperatura deseada para la formación de coque en los tambores de coque. A menudo, se inyecta vapor dentro de cada uno de los serpentines para mantener la velocidad mínima y el tiempo de residencia requerido, así como suprimir la formación de coque en los tubos del calentador.

La mezcla de líquido-vapor proveniente del horno entra al tambor de coque, donde el líquido atrapado es convertido en coque y vapores de hidrocarburos ligeros. Los vapores totales salen por la parte superior del tambor.

3.2.2. Sección de Fraccionamiento

Los vapores que salen por encima del tambor de coque fluyen hacia el fraccionador de coquizado entrando por debajo de la sección de recuperación. El efluente de los vapores del tambor de coque son “apagados” y “lavados” con gasóleo caliente bombeado de nuevo a los platos en la sección de lavado por encima de la recuperación. Esta operación limpia y enfría los productos de vapores efluentes y condensa el vapor recirculado al mismo tiempo. Este vapor recirculado, junto con la mezcla fresca, es bombeado del fraccionador de coque al horno de coquización. Los vapores lavados pasan a la sección de rectificación de la torre. Una corriente circulante de gasóleo pesado en la bomba de calor es

CAPÍTULO III

PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

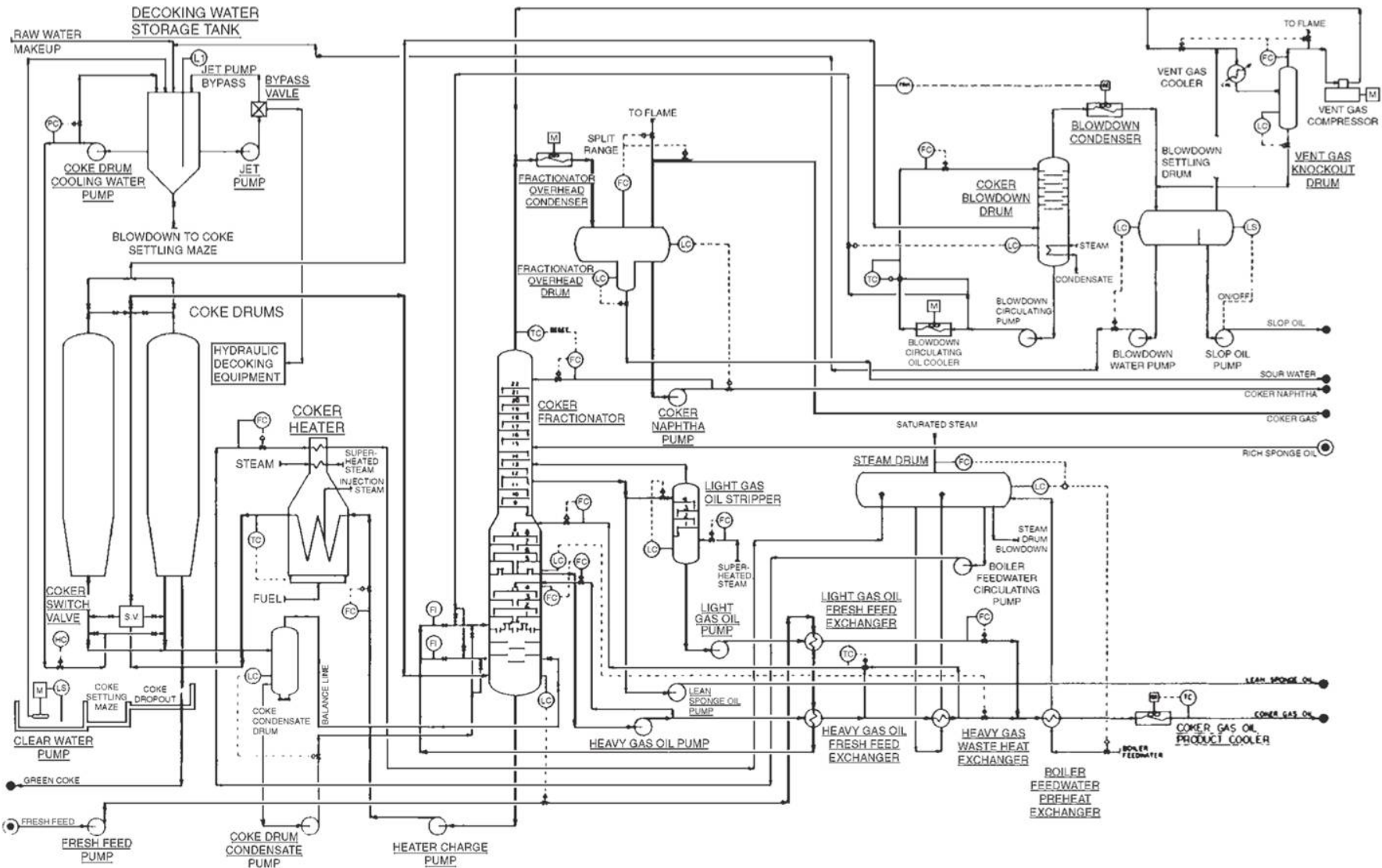


Figura 3.1 Diagrama de flujo de proceso para una coquizadora retardada



es usado para remover calor de la torre condensando la mayor cantidad de gasóleo pesado y enfriando los vapores ascendentes. El flujo caliente de la bomba de calor de gasóleo pesado retirado del fraccionador puede ser utilizado para los rehervidores de las torres en la planta de recuperación de vapor, para precalentar la carga a la unidad, o generar vapor. El producto del gasóleo pesado es parcialmente enfriado vía intercambio con la carga y es refrigerado con aire a la temperatura de almacenamiento.

3.2.3. Purga del Coquizador

El sistema de purga del tambor de coque tiene como propósito recuperar vapores de hidrocarburos y vapor, generados durante la operación de enfriamiento y vaporización. El sistema incluye un tambor de coque con purga, una purga del condensador, purga del tambor de sedimentación, purga del aceite circulante refrigerador, sistema de compresión de desfogue de gas y bombas.

Durante el ciclo de refrigeración del tambor de coque, vapor y residuos de cera fluyen a la purga del tambor de coque, donde son condensados por contacto con una corriente circulante de aceite enfriado. Esta corriente circulante de aceite también diluye los residuos de cera. Los residuos diluidos son retirados del fondo del tambor y recirculados después del enfriamiento en la purga del aceite circulante refrigerado. El exceso de aceite es regresado al fraccionador. El compuesto ligero de gasóleo es cargado al tambor de purga de coque como requisito para la dilución de la mezcla.

CAPÍTULO III

PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

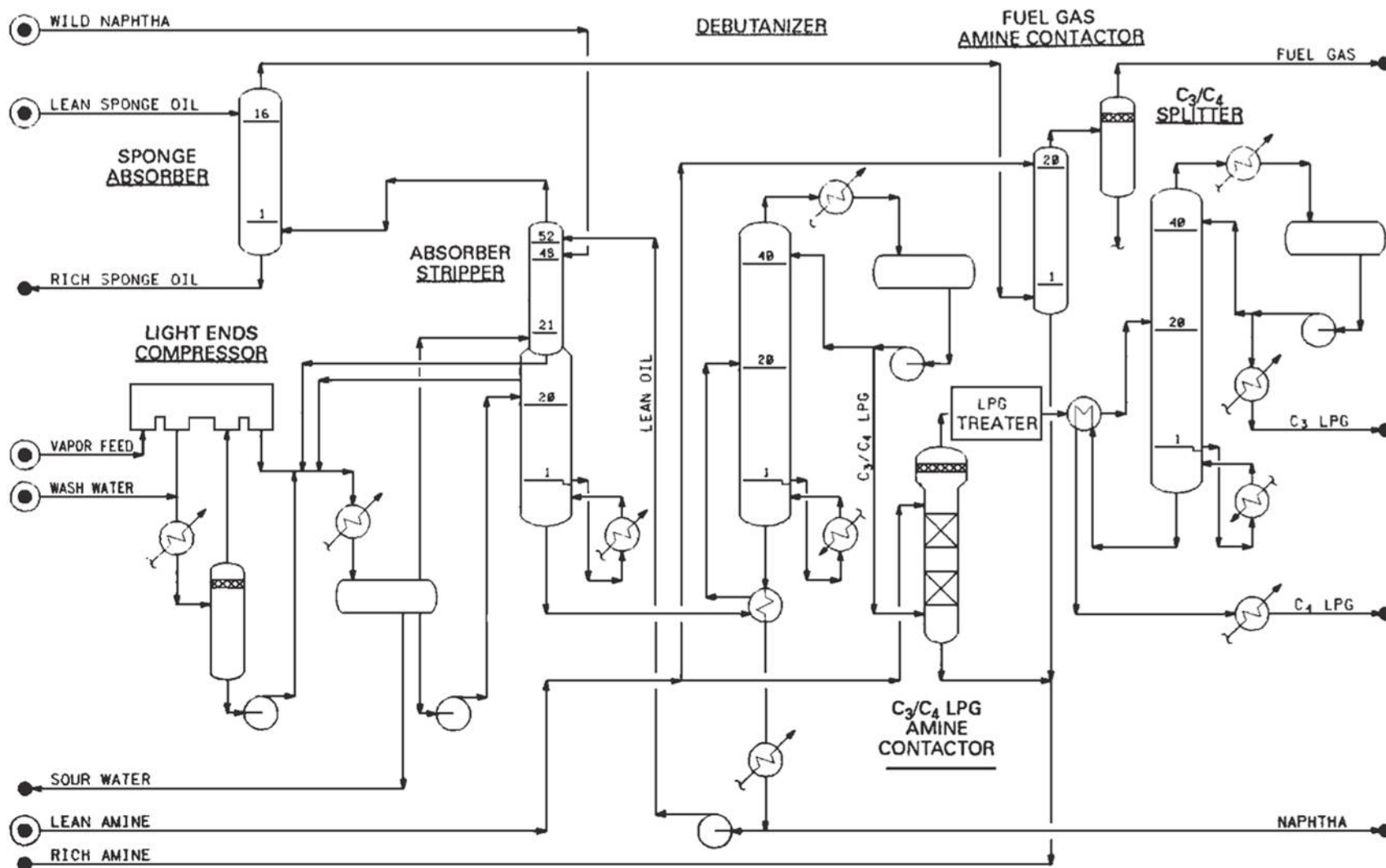


Figura 3.2 Diagrama de flujo de una unidad de recuperación de vapor de una coquizadora retardada



El vapor y los hidrocarburos ligeros de la parte superior de la purga del tambor coquizador son condensados en la purga del condensador antes de ir a la purga del tambor de sedimentación. En el tambor de sedimentación, el aceite es separado del condensado. Después, el aceite es bombeado a los efluentes aceitosos de la refinería, mientras que el agua es bombeada ya sea fuera hacia el sistema de tratamiento o al tanque de almacenamiento de agua de decoquización para su reutilización.

3.2.4. Generación de vapor

El calor removido del fraccionador por la corriente de gasóleo pesado de la bomba de calor es usado para precalentar la alimentación y la generación de vapor. La circulación que pasa a través del serpentín generador de vapor del calentador es proveído por la bomba de agua circulante de alimentación de la caldera.

3.2.5. Cronograma de decoquización

La operación de decoquización consiste de los siguientes pasos:

1. Vaporización El tambor de coque, una vez lleno, es sometido a vapor para remover algún líquido como crudo residual. Esta mezcla de vapor e hidrocarburos es enviada primero al fraccionador y después al sistema de purga de la coquizadora, donde los hidrocarburos (residuos de cera) son recuperados.



2. **Enfriamiento** El tambor de coque es llenado de agua, seguido de un enfriamiento por debajo de 93°C. El vapor generado durante el enfriamiento es condensado en el sistema de purga.
3. **Drenado** El agua enfriada es drenada del tambor y recuperada para su uso.
4. **Descarga** Las tapas del domo y el fondo son retiradas con la finalidad de retirar el coque.
5. **Decoquización** La decoquización hidráulica es el método de corte más común. Consiste en el suministro de agua a alta presión para el corte de coque del tambor de decoquización. Al agua resultante se le separa el coque fino y es reutilizada en el proceso
6. **Apartado y Examinación** Después de que la tapas han sido colocadas, el tambor es apretado, purgado y se le examina la presión.
7. **Calentamiento** El vapor de agua y vapores del tambor de coque caliente son utilizados para calentar el tambor de coque frío. El Agua condensada es enviada al tambor de purga. Los hidrocarburos condensados son enviados al fraccionador de la coquizadora o al tambor de purga.
8. **Coquización** El tambor caliente de coque es llenado nuevamente de de la corriente de la fraccionadora, y el ciclo se repite para el otro tambor.

CAPÍTULO III

PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA

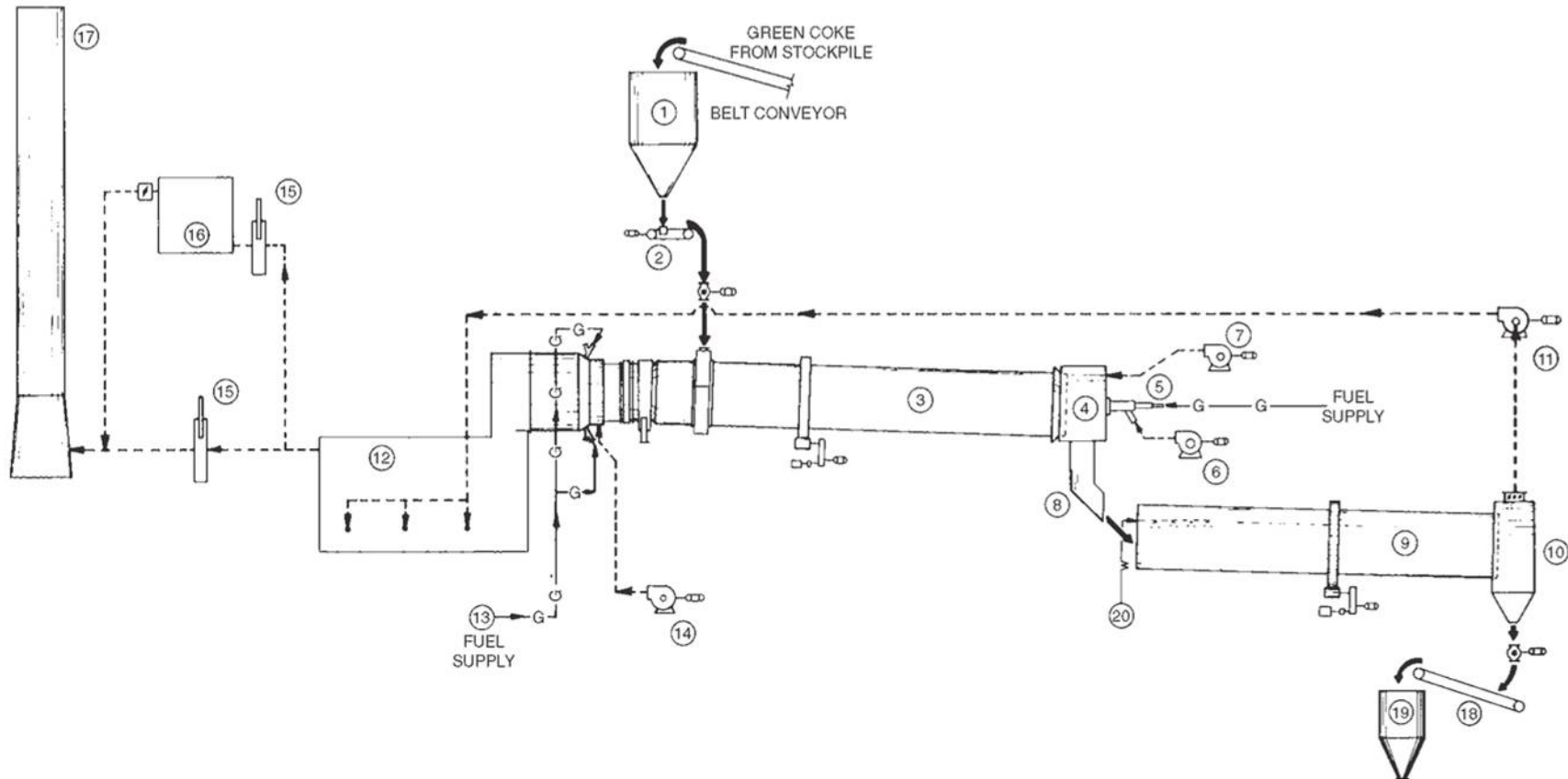


Figura 3.3

Esquema simplificado de una planta de calcinación de coque. Caso A: horno rotatorio. 1 = Alimentación; 2 = Peso del alimentador; 3 = horno rotatorio con cuchara alimentadora; 4 = horno de descarga con capucha; 5 = sistema de descarga; 6 = ventilador primario; 7 = ventilador secundario; 8 = rampa de transferencia; 9 = enfriador rotatorio; 10 = capucha de descarga del enfriador; 11 = ventilador de agotamiento del enfriador; 12 = incinerador; 13 = quemador auxiliar del incinerador; 14 = ventilador del incinerador; 15 = compuertas de tiro; 16 = calentador de carga térmica de desecho con ventilador; 17 = pila; 18 = transportador de producto; 19 = almacenamiento de producto; 20 = agua de apagado.



3.2.6. Unidad de recuperación de vapor

Las corrientes de vapor y líquido del tambor del fraccionador son procesadas más adelante en la unidad recuperadora de vapor. La corriente de vapor es comprimida y enfriada, las corrientes de vapor y líquido resultantes son enviadas al absorbedor en donde la alimentación de vapor va al fondo del absorbedor y el líquido va al domo.

El absorbedor produce corrientes de fondo que contienen mayor cantidad de C_3 y material pesado, en la alimentación. La parte superior del absorbedor contiene C_2 y porciones ligeras, además de materiales no recuperables como C_3 y pesados. Estos materiales no recuperables de la corriente que contiene las porciones de C_3 y pesados, son recuperados en el absorbedor empacado para ser recirculados de nueva cuenta al fraccionador. Las porciones de C_2 y materiales ligeros salen del domo del absorbedor empacado y pasan a través de un absorbedor de amina donde el ácido sulfhídrico es removido antes de que se encienda el sistema de combustión de gas.

El fondo del absorbedor fluye al debutanizador, donde el C_3 y C_4 son removidos por la parte superior, saliendo una nafta estabilizada como productos de fondo. La nafta puede ir al almacenamiento de producto o más lejos del proceso, según sea requerida.

El destilado de la debutanizadora, o gas licuado de petróleo C_3 - C_4 (LPG), va a la sección de "tratamiento", donde el ácido sulfhídrico, mercaptanos y otros compuestos azufrados son removidos.

3.2.7. Planta de calcinación de coque

Dos métodos para la calcinación de coque están comercialmente disponibles. Estos son el método de horno rotatorio, como se muestra en la figura



3.3 y el método de solera rotatoria, como se muestra en la figura 3.4. El método de horno rotatorio es el mas viejo de los dos métodos y ha estado en uso por mucho años. El método de solera rotatoria recientemente ha estado ganando popularidad. Los dos métodos son similares en concepto pero difieren en detalles mecánicos.

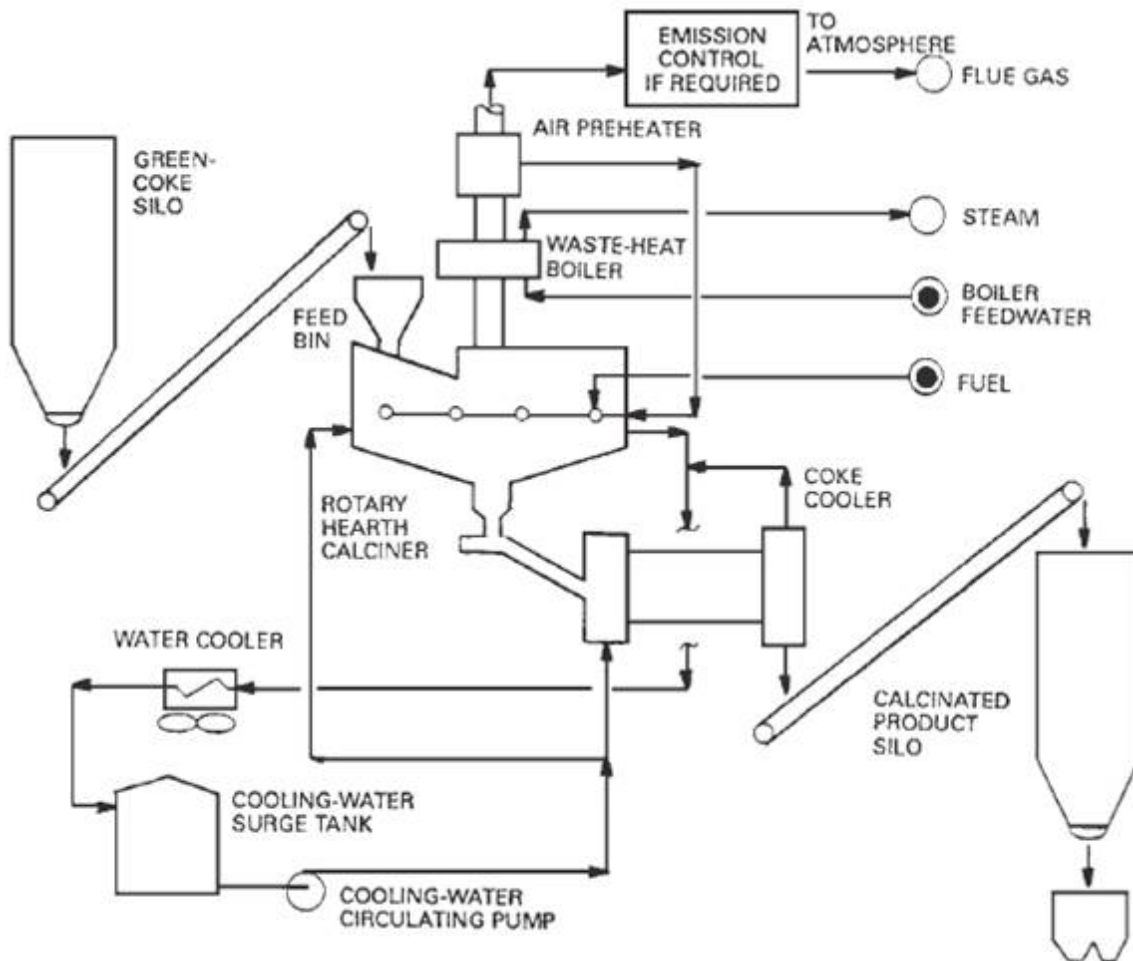


Figura 3.4 Diagrama simplificado de una planta de calcinación de coque. Caso B; calcinador rotatorio.

El coque que no ha sido calcinado aún para remoción de humedad y materia volátil, es denominado “coque verde”. Después del drenado, el coque es



cargado a una trituradora y después al compartimiento de alimentación del horno. La rapidez de carga al horno es controlada por un alimentador de paso continuo.

En el horno, primero la humedad residual y subsecuentemente la materia volátil son removidas conforme el coque verde se mueve a contracorriente al flujo de calor. El calor del proceso se suministra al horno a través de un quemador el cual está diseñado para manejar el combustible disponible. Otro origen del calor de proceso es la combustión de materia volátil generada por el coque verde en el horno.

El coque verde sale del horno y es descargado dentro del enfriador rotatorio, donde es apagado (enfriado) directamente con agua en spray a la entrada y enfriado más adelante por una corriente de aire del ambiente, el cual es arrastrado a través del enfriador. El coque es transportado del enfriador rotatorio a almacenamiento.

Un horno calcinador rotatorio de coque se muestra en la figura 3.5.

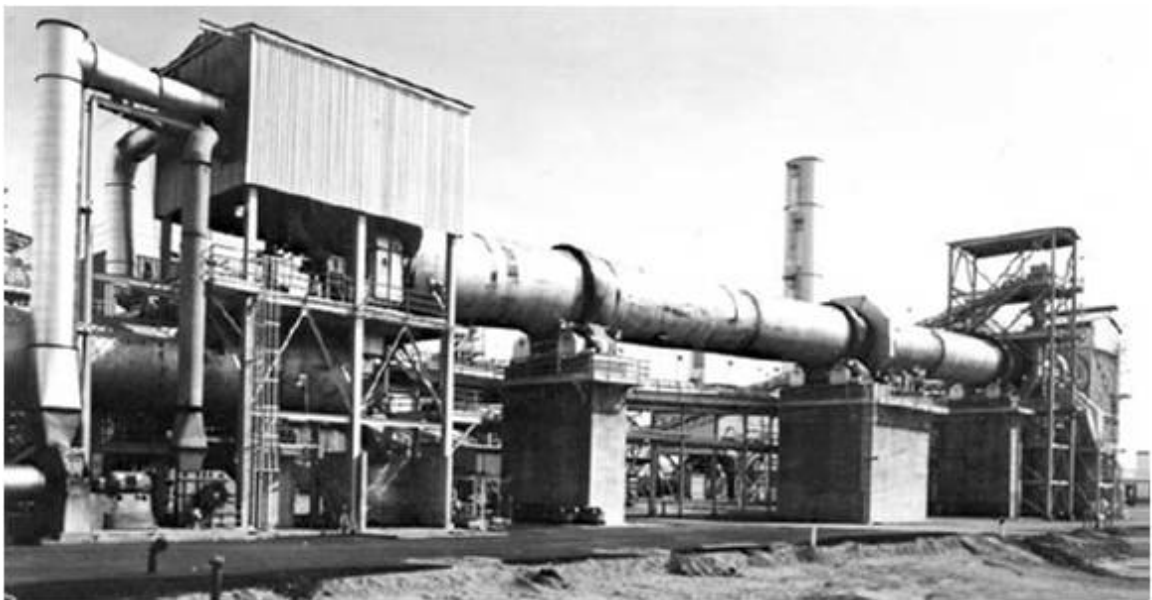


Figura 3.5 *Planta de calcinación de coque.*



3.3. CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN

Los residuos pesados así como los residuos de vacío u ocasionalmente los residuos atmosféricos son las corrientes de alimentación, las cuales son las mas comúnmente usadas en la coquización retardada. Para los usos especiales en los cuales el coque de alta calidad de aguja es deseado, ciertos aceites pesados altamente aromáticos o las mezclas de tales aceites pesados se pueden utilizar en lugar de otro.

3.3.1. Producción de coque de grado regular

El coque producido por la mayoría de las coquizadoras retardadas en operación hoy en día es un coque de grado regular conocido como “coque esponja”. Dependiendo del nivel de impurezas presentes, el coque puede ser conveniente para uso en la manufactura de electrodos para la industria del aluminio o alternativamente para uso como combustible.

Los residuos de petróleo de la refinación de una torre de vacío, o de una atmosférica, o algunas veces de una mezcla de ambas, son la alimentación comúnmente utilizada en la producción de coque de grado regular.

La tabla 3.1 muestra las características mas importantes de alimentaciones para varios residuos de vacío.



Tabla 3.1 Características de corrientes de alimentación de varios residuos de vacío.

Tipo de Crudo	Africano	Suroeste de Asia	Mexicano	Medio Oriente
TBP, °C	482+	482+	538+	538+
Densidad, °API	12.8	17.1	4.0	8.2
Carbón conradson, %w	5.2	11.1	22.0	15.6
Azufre, %w	0.6	0.5	5.3	3.4
Metales (Ni + V), ppm	50	44	910	90

Residuo de Carbón. En cuanto a la cantidad de coque que será producido de alguna alimentación en particular, la característica más importante para ser considerada es el residuo de carbón. El residuo de carbón puede ser definido como residuo carbonoso formado después de la evaporación y pirólisis de un producto de petróleo.

Azufre. El azufre es una impureza indeseable en la alimentación ya que se tiende a concentrar en el coque y en los productos líquidos pesados.

Metales. Los metales, tales como el níquel y el vanadio también son impurezas indeseables en la alimentación, los cuales tienden a estar presentes en cantidades cada vez mayores en alimentaciones más pesadas. Los metales presentes en la alimentación tienden a concentrarse casi enteramente en el coque.

Punto de Corte TBP Para residuos de vacío un punto de corte de punto de ebullición verdadero (TBP) típico es 538°C, pero este será mayor o menor dependiendo del crudo. El punto de corte TBP definirá la concentración de CCR (Carbón Conradson), azufre, y metales en la



alimentación y de cierto modo afecta el rendimiento y la calidad del producto.

3.3.2. Producción de Coque aguja

El coque aguja es un coque de calidad superior usado en la manufactura de electrodos de grafito de alta calidad para la industria del acero. Esta aplicación se debe a su excelente conductividad eléctrica, buena resistencia mecánica a altas temperaturas, bajo coeficiente de expansión térmica, bajo contenido de azufre y bajo contenido de metales.

3.3.3. Residuos de hidrosulfuración de las corrientes de alimentación

Para combatir los problemas de las impurezas y el bajo rendimiento que resultan de usar residuos de mala calidad muy pesados como corrientes de alimentación, hay una tendencia cada vez mayor a emplear residuos de hidrosulfuración a contracorriente en la unidad de coquización retardada. Cuando esto ocurre, los metales y el CCR, así como los niveles de azufre de la corriente de alimentación, son reducidos. Esto da lugar a un menor rendimiento de coque de alta pureza y resultando un mayor rendimiento de productos líquidos limpios.

3.4. RENDIMIENTO Y PROPIEDADES DE PRODUCTOS

3.4.1. Reacciones

La coquización retardada es una reacción endotérmica. Con ayuda del horno se suministra el calor necesario para completar la reacción de coquización en el



tambor de coque. El mecanismo exacto de la coquización retardada es tan complejo que no es posible determinar la gran variedad de reacciones químicas que ocurren (Anexo II). Sin embargo se pueden distinguir tres etapas distintas que se llevan a cabo:

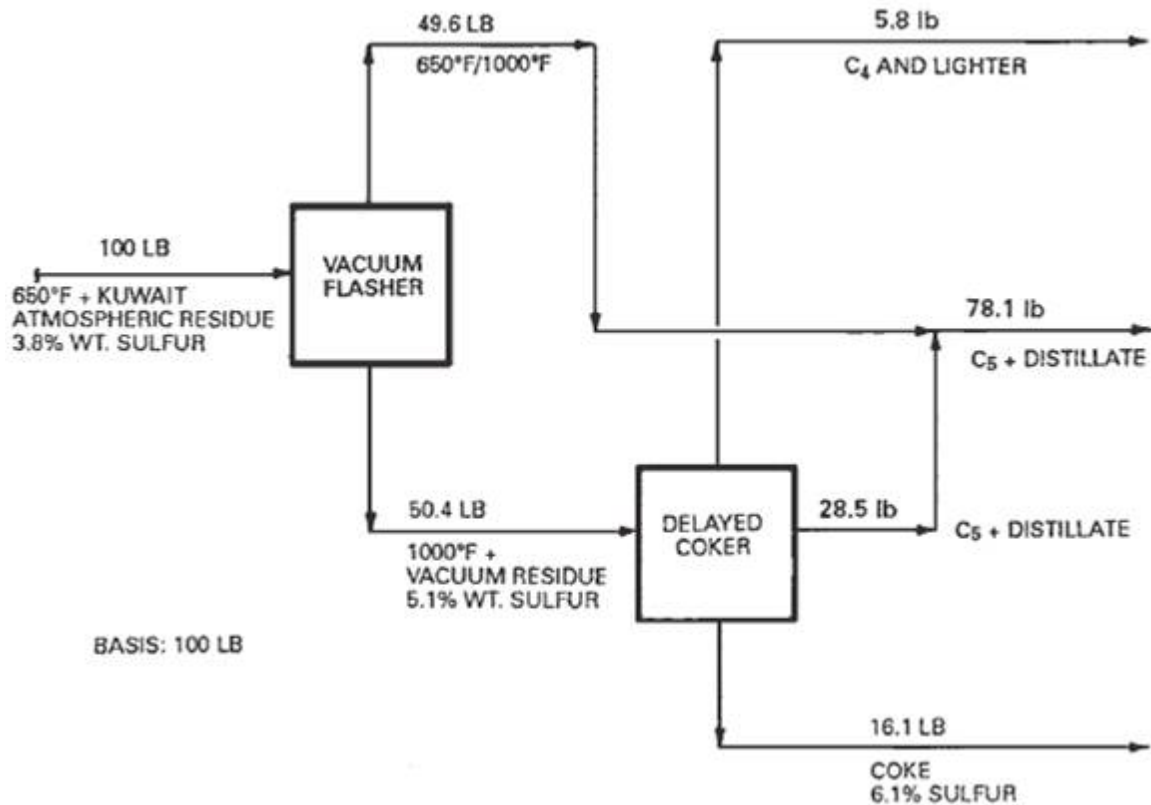


Figura 3.6 Esquema A; destilación de vacío seguido por la coquización retardada

1. Vaporización parcial y cracking suave de la alimentación ya que pasa a través del horno.
2. Cracking del vapor ya que pasa a través del tambor de coque.
3. Cracking y polimerización sucesiva de líquidos pesados atrapados en el tambor hasta su conversión a vapor y coque.



3.4.2. Productos

Cuatro tipos de productos son producidos por la coquización retardada: gas, nafta, gasóleo y coque.

Gas. El gas producido en la coquizadora es alimentado a la unidad de recuperación de vapor, donde LPG y gas combustible de refinería son producidos. Típicamente, el LPG después de su tratamiento para remover H_2S y mercaptanos, es dividido para separar los productos C_3 y C_4 . El LPG de la coquización es usado como materia prima para la alquilación o para la unidad de polimerización.

Nafta. La nafta ligera del coque, después de la estabilización en la unidad de recuperación de vapor, es endulzada con mercaptanos y después usada en el pool de gasolinas. La nafta pesada del coque puede ser hidrotratada y utilizada más adelante como materia prima en el reformador catalítico o directamente en el pool de gasolinas.

Gasóleo. El gasóleo ligero de la coquización puede ser hidrotratado para la estabilización del color y utilizado en la mezcla del depósito No. 2 de destilado de la refinación para el combustóleo. El gasóleo pesado o de la coquización total es comúnmente utilizado como materia prima del desintegrador catalítico o del hidrodeseintegrador. Este uso del gasóleo de la coquización puede resultar en un incremento considerable de la refinación de gasolina, combustible de avión o producción de diesel.



Coque. Dependiendo de la unidad de alimentación y las condiciones de operación, diferentes tipos de coque pueden ser producidos.

3.4.3. Variables de Operación

Tres variables básicas de operación contribuyen a la calidad y rendimiento de los productos de la coquización retardada. Estas son la temperatura, presión y relación de recirculación.

Temperatura

La temperatura es utilizada para controlar el material combustible volátil (VCM) por sus siglas en inglés Volatile Combustible Material, contenido en los productos de coque. La tendencia actual es producir coque con un rango de VCM entre 6.0 y 8.0 wt%. Estos dan lugar a un coque más duro y, si la estructura y los niveles de impureza son aceptables, en un coque más deseable en grado de aluminio. A presión constante y razón de circulación constante el rendimiento del coque decrece conforme la temperatura en el tambor se incrementa. Dado que la coquización retardada es una reacción endotérmica, el horno suministra todo el calor necesario para promover la reacción de coquización. Si la temperatura está muy baja, la reacción de coquización no se llevará a cabo lo suficiente y el avance o formación de coque suave ocurrirá. Cuando la temperatura es demasiado alta, el coque formado generalmente es muy duro y difícil de quitar del tambor de coque con equipo de decoquización hidráulico. Las altas temperaturas también incrementan el potencial de coquización de los tubos del horno y/o líneas de transferencia. La temperatura a la salida del horno y la temperatura del vapor correspondiente al tambor del coque debería de ser mantenida dentro de los límites inferiores. Aunque hay un incentivo para incrementar la temperatura del



tambor de coque, para compensar la pérdida en el rendimiento del líquido, tiende a asociarse a alimentaciones pesadas, por lo que hay un rango muy pequeño disponible para hacerlo.

Presión

A temperatura y razón de recirculación constantes, el efecto de incrementar la presión es retener mas los hidrocarburos pesados en el tambor de coque. Esto aumenta la producción del coque y aumenta levemente la producción de gas mientras que disminuye la producción de pentano y productos de líquidos pesados.

El uso de una alimentación más pesada de coquización puede producir coque de grado combustible, teniendo un valor en el mercado del 15 al 30 porciento de eso para coque de grado aluminio con manejo de diseño económico para la producción mínima absoluta del coque, aunque resulta en un costo en dirección creciente para la capacidad del vapor.

Razón de recirculación

La razón de recirculación tiene el mismo efecto general que la presión en la distribución del producto; es decir, conforme la razón de recirculación es incrementada, la producción de coque y gas se incrementa mientras la producción de pentano y líquidos pesados decrece. La razón de recirculación es usada primeramente para controlar el punto final de la coquización del gasóleo. La misma economía que está forzando la operación de las coquizadoras para bajar las presiones de operación está también en el trabajo requerido para la razón de recirculación. Se han reportado unidades operando a razones de recirculación tan



bajas como 3%. En general, una refinería opera a razones de recirculación tan bajas como la calidad del producto y la operación de la unidad lo permitan.

Otras variables

Es posible considerar la coquización retardada como dependiente sobre tres clases correlacionadas de variables. Estas son las variables de las corrientes de alimentación, variables de proceso y variables de ingeniería (ver figura 3.7)

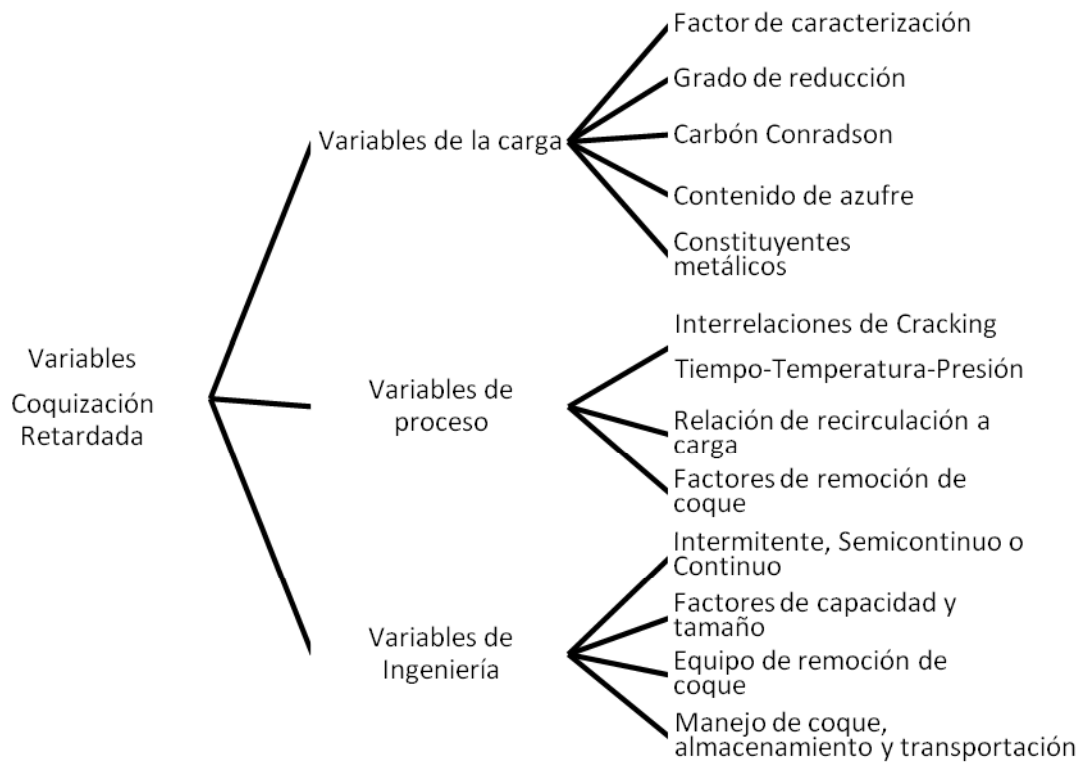


Figura 3.7 Variables correlacionadas de la coquización retardada (Virgil B. Guthrie, *Petroleum Products Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1960)



3.5. TIPOS, PROPIEDADES Y USOS DEL COQUE DE PETRÓLEO

Hay varios tipos de coque de petróleo producidos, dependiendo del tipo de proceso usado, condiciones de operación y propiedades de las corrientes de alimentación. Todos los coques, como el producido en la coquización, son llamados coques “verdes” y contienen algunos hidrocarburos de alto peso molecular, los cuales salieron de las reacciones incompletas de la carbonización. Estas moléculas carbonizadas incompletamente son referidas a material volátil en el coque. Los coques de grado combustible son vendidos como coque verde, pero el coque usado para hacer ánodos para producción de aluminio o electrodos para producción de acero deben ser calcinados a temperaturas de 1800 a 2400°F (980 a 1315°C) para completar las reacciones de carbonización y reducir los volátiles a niveles muy bajos. Gran cantidad del coque de la coquización retardada es producido duro, poroso y de tamaño irregular con un rango de 20 in (50 cm) por debajo del polvo fino. Este tipo de coque es llamado coque esponja porque se ve como una esponja negra.

Una segunda forma del coque de petróleo que es producido en cantidades cada vez mayores es el coque aguja. El coque aguja deriva su nombre de su microscópica estructura cristalina alargada. El coque aguja es producido de corrientes de alimentación con gran cantidad de aromáticos (FCC cíclica, etc.) cuando una unidad de coquización es operada a presiones altas (100 psig, es decir 690 kPa) y razones de recirculación altas (1:1). El coque aguja se prefiere por encima del coque esponja para la fabricación de electrodo por su baja resistividad eléctrica y su bajo coeficiente de expansión térmico. Ocasionalmente un tercer tipo de coque es producido de manera no intencional. Este coque es llamado esfera de carbón debido a los grupos esferas del tamaño de una pelotilla por lo cual se caracteriza.

Los principales usos del coque de petróleo son los siguientes:



1. Combustible
2. Fabricación de ánodos para celdas electrolíticas para la reducción de alúmina.
3. Uso directo como fuente de carbón para la fabricación de fósforos elementales; carbonato de calcio.
4. Fabricación de electrodos para uso en hornos eléctricos para la producción de fósforo elemental, dióxido de titanio, carbonato de calcio.
5. Fabricación de grafito.

Las características y uso finales del coque de petróleo por fuente y por tipo se dan en las Tablas 3.2 y 3.3

Tabla 3.2 Características del coque de petróleo

Proceso	Tipo de Coque	Características
Retardada	Esponja	Apariencia esponjosa Mayor área superficial Bajo nivel de contaminantes Alto contenido en volátiles Alto HGI (~100[22]) Tamaño típico de 0-6 in (0-15 cm)
	Bola	Apariencia esférica Baja área superficial Pocos volátiles Bajo HGI (<50) Tiende a aglomerarse
	Aguja	Apariencia de aguja Pocos volátiles Alto contenido de carbón
Fluidizado	Fluidizado	Pocos volátiles Alto nivel de contaminantes Bajo HGI (<40) Partículas arenosas negras
Flexicoque	Flexicoque	Alto contenido de metales 80% <200 acoplamiento



Tabla 3.3 Usos finales del coque

Aplicación	Tipo de Coque	Estado	Uso final
Carbón	Aguja	Calcinado	Electrodos Grafito sintético
	Esponja	Calcinado	Ánodos de Aluminio Pigmentos TiO ₂ Incremento de Carbón
	Esponja	Verde	Carburo de silicio Fundiciones Hornos de coque
Uso combustible	Esponja	Verde bituminoso	Calefacción Europa/Japan
	Esponja	Verde	Calentadores industriales
	Bola	Verde	Utilidades
	Fluidizado	Verde	Cogeneración
	Flexicoque	Verde	Cal Cemento

3.5.1. Usos del coque de petróleo

Dependiendo del tipo producido y los niveles específicos de impurezas presentes en el producto final, el coque de petróleo es básicamente usado para tres tipos de aplicaciones. Estas aplicaciones pueden ser clasificadas como combustible, electrodo y metalúrgico. Un cuarto y relativamente nuevo uso en la clasificación puede ser la gasificación, está actualmente bajo evaluación por muchas compañías pero no representa una aplicación significativa por ahora.

Uso como combustible

El uso de coque de petróleo como combustible generalmente cae en dos grandes categorías: combustible para generación de vapor y combustible para plantas de cemento. Más allá de estas aplicaciones, el coque es generalmente mezclado con carbón bituminoso o usado en combinación con aceite o gas. En



general, el coque combustible usado en combinación con carbón bituminoso tiene las siguientes ventajas sobre carbón bituminoso solo:

1. Trituración. El coque es más fácil de moler que el carbón bituminoso, resultando costos más bajos de molienda y menos mantenimiento.
2. Poder calorífico. El poder calorífico del coque de petróleo es mayor, 14,000 Btu/lb, comparado con el del carbón que es de 9000 a 12,500 Btu/lb.
3. Contenido de cenizas. El contenido de cenizas muy bajo (menor que 0.5 % wt) da lugar a menores costos de manejo de cenizas.

Generación de vapor. La generación de vapor por el quemado del coque puede ser lograda en calderas de uso general especialmente diseñadas o en calderas de lecho fluidizado.

Calderas de uso general. Usado de manera comercial en la refinación, produciendo vapor del coque del petróleo sin combustible suplementario. Cuando se usa el carbón bituminoso, el coque puede ser mezclado o almacenado en pilas, en hornos o bandas transportadoras. Con las corrientes de alimentación de coque de alto azufre, la limpieza húmeda del gas puede ser requerida para cumplir con los requisitos de emisión de las calderas de uso general.

Calderas de lecho fluidizado. Este tipo de generadores de vapor, permiten la explotación de una amplia gama de bajos costos, bajo grado, alto contenido de cenizas y alto contenido en azufres de combustibles para



producir vapor eficientemente sin ningún efecto dañino para el medio ambiente.

Plantas de cemento. El coque puede ser utilizado con carbón, gas natural, gasóleo, o crudo como combustible complementario en hornos de calcinación. El coque en sí no contiene suficiente material volátil para producir una flama sostenible por sí misma, y como resultado no puede ser quemado sólo en hornos de cemento.

El azufre contenido en el coque reacciona con el cemento para formar sulfato, el cual reduce lo requerido de sulfato de calcio en el cemento.

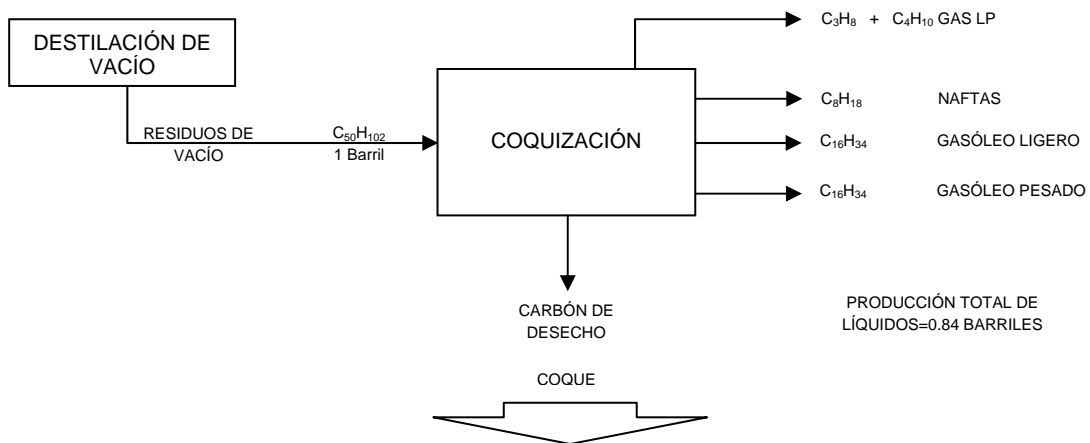
Uso para electrodos. Con poco azufre y pocos metales, el coque esponja que resulta después de la calcinación, puede ser usado para fabricar ánodos para la industria del aluminio. La industria del aluminio es un gran consumidor de coque. El coque aguja es un coque altamente dispuesto producido a partir de corrientes de alimentación especiales con bajo contenido de azufre y aromáticos. El principal uso de coque aguja calcinado es en la elaboración de electrodos de grafito para los hornos de arco eléctricos en la industria del acero.

Uso metalúrgico. El coque de petróleo con un bajo contenido de azufre (2.5 %wt o menos) puede ser usado en la metalurgia ferrosa cuando es mezclado con carbón de coque de baja volatilidad. El coque del petróleo usado en fundiciones o para la acería realza las características del carbón de coque reduciendo la cantidad total de volátiles y aumentando el poder calorífico medio.



Uso para gasificación. El uso del coque retardado como alimentación para gasificación está actualmente bajo investigación por muchas compañías. La gasificación de gas de bajo Btu o syngas (gas de síntesis) puede ser realizada a través del uso de técnicas de oxidación parcial. El gas de bajos Btu puede ser usado como gas combustible de refinería; el syngas puede ser usado para la producción de metanol como mezcla combustible para automóviles o como una alimentación para otros procesos químicos. La oxidación parcial también puede ser usada para producir un incremento en el hidrogeno necesario para la refinación de crudos pesados o con alto contenido de azufre en productos comerciales. La cantidad de gas de bajo Btu que puede ser dirigido en las refinerías existentes puede ser limitado por el equipo existente. Sin embargo, en las nuevas refinerías una gran parte del combustible requerido puede ser satisfecho por la gasificación.

3.6. FUNCIÓN DE LA COQUIZACIÓN



CAPÍTULO III

PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA



La creciente demanda de gasolinas y ligeros, junto con la menor utilización de combustóleo motiva la necesidad técnica y económica de la conversión de fondos.

La coquización es un proceso de desintegración térmica de residuos en el cual se produce gas combustible, naftas, gasóleos y coque. La coquización es una desintegración técnica donde las moléculas de pesados se rompen en una serie de moléculas más ligeras, mientras se precipitan moléculas pesadas de carbón en forma de coque. La coquización es un proceso que genera carbón de desecho.

IV

SIMULACIÓN DE PROCESOS DE REFINACIÓN

Dentro de la estrategia general de ingeniería de procesos, el diseño de procesos puede considerarse constituido por tres etapas: Síntesis de procesos, Simulación de procesos y Optimización (figura 4.1)

Síntesis de procesos es la etapa en la cual se crea la estructura básica del diagrama de flujo; esto es, se seleccionan los equipos a ser utilizados, con sus correspondientes interconexiones, y se establecen los valores iniciales de las condiciones de operación.

Simulación de procesos es la etapa en la cual se requiere solucionar balances de materia y energía para un proceso en estado estacionario, calcular dimensiones y costos de los equipos y efectuar una evaluación económica preliminar del proceso.

La Optimización puede ser paramétrica, modificando parámetros tales como presión o temperatura, o estructural cuando se hacen modificaciones al diagrama de flujo involucrando a los equipos y/o sus interconexiones.

El resultado de estas tres etapas es el diagrama de flujo de procesos en una forma no definitiva puesto que se continuará ahora con lo que se conoce como *ingeniería de detalle*, la cual implica aún una enorme cantidad de trabajo.

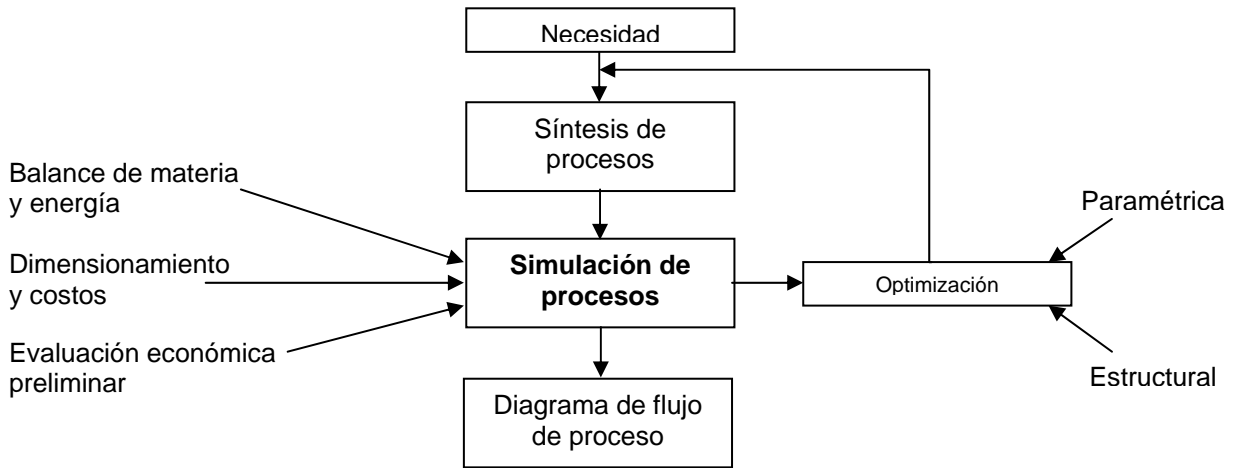


Figura 4.1 Diseño de procesos

4.1.1. Simulación de procesos

La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso con base en una representación del mismo, mediante modelos matemáticos. La solución de éstos se lleva a cabo por medio de programas de computadora y permite tener un mejor conocimiento del comportamiento de dicho proceso.

En los últimos años, la simulación de procesos en estado estacionario ha llegado a ser una herramienta de apoyo importante para el diseño de procesos químicos. La simulación de procesos está jugando un papel muy importante en la industria química como una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales.

4.1.1.1. Aplicaciones de la simulación de procesos

La simulación de procesos químicos es una herramienta moderna que se ha hecho indispensable para la solución adecuada de los problemas de proceso.



Permite efectuar el análisis de plantas químicas en operación y llevar a cabo las siguientes tareas, las cuales son comunes en las diversas ramas de la industria química:

- Detección de cuellos de botella en la producción.
- Predicción de los efectos de cambios en las condiciones de operación y capacidad de la planta.
- Optimización de las variables de operación.
- Optimización del proceso cuando cambian las características de los insumos y/o las condiciones económicas del mercado.
- Análisis de nuevos procesos para nuevos productos.
- Evaluación de alternativas de procesos para reducir el consumo de energía.
- Análisis de condiciones críticas de operación.
- Transformación de un proceso para desarrollar otras materias primas.
- Análisis de factibilidad y viabilidad de nuevos procesos.
- Optimización del proceso para minimizar la producción de desechos y contaminantes.
- Entrenamiento de operadores e ingenieros de proceso.
- Investigación de la factibilidad de automatización de un proceso.

La variedad de aplicaciones de los simuladores de procesos es muy grande.

En principio, la simulación de procesos puede ser útil en todas las etapas del desarrollo de un proyecto industrial. En las diferentes etapas de un proyecto, puede haber necesidad de realizar simulaciones con diferentes niveles de sofisticación. La simulación de procesos puede usarse en las siguientes etapas de desarrollo de un proyecto industrial:



- a) Investigación y desarrollo. Una simulación sencilla se puede usar para probar la factibilidad técnica y económica del proyecto.
- b) Etapa crítica en la toma de decisiones. Se prueban diferentes alternativas de proceso y condiciones de operación y se toman decisiones. Cuando un proceso es económicamente atractivo, se deben probar diferentes alternativas de tamaño y localización de la planta industrial y determinar condiciones de operación óptimas.
- c) Planta piloto. Simulación con modelos más sofisticados para obtener mejores estimaciones de las condiciones de operación a escala industrial.
- d) Diseño. La simulación proporciona todos los datos de proceso requeridos para el diseño detallado de los diferentes equipos.
- e) Simulación de plantas existentes. Puede ser muy útil cuando es necesario cambiar las condiciones de operación, o cuando se quieren sustituir materias primas.

Aun cuando en sus inicios la simulación de procesos estuvo enfocada principalmente a la industria petroquímica y de refinación del petróleo, su aplicación se ha ido extendiendo a otras industrias tales como la de combustibles sintéticos, pulpa y papel, cemento, metales, minerales, alimentos, etc., en donde se involucra la fase sólida.

Un aspecto muy importante en los simuladores de procesos, es la disponibilidad de propiedades termodinámicas y de transporte de las corrientes del proceso, estas propiedades son fundamentales para efectuar los balances de materia y energía al grado de que si tenemos buenos datos o buenas



correlaciones para las propiedades, entonces los resultados de la simulación serán altamente confiables.

Los simuladores modernos deben de permitir la selección de los modelos de propiedades termodinámicas adecuados para la naturaleza de los componentes químicos, estado de agregación y condiciones de operación. Las corrientes del proceso pueden ser:

- Gases a baja y alta presión.
- Soluciones líquidas con componentes no polares, polares y electrolitos a baja y alta presión.
- Sólidos en suspensión o finamente divididos.

Estas características son las que permiten que un simulador de procesos pueda representar una gran variedad de plantas industriales.

4.1.2. Algoritmos de solución de los modelos matemáticos

Los modelos matemáticos son el elemento esencial en un simulador de procesos. Los modelos de un proceso químico son todas las relaciones matemáticas derivadas de las leyes de conservación, las leyes de la termodinámica y las restricciones de control y de diseño.

En el caso de la simulación de procesos en estado estacionario, el modelo matemático del proceso está constituido, en general, por un enorme sistema de ecuaciones algebraicas no lineales para cuya solución existen tres algoritmos: el método modular secuencial, el método orientado a ecuaciones y el método modular simultáneo.



4.1.2.1. Método modular secuencial

La estructura modular secuencial implica la interpretación del diagrama de flujo del proceso como un grupo de unidades de procesos (equipos), para cada una de las cuales existen subrutinas de cálculo o módulos. Dentro de este concepto, en un simulador se cuenta con una biblioteca de módulos que puede ser usada para simular una gran diversidad de diagramas de flujo de proceso en una estructura flexible.

En este método, un módulo o subrutina de cálculo para una unidad de proceso dada, calcula las variables de las corrientes de salida de esa unidad de proceso con base en el modelo matemático correspondiente a ese equipo, conocidas las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de equipo de esa unidad de proceso.

4.1.2.2. Método orientado a ecuaciones

Consiste básicamente en la solución simultánea de las ecuaciones que describen el diagrama de flujo, es decir, resolver el enorme sistema de ecuaciones algebraicas no lineales que constituye el modelo matemático del proceso completo, por algún procedimiento de solución de sistemas de ecuaciones.

4.1.2.3. Método modular simultáneo

Este método intenta aprovechar algunas ventajas de los dos métodos descritos anteriormente. Se usa la estructura modular tradicional pero a su vez se resuelve un sistema de ecuaciones simultáneas incluyendo a todas las variables de las corrientes. La diferencia principal consiste en que el sistema de ecuaciones



a resolver es un sistema simplificado de más fácil solución que el sistema de ecuaciones que se resolvería en el método orientado a ecuaciones. Este sistema simplificado está formado por modelos ingenieriles aproximados o representaciones lineales de los modelos rigurosos (ecuaciones no lineales).

4.1.3. Subrutinas de cálculo

Como se comentó anteriormente, la estructura modular es la más utilizada en simuladores de procesos de propósitos generales y con base en este esquema un simulador cuenta con una biblioteca de módulos que pueden ser usadas de acuerdo a las necesidades del diagrama de flujo del problema a resolver.

Un módulo o subrutina de cálculo para una unidad de proceso o equipo calcula las variables de las corrientes de salida de esa unidad de proceso, con base en el modelo matemático correspondiente a ese equipo, conocidas las variables de las corrientes de entrada y los parámetros de equipo de esa unidad de proceso.

Una característica fundamental de un módulo en un simulador de propósitos generales es que debe ser capaz de calcular los diversos tipos de problemas que se puedan presentar para el tipo de equipo al que representa, y tener la capacidad de ser aplicable a una gran variedad de sustancias.

4.1.4. Opciones termodinámicas

El diseño y simulación de procesos químicos necesitan de datos de propiedades físicas, termodinámicas y de transporte y éstos se calculan a partir de modelos de propiedades con base teórica o empírica. La representación precisa de las propiedades es fundamental para la simulación de procesos. Los errores en la



simulación por una mala selección del modelo de propiedades físicas no se pueden detectar o prevenir fácilmente, los resultados parecen correctos, pero no lo son.

El comportamiento de una solución depende de la naturaleza de cada uno de sus componentes, de las cantidades presentes y de las condiciones de presión y temperatura. A su vez, el comportamiento de cada compuesto está relacionado a las fuerzas intermoleculares que actúan en el nivel molecular y a su interacción con los otros compuestos. Cada modelo termodinámico ha sido desarrollado para ciertos intervalos específicos de condiciones, y para ciertos tipos de sustancias, no pueden reproducir el comportamiento de todos los compuestos y en todas las condiciones.

4.1.5. Principios para el análisis y simulación de procesos de refinación

Desde un punto de vista físico y químico la industria del petróleo es la más compleja de todas las industrias químicas de proceso. Sin embargo, se puede lograr un entendimiento total de su funcionamiento, sin adentrarse en los problemas de diseño, construcción y funcionamiento, a través del estudio de los principios o fundamentos en que se basa la operación de esta industria.

La refinación del petróleo es esencialmente un proceso de separación que involucra principalmente la destilación y seguido de algunas modificaciones químicas necesarias para poder obtener productos deseables (procesos de reacción). Así, podría asegurarse que esta industria posee dos tipos de procesos: los físicos y los químicos. El estudio de estos procesos se puede realizar tomando en cuenta que éstos deben de cumplir ciertos requisitos fundamentales o principios en los cuales están basados. Estos principios son:



- a) La conservación de la materia
- b) La conservación de la energía
- c) La conservación del *momentum*
- d) El principio del incremento de entropía

Un análisis completo de los procesos se realiza cuando se estudian bajo estos principios. Cuando se aplican únicamente los tres primeros se dice que se aplican los fenómenos de transferencia o transporte de masa, energía y *momentum*, respectivamente y que se llevan a cabo en ellos como resultado de su operación o funcionamiento.

Como se ha mencionado, el número de compuestos contenidos en el petróleo es vasto y así se hace necesaria la caracterización de los productos del petróleo en función de sus propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, para con ello identificar las corrientes involucradas en una operación.

De aquí que, con la identificación de los fenómenos de transferencia, la caracterización de las diferentes corrientes y la aplicación de los principios fundamentales en cada operación del proceso de refinación del petróleo se puede lograr un análisis integral del mismo. El análisis se facilita a través del uso de la simulación de procesos.

La caracterización de las fracciones del petróleo en términos de sus propiedades físicas, termodinámicas y de transporte, es necesaria para realizar un análisis de las operaciones de la refinación del petróleo. La diversidad de productos y su composición es muy vasta en las corrientes que se manejan en la refinación.

Los parámetros básicos necesarios para el uso de métodos de correlación y predicción de las propiedades se enlistan en la tabla 4.1.



Tabla 4.1 *Propiedades necesarias para la caracterización de un producto o corriente en la refinación del petróleo.*

Termodinámicas	Capacidad calorífica
	Entalpía
	Calor vaporización
	Relación o constante de vaporización
	Curva de vaporización instantánea (flash)
Transporte	Factor de compresibilidad
	Viscosidad
	Conductividad térmica
Física	Difusividad
	Volumen específico
	Densidad

4.1.6. *Cómo realizar una simulación*

En el momento de crear una simulación, se deberá escribir las unidades de cómputo consistentes con el programa ejecutivo seleccionado. La tarea es complicada por la gran cantidad de detalles complejos lo cual requiere del uso de una computadora. El manejo de estos detalles requiere de una planeación cuidadosa y de un adecuado uso de las horas-hombre. La figura 4.2 presenta una estrategia sugerida para resolver el problema.

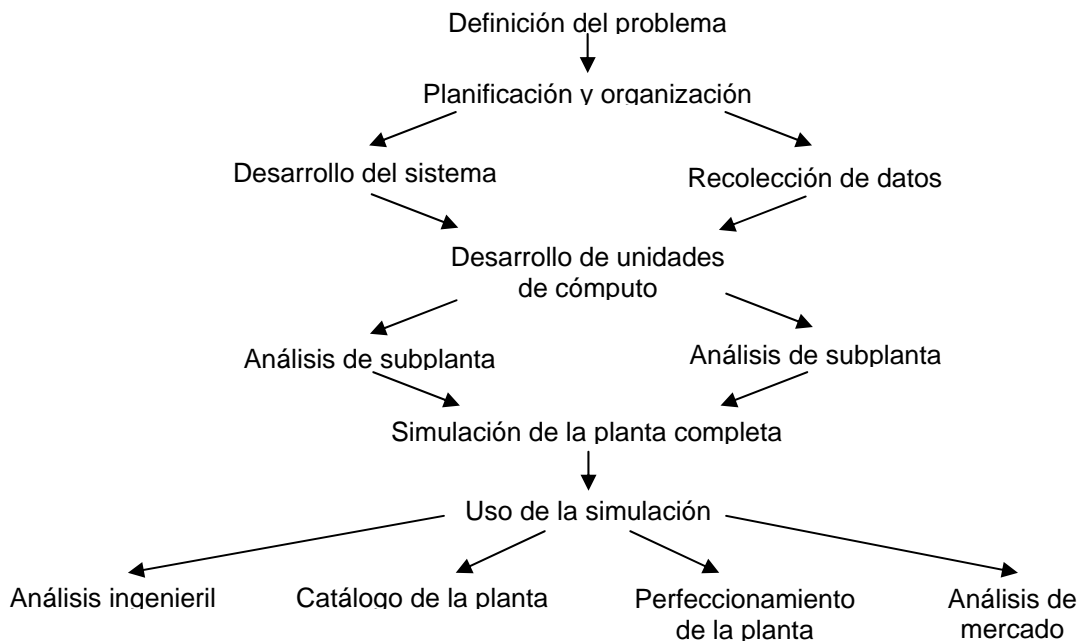
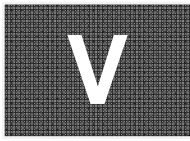


Figura 4.2 *Estrategia general sugerida en la creación de una simulación*



SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE COQUE RETARDADO DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN

Para iniciar la simulación se requirió como primer punto la recopilación de la información necesaria para el inicio de la simulación, esto implicó obtener principalmente los datos de las principales corrientes de alimentación esto es, el flujo o barriles diarios procesados, las condiciones a las que se da la alimentación (principalmente presión y temperatura), los ensayos (assays) de las corrientes de aceite procesado así como las condiciones de salida de las corrientes principales de cada uno de los equipos.

Fue necesario buscar de citas textuales “teóricas” información; también fue necesario contar con información general de lo que implicaba el proceso y en forma muy general, las bases de diseño de la planta, esto es que también se contará con las especificaciones de todos los equipos que involucran el proceso.

Una vez recopilada la información fue necesario ordenarla y obtener la información más importante de ésta. En cuanto a la tecnología del proceso, fue necesario ordenar los diagramas de tubería e instrumentación e identificar en estos las corrientes de alimentación y las principales que están involucradas en el proceso.

Con toda la información ordenada y bien identificada con todas las variables de proceso, la simulación se dividió en tres partes fundamentales:



- a) El conjunto de datos
- b) El programa
- c) El conjunto de modelos matemáticos llamadas unidades de computo o módulos

En la simulación se presentaron varios problemas los cuales se pudieron resolver de la siguiente manera:

1 En la simulación del problema (análisis), se especificaron las variables asociadas con las corrientes de alimentación y las variables de diseño de los módulos unitarios. Las incógnitas fueron las variables asociadas con todas las corrientes adicionales y con las corrientes de producto que salen del proceso. Es decir, se conocían las alimentaciones y los parámetros de los equipos, y se consideraron como incógnitas las condiciones de las corrientes de salida.

2 Algunas de las variables de diseño no estaban especificadas y se impusieron restricciones a algunas variables de las corrientes (regularmente solo restricciones de igualdad). El número de restricciones era igual al número de variables de diseño sin especificar. En el diseño se conocían las alimentaciones y las condiciones principales de las corrientes de salida, y las incógnitas fueron las especificaciones de algunos parámetros de los equipos.

3 En el problema de optimización, las variables asociadas con las corrientes de alimentación y las variables de diseño en ocasiones no estaban especificadas. Las variables sin especificar se determinaron de modo que se minimizara la función objetivo. En este caso, se pudieron especificar restricciones de igualdad y desigualdad.



Para introducir la información del diagrama de flujo de proceso al simulador, usualmente se siguieron los pasos básicos que a continuación se enlistan:

- a) Aclarar el sistema de unidades en que se deseaba trabajar.
- b) Definir los equipos y las corrientes de procesos.
- c) Especificar la totalidad de los compuestos que intervinieron en el proceso. Hubo compuestos que se tuvieron que definir, esto debido a que el compuesto no formaba parte del banco de datos del simulador.
- d) Se seleccionaron los modelos termodinámicos apropiados al problema a resolver para el cálculo de las propiedades.
- e) Se especificó el régimen de flujo y condiciones termodinámicas de las corrientes de entrada al proceso. Como se sabe, es necesario aclarar en cada corriente los flujos (flujo de cada componente o flujo total y composición de todos los componentes menos uno) y dos propiedades de la corriente que frecuentemente son presión y temperatura.
- f) Se especificaron las condiciones de operación de los equipos en el diagrama de flujo.

Una vez que toda la información necesaria fue introducida, se procedió al desarrollo del problema, que en el caso del simulador ASPEN-HYSYS corresponde a la ejecución del problema automáticamente una vez que los grados de libertad del sistema habían sido cubiertos.

Es importante mencionar que HYSYS es un programa interactivo orientado a objetos que difiere de la mayor parte de los simuladores interactivos en dos aspectos principales. En primer lugar cuenta con la estructura para interpretar los comandos en forma interactiva, es decir, ejecutarlos en el momento que recibe la información. El resto de las opciones disponibles requiere de un botón “correr”, el cual debe presionarse cada vez que se ingresan datos nuevos. Por otro lado HYSYS cuenta con la capacidad de ejecutar todos los cálculos relacionados con



las modificaciones de cualquier punto del proceso en forma bidireccional, es decir, tanto para los procesos subsecuentes como para los predecesores. Gracias a esto HYSYS reduce la necesidad de cálculos interactivos con lo que incrementa la velocidad de respuesta. Asimismo, la capacidad de seccionar el diagrama de flujo permite utilizar diferentes opciones de simulación a lo largo del proceso.

El ambiente de HYSYS está compuesto por cuatro interfaces. El primero de estos se denomina PFD (Process Flow Diagram), cuya función es permitir al usuario construir la topología del proceso que desea simular. Asimismo existe el “Libro de Trabajo”, el cual es una colección de hojas de cálculo las cuales despliegan la información del proceso de forma tabular. La vista “Propiedades” que consiste en una colección de páginas que contiene información acerca de los objetos que constituyen el proceso. Por último existe la vista de Resumen, la cual despliega una lista de las corrientes y los módulos considerados.

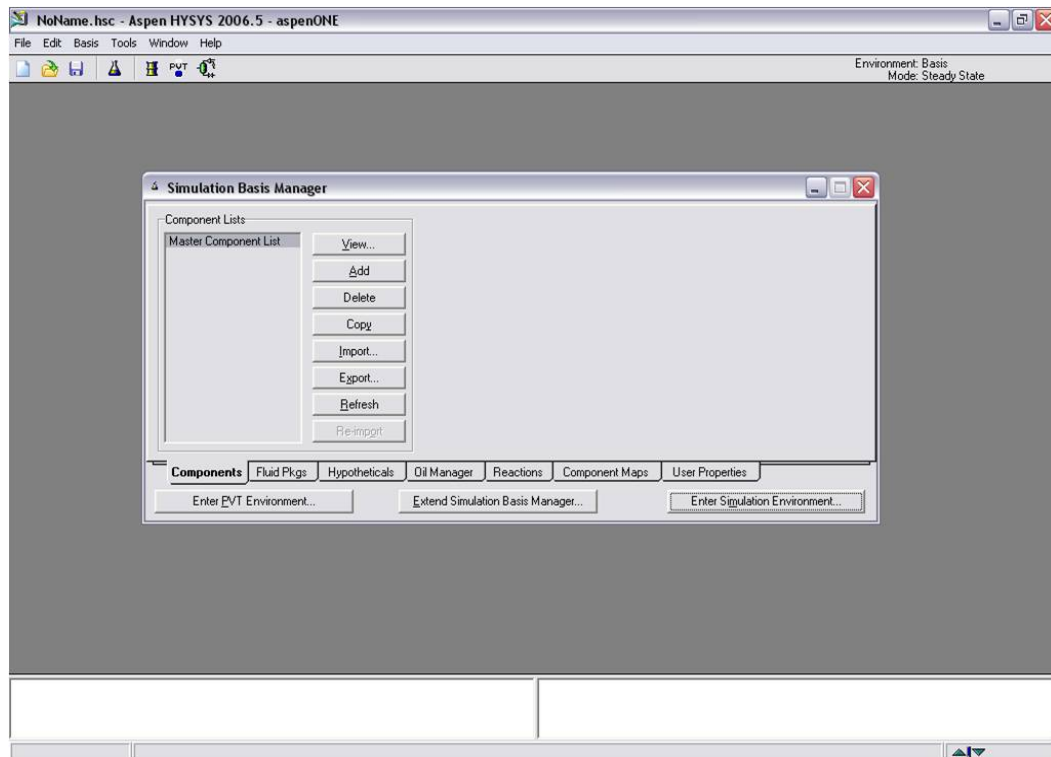


Figura 5.1 Paquete de selección de componentes



Para iniciar la simulación el primer paso fue la selección del método de propiedades y la definición de la base de cálculo. Para tal efecto se empleó el Administrador de Base del Sistema, en el cual se definió el paquete de predicción de propiedades que se quería utilizar como base de cálculo para la simulación en turno. Existe un amplio conjunto de opciones para la selección del paquete de predicción de propiedades (figura 5.2), la mayoría permiten utilizar una ecuación de estado como base y calcular propiedades más específicas con ayuda de correlaciones basadas en el principio de estados correspondientes.

En este mismo punto de la simulación se eligieron los componentes que participan en el proceso (figura 5.1), en este punto quedaron definidos todos los productos y reactantes involucrados.

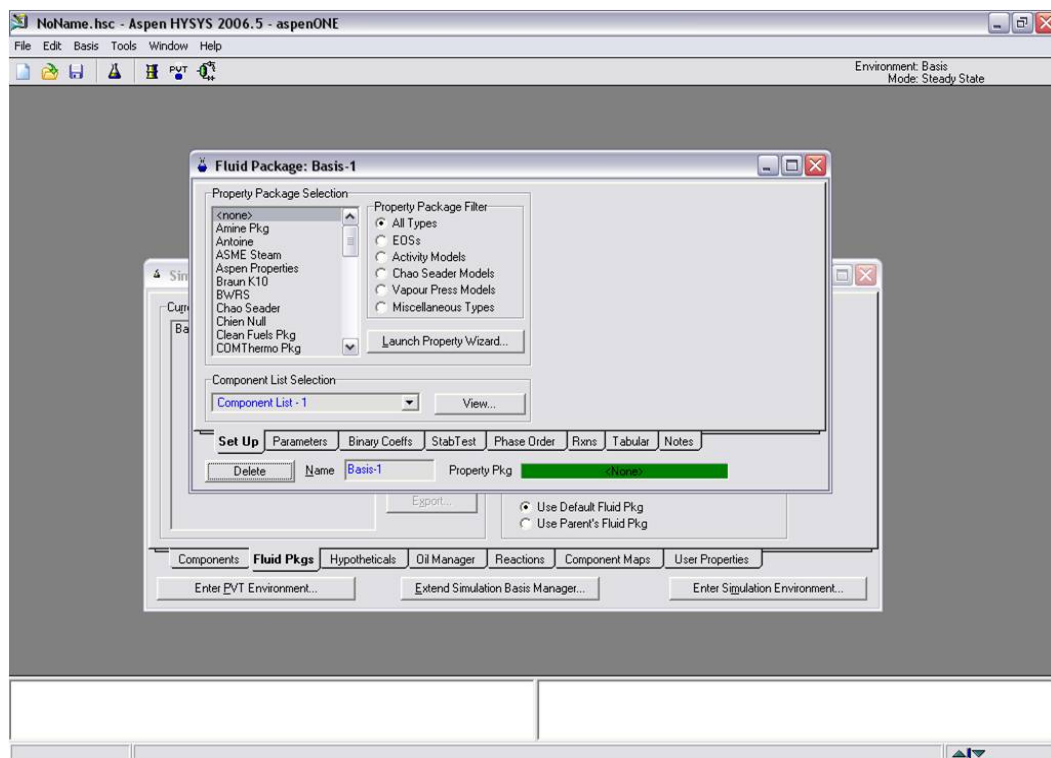


Figura 5.2 Paquete de predicción de propiedades



A continuación fue necesario alimentar los parámetros requeridos para la ejecución de los balances de materia y energía. En la hoja de caracterización (figura 5.3), se encuentra la opción para el ingreso de los ensayos (Assay) y los cortes (Cut/Blend). Una vez abierta esta hoja, se marca la ficha de Assay, en ésta se agrega un nuevo ensayo, esto nos abrirá una nueva hoja, en la que se tienen mas opciones y en la que se agregaron los datos correspondientes a la mezcla (figura 5.4) que en nuestro caso, fueron los ensayos para las naftas, gasóleo ligero y gasóleo pesado. Lo que corresponde a los cortes o mezclas (Cut/Blend), aquí es donde se definió que cantidad o porcentaje de cada uno de nuestros ensayos iba a contener la mezcla de crudo que entrará a la torre fraccionador (figura 5.5); estos datos, al ser introducidos, automáticamente nos da los cortes de la mezcla, aunque se tiene la opción de proporcionar el rango de los cortes, sin embargo, en este caso se optó por que los cortes se hicieran automáticamente.

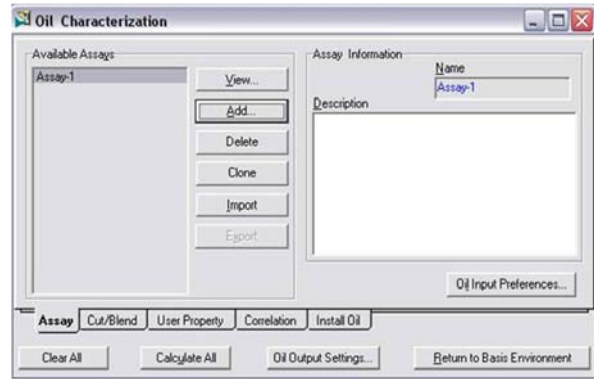


Figura 5.3 Hoja de caracterización de crudo

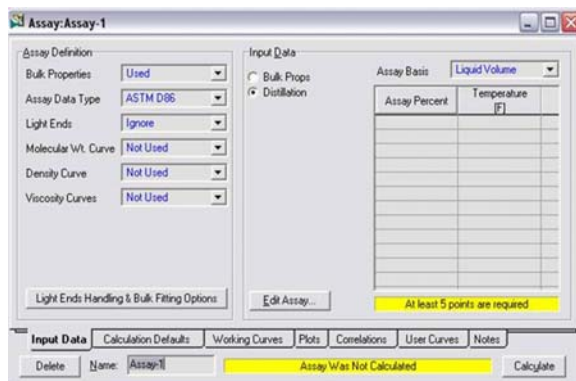


Figura 5.4 Ingreso de ensayos del crudo

El ambiente de simulación de HYSYS puede ser visible una vez que se haya concluido principalmente con el ingreso de los componentes y el paquete de predicción de propiedades; una vez que se ingresaron los datos del crudo en la hoja de caracterización, en la ficha de “Install Oil” se le dio el nombre de nuestra corriente principal, así como la asignación del paquete de propiedades que se utilizaría para ésta. Una vez hecho esto, se pudo ingresar al ambiente de la simulación (figura 5.6)

Una vez hecho esto, se pudo ingresar al ambiente de la simulación (figura 5.6)



En la hoja de composiciones (figura 5.7) - que se abre al dar doble clic sobre cualquier corriente- se capturaron las composiciones de nuestra corriente principal (esto se hizo con las corrientes que necesariamente tuvieron que ser definidas, ya que el simulador no podía hacer éste calculo, y que principalmente fueron corrientes de alimentación). Una vez que se lleno la información necesaria para cubrir los grados de libertad del sistema, HYSYS ejecutó automáticamente todas las operaciones necesarias y así poder continuar con la resolución de la simulación.

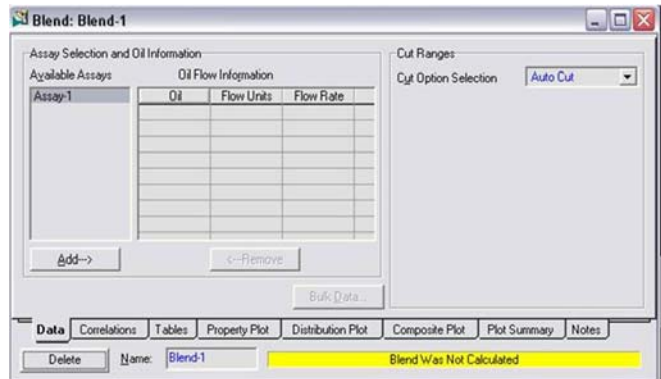


Figura 5.5 Ingreso de la composición de la mezcla

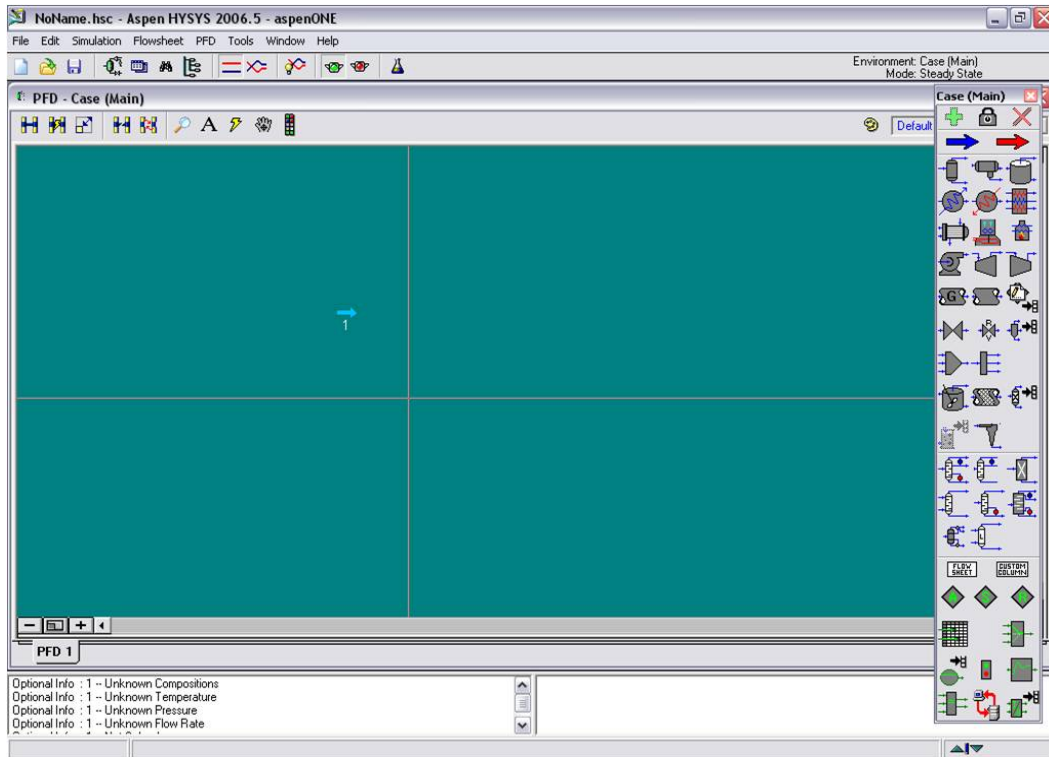


Figura 5.6 Ambiente de simulación de HYSYS



que la torre se estabilizara y convergiera rápidamente. Por tal motivo, la primera consideración fue el establecer todas las recirculaciones de la torre, para que de ésta forma, al momento de incorporar los demás equipos, las temperaturas se fueran equilibrando poco a poco. Una vez que se establecieron las recirculaciones, los equipos se agregaron de arriba hacia abajo de la torre, uno por uno, ya que si se agregaban al mismo tiempo y se corría la torre, sería muy difícil o en casos, nunca se lograría que ésta llegara al equilibrio. Un punto importante a considerar fue las variables que se fijarían en la fraccionadora, siendo estas las que determinarían de igual forma los resultados. Una vez que se logró estabilizar la fraccionadora se prosiguió a la integración de toda la planta; primero se agregó la sección de los tambores, que para casos prácticos, únicamente se consideró un tambor, señalando también que ésta simulación se enfocó solo a la parte de coquización, ya que si se consideraba también la parte de vaporización, corte y quench en los otros tambores, se tendría que realizar la simulación dinámicamente.

En cuanto a los demás equipos que integran la planta de coquización y la planta gas, no hubo ningún problema, ya que la debutanizadora y todas las demás torres no presentaron gran diseño, esto es, su estructura fue más sencilla en comparación con la fraccionadora (la figura 5.9 nos muestra como quedó integrada la planta, tanto por la sección de coquización como la de gas); cabe señalar que tanto en el depurador de la amina del gas (producto de la coquizadora) y el contactor de amina tuvieron que empacarse, esto debido a los productos incoherentes que se obtenían, es decir, si no se empacaban estas torres, la amina que viene del regenerador de aminas salía de las torres por el domo, siendo que debía salir por el fondo y por tanto la incoherencia de los productos obtenidos de éstas. Así también, fue importante saber integrar cada uno de los equipos, así como el manejar correctamente las recirculaciones, ya que si no se hacía esto, los datos que se obtendrían tendrían cierta incoherencia.

CAPÍTULO V

SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE COQUE RETARDADO DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN

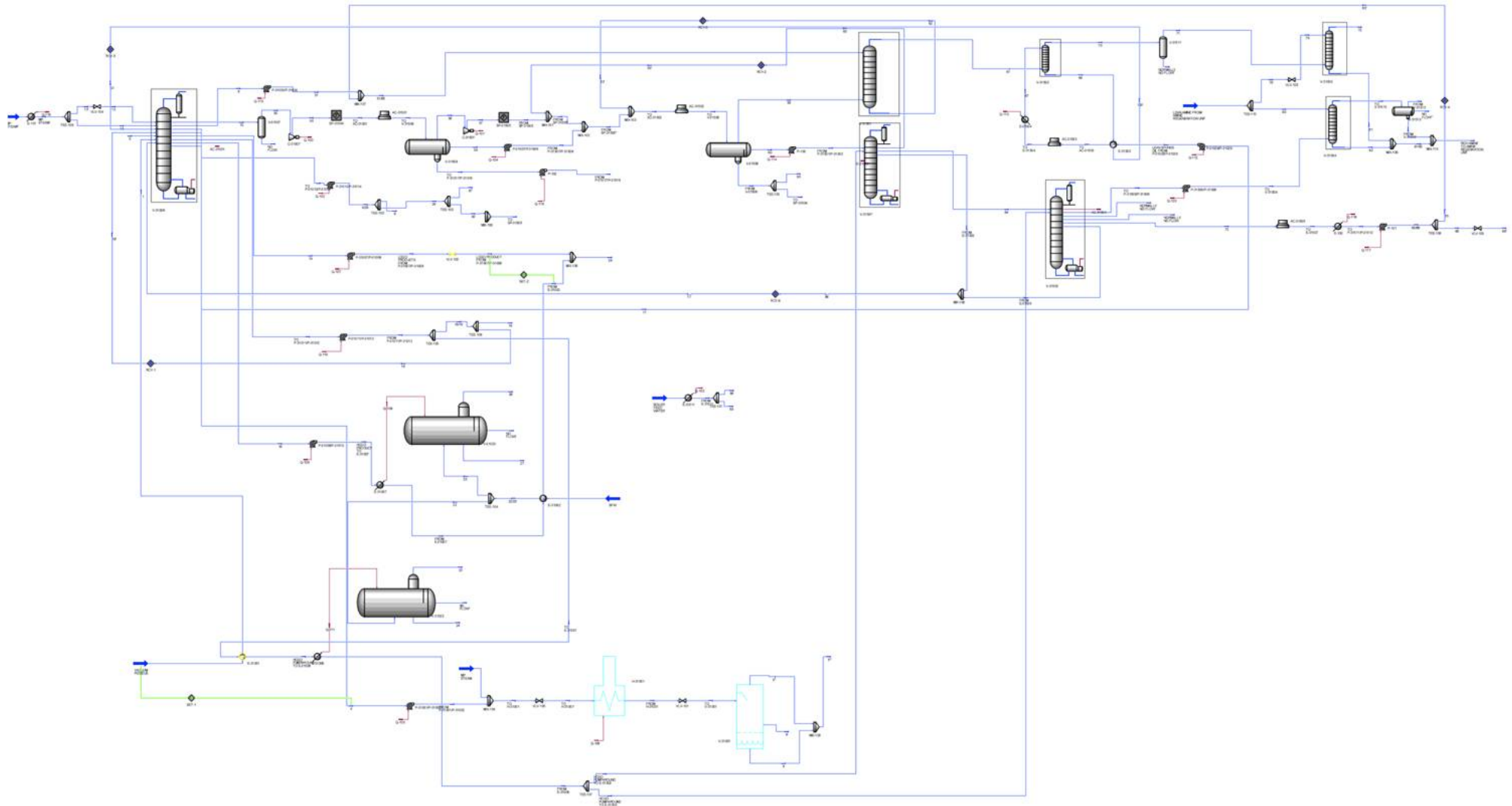


Figura 5.9 Integración de planta de coque retardado de la Refinería de Minatitlán, incluyendo la planta de gas; ambiente de simulador HYSYS

VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Como ya se mencionó con anterioridad, la tecnología utilizada es una tecnología de procesos para la sección de coquizado de la Unidad Coquizadora Retardada, de PEMEX-Refinación, en la Refinería de Minatitlán, México.

La Unidad Coquizadora Retardada fue diseñada para procesar 50,000 BPD de 1050°F + residuos de vacío de crudo Maya/Istmo en proporción 83/17.

La unidad se enfocó únicamente a la etapa de coquización, esto debido al tipo de simulación realizada (en modo estático), ya que para integrar las demás etapas como la vaporización, corte y quench, el modo de simulación hubiera tenido que cambiar a modo dinámico que en nuestro caso, no fue nuestro objeto de estudio. La figura 5.9 Muestra un diagrama general del proceso de coquización retardada simulado para la refinería de Minatitlán y en el Anexo I, se encuentra los DFP's (Diagrama de Flujo de Proceso) que nos muestran en forma específica la integración de la Unidad de Coquización Retardada y su correspondiente planta de gas. En las tablas 6.1 a 6.4 se muestran los datos de caracterización de la alimentación principal a la torre fraccionadora que son los residuos que vienen de la torre de vacío:

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



TABLA 6.1 Composición de la corriente de los residuos de vacío

Producto	TBP °F	Yield Wt%	Lb/hr	° API	BPSD
H ₂ S		1.89	16,399.00		
H ₂		0.05	476.00		
C ₁		1.77	15,419.00		
C ₂ =		0.25	2,146.00		
C ₂		1.69	14,707.00		
C ₃ =		0.57	4,954.00		
C ₃		1.44	12,562.00		
iC ₄ =		0.17	1,511.00		
C ₄ =		0.54	4,730.00		
nC ₄		0.62	5,381.00		
Nafta	C ₅ - 350	8.57	74,568.00	60.75	6,954.00
Gasóleo ligero	350 - 650	22.77	198,072.00	30.23	15,563.00
Gasóleo pesado	650 +	24.17	210,221.00	12.92	14,722.00
Coque		35.5	308,783.00	-	-
Total	1050 +	100.00	869,929.00	- -	
Alimentación		100.00	869,929.00	0.778	55,794.00

TABLA 6.2 Características físicas de la Nafta

Nafta	
TBP, °F	C ₅ - 350
Gravedad, °API @ 60 °F	60.748
ASTM D 86, LV% destilado @ °F	
IBP	117
10	144
30	190
50	230
70	269
90	306



FBP 342

TABLA 6.3 Características físicas del LCGO

Gasóleo ligero	
TBP, °F	350 - 650
Gravedad, °API @ 60 °F	30.234
Viscosidad, cks at 100°F	3.8
Viscosidad, cks at 210°F	1.4
ASTM D 86, LV% destilado @ °F	
IBP	388
10	425
30	277
50	520
70	560
90	598
FBP	638

TABLA 6.4 Características físicas del HCGO

Gasóleo pesado	
TBP, °F	650+
Gravedad, °API @ 60 °F	12.917
Viscosidad, cks at 100°F	270
Viscosidad, cks at 210°F	11
ASTM D 86, LV% destilado @ °F	
IBP	635
10	689
30	742
50	832
70	919
90	1016
FBP	1072

Estos datos fueron de gran importancia para la simulación, ya que de ellos dependieron en gran parte los resultados que se obtuvieron en la simulación. Algunas corrientes adicionales que se tuvieron que definir para el arranque de la torre fraccionadora fue la corriente que viene de los tambores de coque (corriente 5), ya que ésta tiene igualmente importancia y de la cual dependen también nuestras corrientes de salida de la torre, es decir, la cantidad de vapores que se regresan a la torre fraccionadora es la cantidad que saldrá de la fraccionadora tanto en los gasóleos, como en las naftas; el valor de ésta corriente nunca será constante, ya que depende mucho de las características de nuestra corriente de entrada y de el tiempo de almacenamiento en los tambores.

Una consideración importante que cabe señalar, es la relación de recirculación entre la alimentación de la torre fraccionadora y la corriente hacia los



tambores (1.05 en masa), ya que en la práctica diaria, esta relación se cumple, además de que es un dato que se toma en cuenta en la tecnología que se usó.

Existen otras alimentación, que debido a la pequeña contribución que hacen, no es necesario citar los datos de éstas además que no afectan en lo resultados principales (como son el vapor que se introduce con la corriente 4 que va a los calentadores para la coquización o corrientes de agua de lavado).

En los diagramas del Anexo I se muestran en forma más específica y general los equipos utilizados en la simulación, así como el nombre de las corrientes que están involucradas en el proceso. Con lo que respecta a la figura 5.8 nos muestra el ambiente de la torre fraccionadora de coque, junto con los equipos que ésta conlleva, es decir los strippers, el rehervidor y el condensador, también nos muestra el número de etapas que tiene la columna y en qué parte de ésta se dan las alimentaciones y las salidas, respectivamente. Es importante mencionar que no se dio una explicación más a fondo sobre los diagramas, debido a que en la parte teórica se da una explicación sobre el proceso de coquización retardada.

En la simulación, se obtuvieron tablas que muestran las características de cada corriente en forma muy general, estas fueron obtenidas directamente como informe por el simulador utilizado (HYSYS) y en ellas se describen todas las corrientes involucradas en el proceso.

En cuanto al tambor de coque se refiere, debido al alto tiempo de residencia y acumulación de la fase condensada dentro de éste, se llevó a cabo la polimerización con las respectivas reacciones (entre ellas el rompimiento de las moléculas mas pesadas). Consecuentemente el esquema de la cinética de la reacción rápidamente entra en un gran número de reacciones. Inicialmente un esquema cinético de 1600 reacciones equivalentes envolviendo a 450 compuestos equivalentes que se prepararon para dar a lugar la coquización. En un segundo tiempo las reacciones fueron reducidas a 700 dando lugar a compuestos aromáticos:



- 1) Aromáticos originales
- 2) Aromáticos que resultan por su combinación con radicales
- 3, 4, 5) Productos por la sustitución de radicales aromáticos en moléculas aromáticas.
- 6) Precursores del coque, dando lugar a esencialmente a la deshidrogenación y dimetilación.

Por tal motivo no se consideró el tomar en cuenta el modelo cinético para la coquización (sin embargo en el Anexo II, se encuentra una descripción sobre las posibles reacciones que se llevan a cabo en la coquización, así como algunos modelos propuestos que describen el comportamiento de éstas), de hecho, el carbón formado, se introdujo directamente como carbón sólido desde la definición de cada compuesto, ya que lo que se buscó en esta simulación fue principalmente contar con un modelo el cual nos pudiera dar una mejor panorama del comportamiento que tiene esta planta, principalmente cuando hay una perturbación en las variables principales de ésta (pues es de saberse que la fraccionadora es muy sensible al cambio de alguna variable, pues trabaja bajo condiciones muy rigurosas de temperatura y presión ya que a un aumento repentino en la temperatura, dentro de la fraccionadora, podría darse a lugar la coquización); además de que la cantidad de carbón introducida se conocía (tabla 6.1), así como la cantidad de carbón Conradson que se nos proporcionó en los ensayos y esta es una aproximación de la cantidad como máxima que se podrá obtener de coque con la cual se tiene una aproximación de éste.

En la tabla 6.1 podemos observar que la mayor parte de la composición de la mezcla de los residuos de vacío está integrada principalmente por coque (carbón) por tanto el principal objeto de la inclusión de ésta recirculación es tratar de aprovechar al máximo la obtención de coque, con una mayor pureza.

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Una vez finalizada la simulación, los resultados obtenidos tuvieron cierta variación en comparación con los datos de diseño; es decir, muchos de los flujos másicos que se reportaban eran incoherentes, ya que al momento de realizar el balance de materia, éste no coincidía; por tal motivo, al momento de tener los resultados de la simulación no se pudieron comparar con los de diseño, debido a las inconsistencias anteriormente señaladas; sin embargo los resultados obtenidos siguieron un camino coherente a pesar de las limitaciones que se tuvieron, es esto se pudo observar por las comparaciones hechas entre las corrientes que cumplían el balance en los datos de diseño y las corrientes en la simulación.

Tabla 6.5 Corriente 6

FASE SÓLIDA (fracción de fase 1.0000)							
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO	
H ₂ S	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0	0
C3=	0	0	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	0	0	0
i-C4	0	0	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0	0
C4=1=3	0	0	0	0	0	0	0
n-C4	0	0	0	0	0	0	0
DEA	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0
Carbón	25708.778	1	308783	1	12876.049		1
Nafta	0	0	0	0	0	0	0
LCGO (Gasóleo ligero)	0	0	0	0	0	0	0
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0	0
Total	25708.778	1	308783	1	12876.049		1

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Los resultados obtenidos en la corriente 6 fueron muy consistentes, es decir, en la tabla 6.5 se puede observar que el único componente contenido en esta corriente fue el carbón (coque); de acuerdo a los datos de diseño (tabla 6.13), el coque obtenido en la simulación fue lo que se esperaba.

Cabe señalar que la importancia de una planta coquizadora no radica en la cantidad de coque obtenido durante el proceso, si bien es cierto, su nombre se deriva por la obtención de este; los productos más importantes en una planta coquizadora y en la cual se basa su rentabilidad es la obtención de gasóleos y gas.

Tabla 6.6 Corriente 14

FASE TOTAL (fracción de vapor 0.0000)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	0	0	0.0001	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0
C3=	0	0	0.0001	0	0	0
C3	0	0	0.0002	0	0	0
i-C4	0	0	0.0003	0	0	0
C4	0	0	0.0014	0	0.0002	0
C4=1=3	0	0	0	0	0	0
n-C4	0	0	0.0027	0	0.0003	0
DEA	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	5.6298	0.0049	101.422	0.0005	6.9587	0.0005
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	134.3249	0.1159	18136.01	0.0915	1427.9613	0.0984
LCGO (Gasóleo ligero)	1019.2459	0.8792	180029.7	0.9083	13066.528	0.9011
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0
Total	1159.2006	1	198267.1	1.0003	14501.4485	1

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



La cantidad de gasóleo ligero (tabla 6.6) que se obtuvo fue, al igual que el coque lo mismo que se esperaba de acuerdo con los datos de diseño de la planta. Es muy importante señalar que esta fue una de las variables que se fijó al momento de perfilar la torre, ya que es muy importante la producción de estos gasóleos, los cuales posteriormente serán enviados a la planta de alquilación.

No obstante, la producción de gasóleo pesado puede estar limitado debido a que la corriente que sale de la torre fraccionadora (corriente 11, Anexo I) es dividida en dos, una va al agotador y la otra es desviada y enviada a la torre V-31502, esta corriente está compuesta por aceite esponja pobre y al pasar por ésta torre, se convertirá en aceite esponja rico, el cual es regresado a la torre fraccionadora, como ya se había mencionado; del agotador, por tanto, se obtiene muy poca cantidad de gasóleo pesado (tabla 6.7), puesto que el demás siguió el proceso anterior.

Tabla 6.7 Corriente 16

FASE TOTAL (fracción de vapor 0.0000)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0
C3=	0	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	0	0
i-C4	0	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0
C4=1=3	0	0	0	0	0	0
n-C4	0	0	0	0	0	0
DEA	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	1.0167	0.0051	18.316	0.0004	1.2567	0.0004
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	0.0017	0	0.238	0	0.0186	0

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



LCGO (Gasóleo ligero)	0	0	0	0	0	0
HCGO (Gasóleo pesado)	197.4549	0.9948	47115.09	0.9995	3272.0758	0.9997
Total	198.4733	0.9999	47133.65	0.9999	3273.3511	1.0001

Un punto importante es que al momento de estar perfilando la torre, se tuvo que fijar al menos un dato de temperatura en alguna de las corrientes, ya que a partir de ésta, iba a depender de igual forma el comportamiento de la fraccionadora, por lo que la temperatura fijada fue la salida de las naftas (corriente 8, ver Anexo I). Ahora bien la corriente 8 que sale de la fraccionadora, esta principalmente compuesta por naftas inestables debido a que contiene entre otras cosas, ácido sulfhídrico, hidrógeno, y algunos compuestos de C1 a C4; por lo que es enviada al absorbedor-despropanizador (torre V-31501, ver Anexo I), en el cual son estabilizadas. La corriente resultante de ésta unidad (torre V-31501) es la corriente 66 (tabla 6.8), que como se puede observar y como es de esperarse, está compuesta únicamente por naftas y con algunas trazas de gasóleos ligeros, los cuales se considera que éstos pueden ser de igual forma, naftas.

Tabla 6.8 Corriente 66

FASE TOTAL (fracción de vapor 0.0000)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0	0	0	0	0	0
C1	0	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	0	0	0
C2	0	0	0	0	0	0
C3=	0	0	0.0005	0	0.0001	0
C3	0.0001	0	0.0063	0	0.0009	0
i-C4	0.2366	0.0002	13.7522	0.0001	1.6756	0.0002
C4	3.3731	0.0027	189.2576	0.0016	21.8609	0.0022
C4=1=3	0.0447	0	2.4178	0	0.2671	0
n-C4	28.7718	0.0228	1672.33	0.0142	196.3386	0.0197
DEA	0	0	0	0	0	0

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



H ₂ O	0	0	0	0	0	0
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	1229.8256	0.9741	115649.8	0.9838	9765.3457	0.9778
LCGO (Gasóleo ligero)	0.2258	0.0001	32.1329	0.0003	2.3714	0.0003
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0
Total	1262.4777	0.9999	117559.7	1	9987.8603	1.0002

Hasta ese punto, los resultados obtenidos nos muestran que la perfilación de la torre era la correcta.

De la torre V-31501 (Anexo I) los productos del domo son enviados a un absorbedor (V-31502, Anexo I), del que se obtendría el aceite esponja, corriente muy crucial para el perfilamiento de nuestra torre fraccionadora; la corriente del domo fue enviada al depurador de aminas (V-31505) en el cual una corriente de amina rica es introducida también y que finalmente en el domo se está obteniendo una corriente que será enviada a tratamiento para que posteriormente se tenga el gas seco compuesto principalmente por C₁ a C₃ (metano a propano) y algunos residuos de C₄, ver tabla 6.10.

Tabla 6.9 Corriente de amina rica a regenerador de aminas (gas ácido)

FASE TOTAL (fracción de vapor 0.0000)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	40.9224	0.0012	1394.473	0.0019	121.1092	0.0024
H ₂	0.0078	0	0.0157	0	0.0154	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0.2727	0	12.0013	0	0.9957	0
C1	0.0474	0	0.7608	0	0.174	0
C2=	0.0009	0	0.0261	0	0.0047	0
C2	0.0027	0	0.081	0	0.0156	0
C3=	0.0001	0	0.0031	0	0.0004	0
C3	0	0	0.0018	0	0.0002	0
i-C4	0	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



C4=1=3	0	0	0	0	0	0
n-C4	0	0	0	0	0	0
DEA	1403.59	0.041	147570.6	0.1996	9227.9267	0.1851
H ₂ O	32764.2422	0.9578	590251.1	0.7985	40497.7255	0.8124
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	0	0	0	0	0	0
LCGO (Gasóleo ligero)	0	0	0	0	0	0
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0
Total	34209.0862	1	739229.1	1	49847.9674	0.9999

Los productos del fondo de la torre V-31501, fueron enviados a la torre debutanizadora (V-31503); es en esta torre donde se lleva a cabo la estabilización de las naftas, la cuales salieron por el fondo de ésta, mientras que por el domo, se tiene una corriente compuesta principalmente por gas C₁ a C₄ y algunos otros compuestos como el ácido sulfhídrico y CO₂ (aunque en menores proporciones). Esta corriente es enviada a contactor de aminas, del cual se obtuvo por el domo la corriente que será tratada para la obtención de gas seco; como se puede observar en la tabla 6.11, la mayor parte de ésta está compuesta por gas de C₁ a C₃ y en su mayoría por butano, lo cual era de esperarse.

Tabla 6.10 Corriente 72 (para producir gas seco)

FASE TOTAL (fracción de vapor 0.9981)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	805.4983	0.1728	27448.16	0.2347	2383.8586	0.1251
H ₂	419.8215	0.0901	846.3601	0.0072	829.5651	0.0435
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	20.6686	0.0044	909.6197	0.0078	75.4654	0.004
C1	1701.9544	0.3652	27304.28	0.2334	6244.6192	0.3276
C2=	135.4156	0.0291	3798.923	0.0325	678.7718	0.0356
C2	865.9503	0.1858	26039.04	0.2226	5012.7971	0.263
C3=	153.5891	0.033	6463.123	0.0553	849.4943	0.0446
C3	348.9238	0.0749	15386.49	0.1315	2079.3418	0.1091
i-C4	15.4288	0.0033	896.7808	0.0077	109.2684	0.0057
C4	39.5579	0.0085	2219.504	0.019	256.3723	0.0134
C4=1=3	0.2548	0.0001	13.785	0.0001	1.523	0.0001
n-C4	43.6015	0.0094	2534.292	0.0217	297.5365	0.0156

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



DEA	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	89.0387	0.0191	1604.041	0.0137	110.0548	0.0058
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	19.2545	0.0037	1331.085	0.0114	119.9825	0.0064
LCGO (Gasóleo ligero)	1.17	0.0002	176.8674	0.0014	13.1592	0.0007
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0
Total	4660.1278	0.9996	116972.4	1	19061.81	1.0002

De la corriente del fondo tanto del contactor como del depurador de aminas, se tiene una corriente la cual está compuesta por gas ácido (H₂S) así como DAE, por lo que ésta corriente (tabla 6.9) es enviada a la unidad de regeneración de aminas para su posterior reutilización en estos mismo equipos.

Tabla 6.11 Corriente FROM V-31513 (gas butano)

FASE TOTAL (fracción de vapor 1.0000)						
COMPONENTES	FLUJO MOLAR (lbmol/hr)	FRACCIÓN MOL	FLUJO MÁSICO (lb/hr)	FRACCIÓN MASA	FLUJO VOLUMÉTRICO DEL LIQUIDO (barriles/día)	FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL LIQUIDO
H ₂ S	29.9898	0.115	1021.931	0.0824	88.7542	0.0585
H ₂	0	0	0	0	0	0
NH ₃	0	0	0	0	0	0
CO ₂	0.6563	0.0025	28.8832	0.0023	2.3963	0.0016
C1	0	0	0	0	0	0
C2=	0	0	0	0	0	0
C2	0.0285	0.0001	0.8583	0.0001	0.1652	0.0001
C3=	35.2583	0.1352	1483.69	0.1196	195.0119	0.1285
C3	95.9831	0.368	4232.568	0.3413	571.9923	0.377
i-C4	14.3368	0.055	833.3133	0.0672	101.5352	0.0669
C4	47.68	0.1828	2675.217	0.2157	309.0111	0.2037
C4=1=3	0.3655	0.0014	19.7696	0.0016	2.1843	0.0014
n-C4	35.8279	0.1374	2082.46	0.1679	244.4895	0.1611
DEA	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	0.4659	0.0018	8.3935	0.0007	0.5759	0.0004
Carbón	0	0	0	0	0	0
Nafta	0.2154	0.0008	13.2426	0.001	1.196	0.0008
LCGO (Gasóleo ligero)	0	0	0	0	0	0
HCGO (Gasóleo pesado)	0	0	0	0	0	0
Total	260.8075	1	12400.33	0.9998	1517.3119	1



Los resultados obtenidos de las corrientes principales en la simulación muestran que se a pesar de haberse encontrado con ciertas limitaciones en los equipos, es decir, a pesar de no contar con los datos de diseño –por ejemplo las dimensiones de las torres- nos dan la pauta de que la simulación que se llevó a cabo nos muestra un amplio panorama sobre el comportamiento que tendría esta planta si se varían algunas corrientes de alimentación o algunas de las corrientes de retorno a la fraccionadora, como es el caso de los vapores que van de los tambores a ésta.

No obstante, la importancia de una coquizadora también radica en el rendimiento de ésta, y la forma de medir éste es mediante una expansión volumétrica y no tanto en la cantidad de coque que se obtiene, las razones ya se han mencionado con anterioridad. Por tal motivo, en las tabla 6.12 se encuentra la medición de la expansión que se tuvo en la simulación de la planta, como podemos observar, hay una muy buena producción de gasóleos y gas, lo que nos indica que la simulación pudo haberse finalizado con muy buenos resultados. Como es de saberse, ni el gas ni el coque se puede medir en barriles, sin embargo, es importante medir la expansión, de acuerdo a esto se utilizó lo que son los barriles FOE (sigla inglesa que significa equivalentes de fuel oil, EFO), que es el poder calorífico de un barril estándar de fuel oil igual a 6.05×10^6 Btu; con esto, los rendimientos del gas pueden ser expresados, al igual que el del coque.

Tabla 6.12 Expansión volumétrica obtenida en la simulación

Carga		
56,189 BSPD		
Salida de Productos		
Nafta	9,988 BSPD	17.78%
GOL	14,501 BSPD	25.81%
GOP	3,273 BSPD	5.82%
Butano	1,517 BSPD	2.70%
Gas Seco	14,865 BSPD	26.46%
Gas Acido	122 BSPD	0.22%

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Coque	12,876 BSPD	22.92%
Expansión Vol.	57,142 BSPD	
	101.70%	

Por tal motivo, tanto la tabla 6.12 y 6.13 expresan el rendimiento de la planta de coque, la primera se refiere a la simulación y la segunda se refiere al rendimiento que tendría teóricamente. Si vemos el porcentaje obtenido de gasóleo pesado en la simulación y lo comparamos con el de diseño, podemos observar que hay una gran diferencia, ésta se debió a que en la etapa de salida de ésta corriente, hay otra línea de salida, la cual corresponde a la corriente de las bombas de calor que interactúan con la torre V-31501 y V-31503 en el proceso; el flujo que se tiene en ésta línea es demasiado grande (a razón de 10^6 lb/h) esto provoca una caída enorme de presión y temperatura en el agotador, lo que nos da una disminución en la producción de gasóleo pesado; es de importante mencionar que en éste agotador es mas importante tener salida para las bombas de calor que la producción de gasóleo pesado, por tal motivo, cuando hay una disminución de la temperatura en la fraccionadora o en las bombas de calor, la salida del GOP (gasóleo pesado) es cerrada, provocando el aumento inmediato de la temperatura; a esto se debe la baja producción de gasóleo.

Tabla 6.13 Expansión volumétrica en base a datos de diseño

Carga		
56,189 BSPD		
Salida de Productos		
Nafta	6,893 BSPD	12.27%
GOL	15,510 BSPD	27.60%
GOP	14,734 BSPD	26.22%
Butano	2,532 BSPD	4.51%
Gas Seco	1,033 BSPD	1.84%
Gas Acido	5,371 BSPD	9.56%
Coque	12,876 BSPD	22.92%

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



Expansión Vol.	58,949 BSPD
	104.91%

Otra corriente en la que hay significativa variación es el gas seco, esta corriente, depende en gran medida de los vapores que entran a la fraccionadora, provenientes de los tambores de coque. Como se ha mencionado con anterioridad, ésta composición de la corriente es muy variada pues depende mucho del tiempo de almacenamiento que se le haya dado al tambor y de las características de la mezcla que se haya alimentado a la fraccionadora, así como las características del crudo que se esté manejando.

Sin embargo, a pesar de las diferencias entre la expansión que se obtuvo y de la que se esperaba obtener hay sin duda una gran semejanza, prueba de ello es que en la simulación se pudo obtener una expansión del 101.7%, en comparación con la que se esperaba del 104.91%, hay solo un pequeño porcentaje de diferencia del 3%. El hecho de haber obtenido una expansión por encima del 100% es razón suficiente para considerar que la simulación se llevó a cabo en la forma correcta, así como las consideraciones que se tuvieron que tomar para poder llevar a cabo la simulación. De hecho, el porcentaje faltante en la simulación se debe a que no se tomaron en cuenta algunas de las corrientes que provenían de los otros tambores de coque o del blowdown (que de cierta forma aportaría cierto porcentaje en la producción de gasóleo), esto debido a la consideración hecha de tomar solo en cuenta y simular únicamente la parte de coquización.

No obstante, es importante señalar de que hace falta optimizar más este proceso para lograr que en la corriente 16 se tenga una mayor producción de gasóleo pesado. Cabe la posibilidad que debido a la operación de los diferentes tambores sería un poco difícil tener un máximo rendimiento en la planta, con esto

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS Y RESULTADOS



no se refiere a que sea imposible, sino que se tendría que hacer un análisis dinámico, para tener valores más certeros de lo que pasaría en dado caso de que se tratara de optimizar el proceso.

VII CONCLUSIONES

Con la simulación que se llevó a cabo, se pudo observar que se tienen valores de las corrientes de proceso aceptables y muy parecidas a las que en realidad se tienen en el proceso, sin embargo, como ya se ha dicho, para poder obtener un mayor acercamiento de los resultados de la simulación con el proceso real, se tendría que hacer un análisis dinámico, para tener valores más certeros de lo que pasaría en dado caso de que se tratara de optimizar el proceso, esto mediante el cambio de algún equipo o en la manipulación de algunas de las variables de proceso o diseño. Es importante mencionar que el análisis que se realizó fue estático.

En cuanto a los equipos, podemos determinar que hay algunos que están teniendo un muy buen valor en cuanto a su eficiencia, ya que de las corrientes que se obtienen de estos se tienen valores muy aceptables comparándolas con las corrientes de diseño, ya que se cumple con el objetivo para el cual fue hecho cada equipo. No obstante, hay secciones en los equipos (como por ejemplo, los agotadores en la torre fraccionadora) en donde se requiere trabajar un poco más para tratar de alcanzar al máximo la calidad establecida en cuanto al producto, es el caso del coque que se obtiene, ya que a pesar de que prácticamente ya no tiene ninguna impureza en estado sólido, aun tiene mezclas de algunos componentes que se supone se debieron de haber retirado en alguna parte del proceso al cual fue sometido.

Se pudo determinar que al momento de estar realizando la simulación y agregar una corriente nueva con otras características del crudo, el rendimiento bajaba aunque no en altas proporciones, se está hablando que había un descenso

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES



de un 2 a 5% en cuanto a la pureza del coque obtenido por tanto, esto implica un mayor tratamiento antes de llevar el producto a los tambores, así como una mayor recirculación del líquido acuoso a la torre de fraccionamiento.

Por tal motivo, si se desea obtener un mayor rendimiento en la obtención del coque, se pueden modificar algunas variables del proceso, como el aumentar la temperatura de las corrientes de alimentación y así poder llevar a más la eliminación de compuestos ligeros o también dar una mayor caída de presión a la corriente del fondo de la torre fraccionadora, a la entrada del horno y a la entrada de los tambores, esto para provocar una mayor separación entre el coque y los vapores contenidos en dicha corriente. Otro punto es el incrementar el número de etapas de las torres de fraccionamiento.

Se concluye que el simulador en el que se llevó a cabo el análisis de la Planta de Coquización Retardada de la Refinería de Minatitlán, constituye en cierta forma un instrumento útil para el usuario para de esta forma poder predecir en cierto punto el comportamiento que presentará la planta a la modificación de sus alimentaciones o de la caída de presión o el incremento en temperatura en alguna sección.

Adicionalmente, dada la estructura de ASPEN-HYSYS, y al ambiente en el cual fue creado no se pudieron agregar modelos cinéticos ya reportados en la literatura para predecir la composición de los productos del cracking, esto debido a la forma en que fueron propuestos estos modelos; además de éstos tenían ciertas limitaciones como el que no expresaban las propiedades termodinámicas y la estructura de cada "pseudo-componente"; podían no predecir las propiedades de los productos del crudo, tales como número de octano, número de cetano y algunas otras; la curva TBP de las cargas de ciertos crudos pesados debería ser proporcionada de acuerdo a datos experimentales. Este trabajo no contempló el análisis sobre la planta en un entorno dinámico, sin embargo, de igual forma se

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES



debería seguir trabajando sobre el efecto de las condiciones de operación en cada unidad o la estimación de depósito de carbón en cada uno de los tambores de acuerdo a las condiciones y características de la mezcla que se éste alimentando a la planta.

Con la adopción de todo el desarrollo de la simulación, así como el continuo mejoramiento de las herramientas utilizadas durante todo éste proceso será posible un incremento significativo en la optimización de procesos de refinación y la adopción de mejores prácticas operativas, para de ésta forma poder aumentar la tasa de utilización de la capacidad instalada, incrementar la cantidad y calidad de los productos que se obtienen en ésta planta; así como poder mejorar los rendimientos productivos (evaluados a partir de la expansión volumétrica de la planta) para de esta manera satisfacer la demanda de productos petrolíferos en el país a un mínimo costo y con altos estándares de calidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Q.L. Chen, Q.H. Yin, S.P., B. Hua (2004), *Energy-use analysis and improvement for delayed coking units*, Elsevier (ed.), 1-12.
- David S. J. Jones and Peter R. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Netherlands, 2006.
- James H. Gary and Glenn E. (1980). *Handwerk, Refino de Petróleo*. In: *Coquización Retardada*, Reverté (ed.), España, pp. 57-70
- J Mc Ketta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, USA, 2003.
- Jones DSJ. *Elements of petroleum processing*. New York: J. Wiley & Sons; 1995.
- J.-P. Wauquier (2004). El Refinado del Petróleo. In: *Procesos de conversión*, Diaz de Santos (ed.), 2nd edn, Madrid, pp. 373-378.
- Meyers, R, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw Hill, 3a. Edición, USA, 2003.
- Parkash, Surinder, *Refining Processes Handbook*, Elsevier, USA, 2003.
- A. C. Silva, C. McGreavy, M. F. Sugaya, 1999, *Coke bed structure in a delayed coker*, Department of Chemical Engineering, University of Leeds, Leeds, UK.



- Bozzano G., Dente M., 2005, *A Mechanistic Approach to Delayed Coking Modelling*, Politecnico di Milano, Dept. CMIC, Milano, Italy.

- Filho R. M, M. F. Sugaya, 2001, *A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation*, Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control, Department of Chemical Processes, Faculty of Chemical Engineering, State University of Campinas, Campinas, Brazil.

- Plesu V., et. al., 2003, *Thermal coupling between crude distillation and delayed coking units*, Center for Technology Transfer in the Process Industries, University Politehnica of Bucharest, Romania.

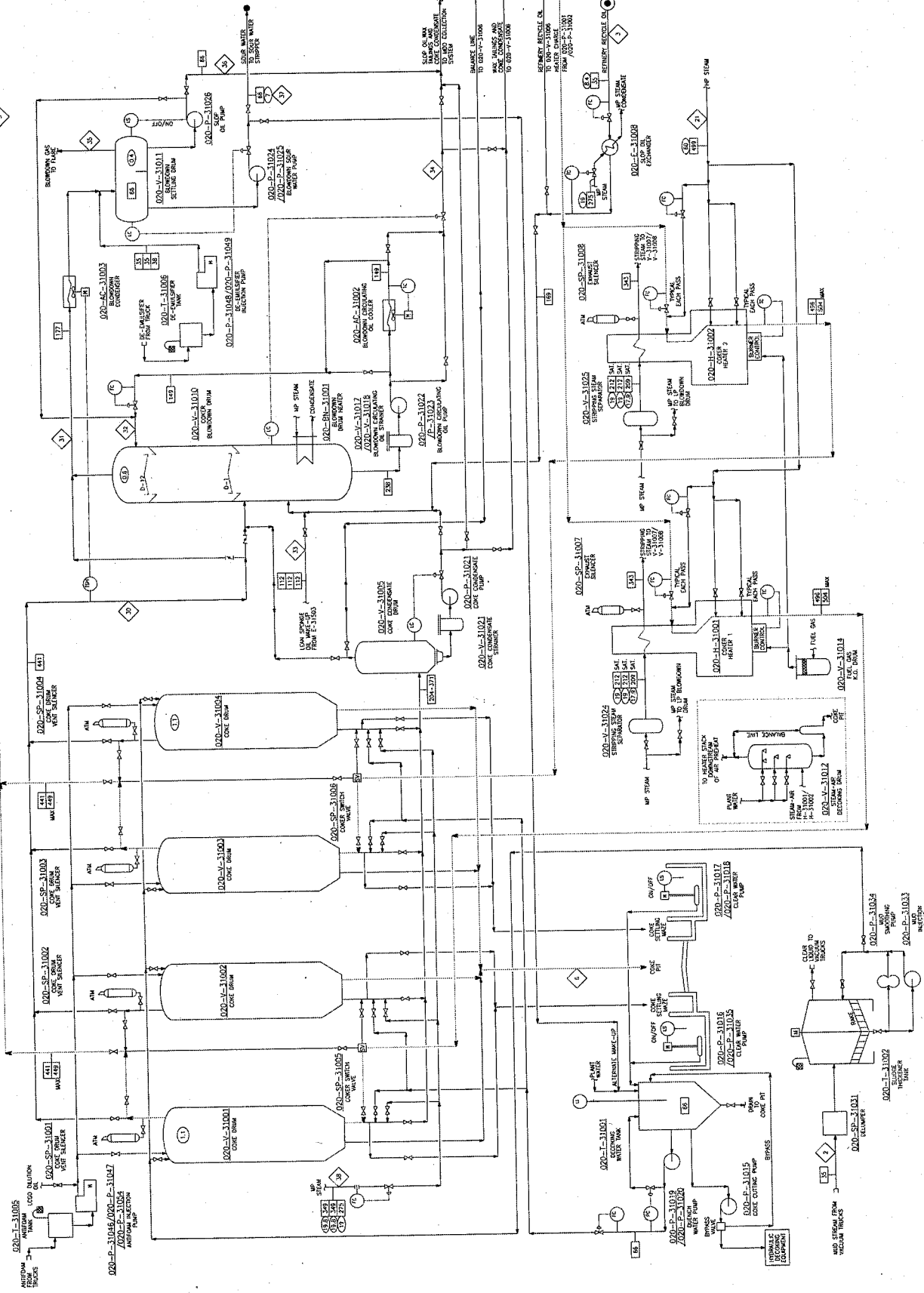
- Radmanesh R., Chan E., Gray M., 2007, *Modeling of mass transfer and thermal cracking during the coking of Athabasca residues*, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alta., Canada.

- Rodriguez-Reinoso F. et. al., 1997, *Delayed Coking: Industrial and laboratory aspects*, Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, Spain.

- Zhang X. et. al., 2005, *Simulation of heavy-oil thermal cracking process on the basis of carbon number-based component approach*, Advanced Systems Center, Mitsubishi Materials Corporation, Tokyo, Japan.

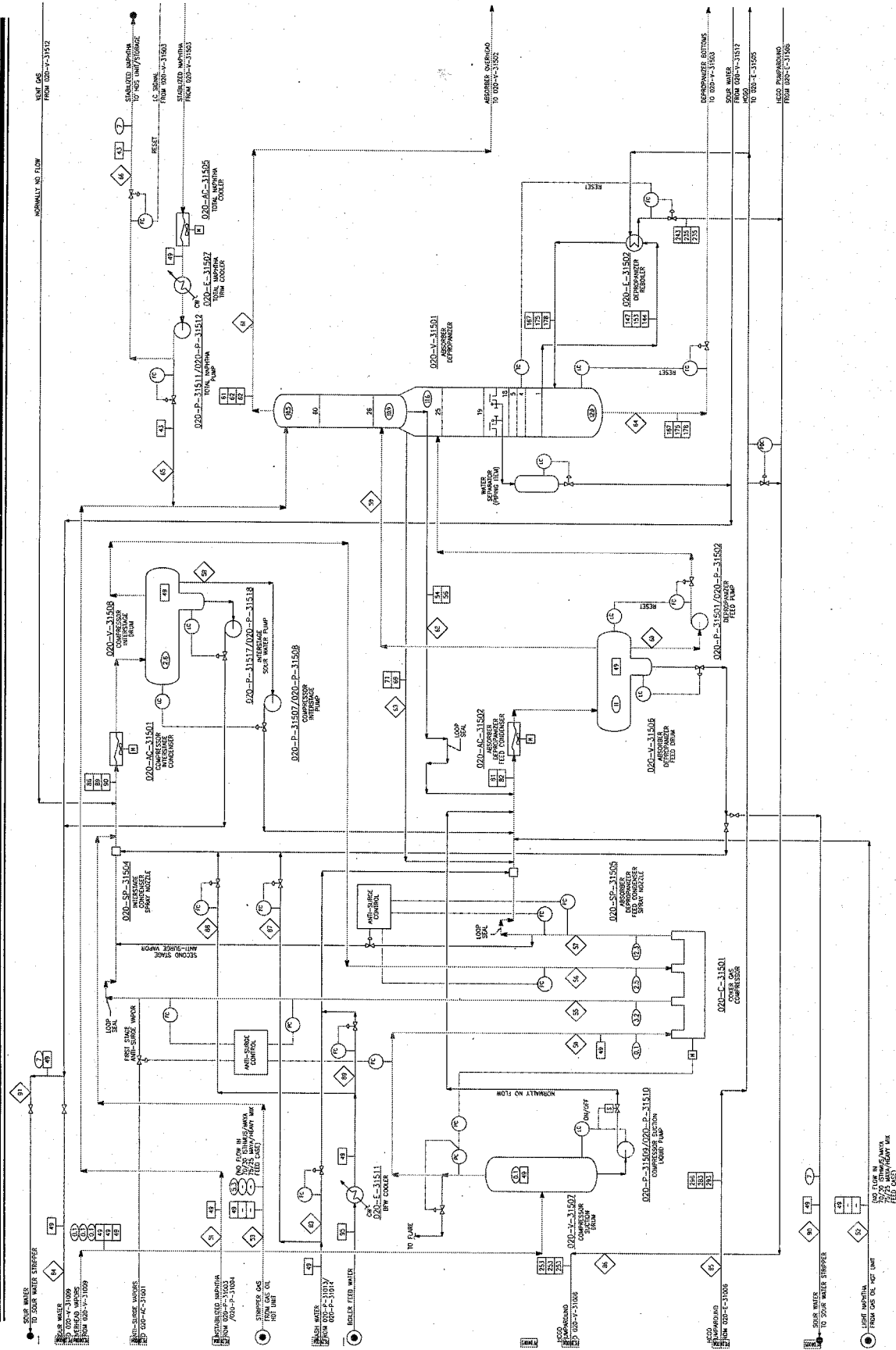
ANEXOS

ANEXO I





ANEXO I





ANEXO II



Modelado de mecanismos aproximados para una Unidad de Coquización Retardada

Resumen

Las unidades de coquización convierten alimentaciones pesadas en coque sólido o productos de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, los cuales son utilizados como alimentación en otras unidades de refinación para su conversión en combustibles de transporte de alto valor agregado. Desde el punto de vista de reacción química, la coquización puede ser considerada como un proceso riguroso de transformación en el cual uno de los productos finales es carbón.

Para el cálculo del peso molecular se propusieron algunas correlaciones reportadas en la literatura. El modelo para el fraccionamiento se construyó usando ecuaciones diferenciales ordinarias para representar así el balance de masa, energía y correlaciones de equilibrio líquido-vapor usando ecuaciones de estado; la cuales se podrán resolver usando métodos como Runge-Kutta; como resultado de esto, se podrá obtener un perfil de fracción másica en función del tiempo.

También éste trabajo se baso en la aproximación de componente basado en el número de carbonos (CNCA, carbón number-based component approach), el cual ya ha sido establecido en investigaciones anteriores; en él se propone una regla sistemática para dividir productos en 59 componentes de carbono. En base a esto, se estructuraron las posibles reacciones de cracking, así como las ecuaciones de las velocidades de reacción.

El concepto de coque intrínseco es usado en un nuevo modelo cinético para explicar la formación observada de una mínima cantidad de coque en películas finas (mesofase). Con el incremento del grosor de ésta película, el incremento de rendimiento del coque extrínseco es modelado a través de un cambio en las propiedades del fluido como una función en cierto grado de la reacción, lo cual produce una disminución en la relación de difusión en la fase líquida reaccionante.

1. Introducción

El proceso de coquización retardada esta dirigida a transformar mezclas de hidrocarburos pesados en productos de mayor valor como gas, gasolina, keroseno, gasóleo ligero y pesado (y coque).



Las cargas para la coquización retardada pueden ser mezclas de residuos de petróleo, algunos de los cuales pueden producir cantidades considerables de materiales volátiles. La producción de volátiles, a condiciones optimas de operación de la coquización retardada, pueden dar una mejora significativa en la calidad del coque resultante. Es importante señalar que a nivel industrial, en la coquización retardada no solo es importante considerar la química de las cargas, la atención debe de ser dada también a los aspectos fisicoquímicos de la operación de la coquizadora.

Una unidad de coquización típica consiste de un horno conectado a un sistema de tambores de coque (ver figura 1). Cuando es alcanzado el nivel máximo en el tambor (por ejemplo 60-70% de llenado), la entrada de la alimentación es rápidamente cambiada a otro tambor y la operación de remoción de coque inicia; al tiempo en que es iniciada la operación de remoción de coque, el segundo par de tambores es enfriado, vaciado y precalentado para reiniciar nuevamente el ciclo de coquización. El coque es apagado con agua, formando pequeñas partículas sólidas las cuales sedimentan en el fondo, en el líquido agitado. El vapor de los tambores de coque sale a 420-450°C para entrar en la parte inferior de la columna de fraccionamiento.

Un aspecto peculiar del proceso de coquización retardada es el alto tiempo de residencia en el tambor (hasta 24 horas) además de un nivel máximo de temperatura en proceso $\leq 500^{\circ}\text{C}$. La evaluación de las constantes cinéticas de las reacciones de adición, junto con el modelado del tambor de coquización, representa el principal aspecto innovador del presente modelo.

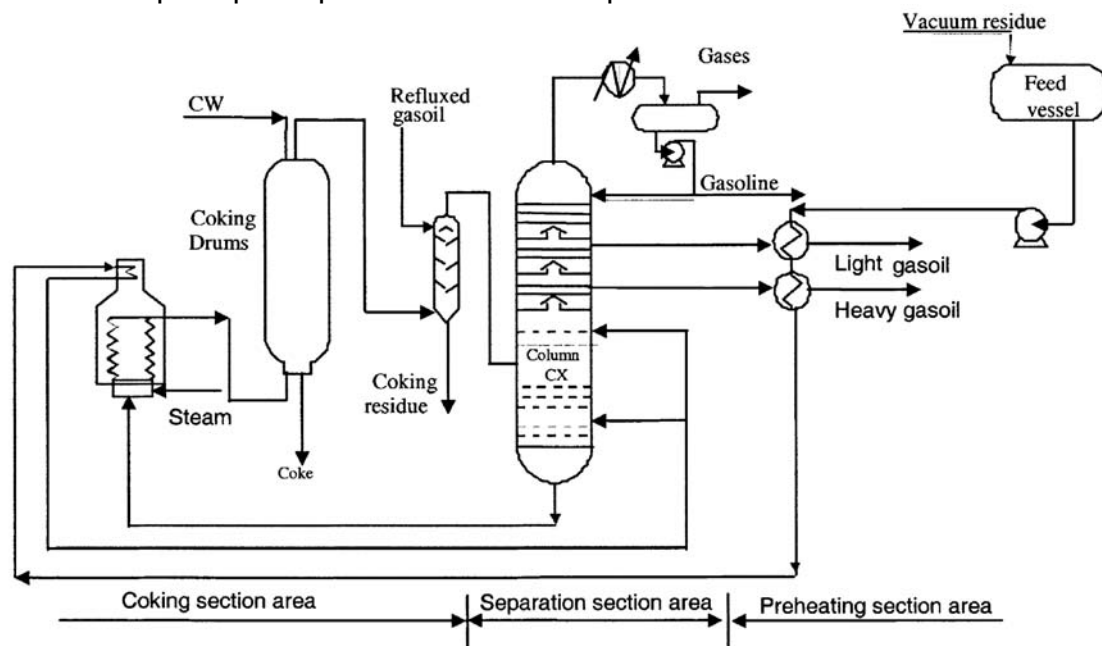


Figura 1. Representación esquemática de una unidad de coquización retardada



La descomposición térmica consiste en una cadena radical constituida por las siguientes clases de reacción: iniciación, abstracción de hidrógeno, adición de pequeños radicales (por ejemplo $H\cdot$ o $CH_3\cdot$), adición sustitutiva sobre las moléculas insaturadas (o desplazamiento), deshidrogenación y desmetilación, terminación. En este caso, las constantes cinéticas de todas las clases de reacción han sido derivadas de algunos equivalentes de una fase gas hipotética equivalente; las modificaciones apropiadas ya han sido aplicadas a la activación de entropías y energías, para su transposición dentro del estado condensado (Benson 1960, Dente et al., 1997).

El alto tiempo de residencia de la acumulación de la fase condensada en el tambor, lleva a la polimerización de las moléculas pesadas poli-aromáticas, debido a las reacciones de adición sustitutivas. Consecuentemente el esquema cinético rápidamente “estalla” dentro de un gran número de reacciones. Inicialmente es preparado un esquema cinético de alrededor de 1600 reacciones equivalentes envolviendo 450 componentes equivalentes (el modelo de visbreaking consiste en alrededor de 370 reacciones envolviendo 400 pseudocomponentes). Posteriormente las reacciones son reducidas a 700 porque después de aproximadamente 30 minutos, las cadenas laterales alquílicas de las moléculas aromáticas desaparecen prácticamente. Entonces las reacciones mencionadas esencialmente ocurren entre las moléculas aromáticas metiladas y las reacciones de adición; las reacciones de deshidrogenación y desmetilación llegan a ser predominantes. De aquí, tenemos que seis grupos de pseudocomponentes representan las clases de aromáticos: 1) aromáticos originales, 2) aromático resultantes del ataque de radicales (y descomposición) en la cadena lateral de los aromáticos originales, 3, 4, 5) productos de la adición sustitutiva de radicales aromáticos en moléculas aromáticas (teniendo de dos a cuatro ramas poli-aromáticas conectadas por puentes metilénicos), 6) precursores de coque que dan a lugar esencialmente a la deshidrogenación y desmetilación. Por supuesto la producción de fracciones ligeras cambia a favor de más gases a expensas de los otros destilados. (Gasolina y gasóleos decrecen a mayores tiempos de residencia después de alcanzado el máximo).

2. Estudios previos de la reacción de coquización

El principal objetivo en la simulación de una unida de coquización retardada una vez perfilada la torre fraccionadora, ésta debe tener la capacidad de soportar el impacto causado por el cambio de los tambores de coque y de mantener la calidad del producto a los niveles especificados. Al mismo tiempo, el fondo de la torre deberá ser operado a alta temperatura tanto como sea posible, sin causar la



coquización en el fondo, de tal forma que también se pueda mantener baja la carga térmica antes de entrar a los calentadores.

Michel et al. (1994) y Pruski et al. (1994) notaron que durante la coquización, la relación molar entre C/H era aproximadamente 2.0 para todos los tipos de coques. También notaron que el H alifático estaba en los grupos metil y metileno; y la relación H/C para la porción alifática del coque se dio en un rango de 2.1 a 2.6. Así mismo, Savage et al. (1988) notó que a 350°C hay una producción significativa de H₂S y CO₂.

Greinke and Singer (1986, 1988), durante la alimentación a la mesofase (ubicada entre la fase líquida y la fase vapor) encontraron que los compuestos de menor peso molecular fueron más reactivos y las moléculas con un peso molecular mayor a 1000 fueron esencialmente no reactivas. Cabe mencionar que es en esta fase donde se da la formación de una película delgada, la cual será considerada mas adelante para la formación del modelo cinético-matemático.

En la coquización retardada, dos posibles mecanismos que pueden llevarse a cabo son la aromatización de anillos saturados o parcialmente saturados y la adición de H₂. Savage et al. (1988) notó que la adición de hidrógeno por cualquier hidropirólisis o la adición de un donador de hidrógeno (tetralin, C₁₀H₁₂) redujo la reactividad de los asfaltenos, mejorando la selectividad a maltenos, e incrementó el periodo de inducción para la formación de coque. La adición de tetralin redujo el rendimiento de gas y redujo la concentración de olefinas del gas que era producido.

La presencia de un donador de hidrógeno mantiene los anillos nafténicos más grandes, por lo cual resulta una menor reactividad. Heck et al. (1992) en la coquización de una alimentación de crudo maya encontró que H₂ en presencia de un catalizador de MoS fue lo más efectivo. Esto fue seguido por tetralin y H₂ sin un catalizador. La conversión de tetralin a naftaleno se incrementó con la temperatura de reacción y no necesariamente hubo formación de H₂. Se notó también un incremento en el periodo de inducción de coque. Una conclusión alcanzada fue que el paso inicial en la conversión de residuos es el rompimiento del radical libre.

Las reacciones de condensación son también predominantes en la coquización retardada. Whiehe (1992) había mostrado que el coque saturado de aromáticos, resinas y asfaltenos es una ruta de reacción. El incremento en peso molecular es probablemente debido a las reacciones de condensación. Si los productos permanecen en la fase líquida o vapor, es dependiente del equilibrio líquido-vapor.



3. Modelo cinético

La descripción matemática del fenómeno que ocurre en el tambor es más compleja para ser manejada. La presencia de por lo menos dos fases y el hecho de que solo el vapor sale del reactor (semi-intermitente), hacen más difícil la resolución del sistema de ecuaciones. Además, el modelado es complicado por la presencia de un amplio número de pseudocomponentes y reacciones. Después de que las reacciones proceden hasta cierto punto, una segunda fase líquida se da a lugar, la mesofase. Las reacciones de condensación probablemente predominan en la mesofase; es importante señalar que en éste punto, la mesofase no está participando en el equilibrio líquido-vapor.

La composición de la fase líquida (y sólida) en el tambor (y en la corriente de vapor de salida), la relación de flujo del efluente y la temperatura promedio del tambor son deducidas por integración de los balances de masa y energía, junto con la consideración ideal del equilibrio, dada la presión que se tiene en la salida del tambor.

La formación de coque en la coquización retardada está dominada por la separación de fases, en la cual resulta un periodo de inducción en la formación de coque. El tiempo de inducción en la coquización retardada es una característica inherente de los residuos que varía de minutos a horas dependiendo de la temperatura. Reportes previos (Gray et al., 2004, 2007) mostraron que a menor espesor de la película (mesofase) ($=20\pm 2\mu\text{m}$) el rendimiento del coque fue insensible a la temperatura en un rango de $457\text{-}530^\circ\text{C}$; así como la relación entre la viscosidad y la difusión en la cual la viscosidad de un líquido pesado durante la coquización incrementa rápidamente y la difusividad de un soluto en solución es inversamente proporcional a la viscosidad de la solución (Aminu et al., 2004)

La formación de coque puede ser de manera intrínseca o extrínseca. El coque intrínseco resulta de grandes anillos aromáticos en la alimentación, lo cual provoca que no haya rompimiento y por tanto son de cadena muy larga como para ser vaporizados. Los residuos pesados ($+650^\circ\text{C}$) están compuestos por más aromáticos que las fracciones de bajo punto de ebullición, por lo tanto, esta fracción da incremento al coque intrínseco. La correlación entre el rendimiento del coque intrínseco y la fracción de residuos pesados muestra una pendiente de $k^*=0.26$.

El segundo mecanismo responsable de la formación de coque es la polimerización y las reacciones de recombinación de fracciones ligeras (residuo ligero y gasóleo)



para formar una segunda clase de coque llamado coque extrínseco. Estas reacciones de recombinación llevan a la formación de cadenas grandes de aromáticos por la aglomeración de grupos más pequeños. La cantidad de este coque extrínseco podría incrementar en relación con el tiempo de residencia de los productos en el aumento líquido de la película.

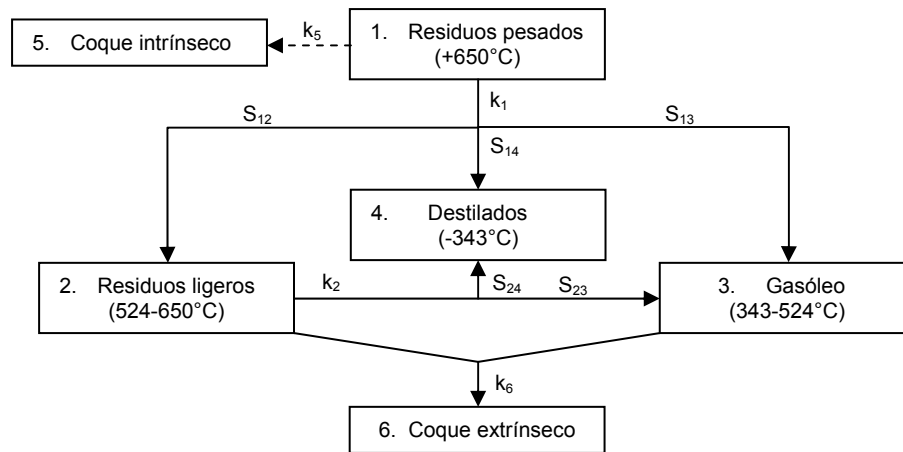


Figura 2. Diagrama cinético para la formación de coque.

Incorporando las observaciones anteriores y dado el diagrama cinético de la figura 2, todas las reacciones de cracking fueron consideradas de primer orden, mientras que la recombinación a la forma de coque extrínseco fue considerada de segundo orden. Las relaciones de reacción para cada una de estas fracciones agrupadas indicado en la figura 2 puede ser expresado como sigue:

$$r_1 = k_1(\omega_1 - m_{base}) \quad (1)$$

$$r_2 = S_{12}k_1(\omega_1 - m_{base}) - k_2\omega_2 - k_6\omega_2\omega_3 \quad (2)$$

$$r_3 = S_{13}k_1(\omega_1 - m_{base}) - S_{23}k_2\omega_2 - k_6\omega_2\omega_3 \quad (3)$$

$$r_4 = k_1S_{14}(\omega_1 - m_{base}) - k_2S_{24}\omega_2 \quad (4)$$

$$r_5 = k_5(m_{base} - \omega_5) \quad (5)$$

$$r_6 = k_6\omega_2\omega_3 \quad (6)$$

En estas ecuaciones $m_{base} = Y^* \omega_{1,0}$, representa la fracción de los aromáticos base en el residuo pesado que da incremento a la formación de coque intrínseco. La cantidad de m_{base} esta relacionada con la fracción de residuo pesado en la alimentación. S es el coeficiente de selectividad para diferentes reacciones, ω es



la fracción en peso de cada fracción agrupada y k es la constante cinética de la reacción de primer orden.

La forma general de la reacción y la transferencia de masa es:

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \right) + r_i \quad (7)$$

Donde i representa cada fracción agrupada en el modelo cinético, ω_i es la fracción en peso del componente i en la fase líquida y D_i es la difusividad de esa fracción en la solución.

Para una cinética de primer orden se aplicó una energía de activación de aproximadamente 50 Kcal/mol; mientras que durante la mesofase para la transformación de coque la reactividad fue independiente del peso molecular y la cinética de segundo orden con una energía de activación de 49 kcal/mol. Con base a esto, la relación de la reacción fue aproximadamente 14% respecto a la alimentación a la formación de la mesofase.

Tenemos también que el flux másico en la interfase esta dado por:

$$N_i = K_{Gy} (y_i^* - y_i) \quad (8)$$

donde y_i es la fracción mol del componente i en la corriente de nitrógeno, y_i^* es la concentración del componente en la interface y K_{Gy} es el coeficiente de transferencia de masa.

A partir de que una pequeña cantidad de los productos de vapor dejan la fase líquida fue inmediatamente diluido en flujo de nitrógeno, $y_i \approx 0$. y_i^* se relaciona a la fracción mol del componente i en la fase líquida por la constante de equilibrio, la cual indica la volatilidad de cada grupo:

$$K_i = \frac{y_i^*}{x_i} \quad (9)$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones y convirtiéndolas a base másica, la condición de enlace puede ser simplificada a la ecuación siguiente, a $z = \delta$:

$$F_{i,z=\delta} = \rho D_i \frac{\partial \omega_i}{\partial z} = K_{Gy,i} K_i \omega_i M_i \quad (10)$$

donde ρ es la densidad de la alimentación. El flux másico de todos los componentes fue cero en el fondo de la interfase ($F_{i,z=0} = 0$).

Conforme el cracking térmico de material pesado ingresa y mas productos de vapor salen de la muestra, la película bituminosa comienza a contraerse. Un balance total para la película reaccionante da la relación de contracción.



$$\rho \frac{d\bar{M}}{dt} = \sum_{i=1}^n (K_{\alpha_i} K \omega_i(t) M_i) \quad (11)$$

Esta ecuación debe ser resuelta con la ecuación 7 para todas las fracciones agrupadas en el esquema cinético para obtener el perfil de fracción de cada componente en la capa reaccionante.

4. Relación de las reacciones de cracking

Para poder encontrar una relación entre las reacciones de cracking se utilizó la aproximación de componente basado en el número de carbonos (CNCA, carbón number-based component approach)

Las reglas de la división de éstas cadenas son: 1) Los productos crackeados son divididos en 19 grupos de carbono basados en el número de carbono y la estructura molecular, así como el número de anillos fenilo y su posición, la cual se muestra en la figura 3;

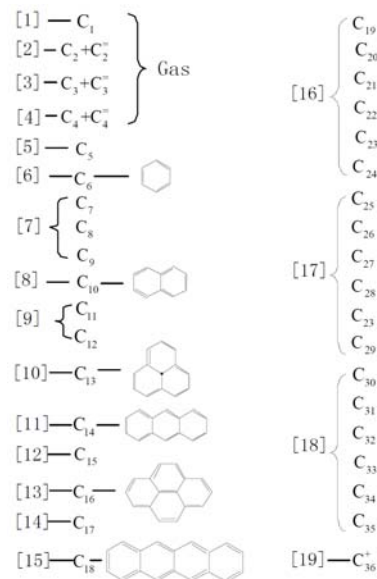


Figura 3. Resultado de la división mediante la aproximación de componentes basado en el número de carbonos



2) Cada grupo de carbono es posteriormente dividido en cuatro componentes: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos cuando el número de carbono es mayor a 5. Considerando el coque, el número total de componentes de carbono es 64.

La presión saturada del componente de carbono es calculada con la ecuación generalizada de Antoine. Las relaciones entre la fase en equilibrio líquido-vapor son predichas con el modelo de Grayson-Streed (1963).

Se considera que todas las reacciones de fraccionamiento son paralelas, lo cual significa que las reacciones entre los productos no ocurren, y también que las reacciones reversibles no serán consideradas.

La figura 4 muestra el esquema de la matriz de fraccionamiento de saturación. En esta matriz, el fraccionamiento de saturación producirá 59 componentes de carbono. Similarmente, la reacción de la submatriz de trabajo de aromáticos, coloides y asfaltenos será establecida también. Excepto para los aromáticos, coloides y asfaltenos, la saturación no se romperá para producir coque. Las ecuaciones de rapidez de la reacción de fraccionamiento para la saturación está dada por:

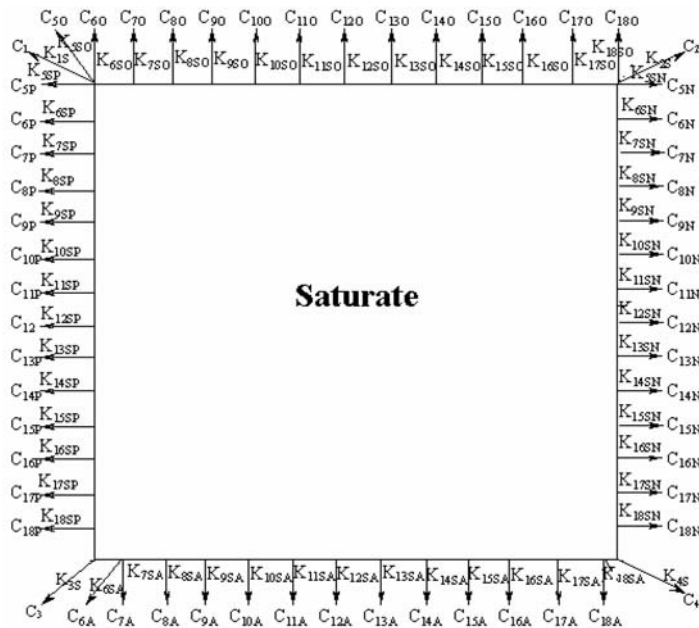


Figura 4. Red de reacciones propuestas.

$$\frac{dN_{C_l}}{dt} = a_{12} K_{12} X_2 \quad l = 1, 2, 3, 4 \quad (12)$$



$$\frac{dX_{C_{iP}}}{dt} = a_{iSP} K_{iSP} X_S \quad i = 5, 6, \dots, 19 \quad (13)$$

$$\frac{dX_{C_{iO}}}{dt} = a_{iSO} K_{iSO} X_S \quad i = 5, 6, \dots, 19 \quad (14)$$

$$\frac{dX_{C_{iN}}}{dt} = a_{iSN} K_{iSN} X_S \quad i = 5, 6, \dots, 19 \quad (15)$$

$$\frac{dX_{C_{iA}}}{dt} = a_{iSA} K_{iSA} X_S \quad i = 6, 7, 8, \dots, 19 \quad (16)$$

$$-\frac{dX_S}{dt} = \left(\sum_{i=1}^4 K_{iS} + \sum_{i=5}^{19} K_{iSP} + \sum_{i=5}^{19} K_{iSO} + \sum_{i=5}^{19} K_{iSN} + \sum_{i=6}^{19} K_{iSA} \right) X_S \quad (17)$$

donde a, b es la estequiometría de la reacción; X es la concentración del componente de carbono; K es la constante de reacción; t es el tiempo; i se refiere al componente de carbono. Los subíndices S, P, O, N y A expresan compuestos saturados, parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, respectivamente. La ecuación de Arrhenius es usada para expresar la rapidez de la constante de reacción, y el factor de frecuencia y energía de activación son ajustados con datos experimentales y comprobados con datos industriales.

De acuerdo a experimentos realizados para la producción de coque, se determinó que las constantes cinéticas de la adición sustitutiva usada en el modelo de coquización retardada son: $k_{ADD} = 10^{8.7} \exp(-24000/RT)$ [$m^3/kmol/s$] para cada posición alquilada y $k_{ADD} = 10^{8.7} \exp(-26000/RT)$ [$m^3/kmol/s$] para cada posición metilada, mientras que para la deshidrogenación $k = 10^{15} \exp(-37000/RT)$ y para la desmetilación $k = 10^{12.75} \exp(-29800/RT)$, (A. Del Bianco et al., 1993).

La pirólisis de residuos de destilación a baja temperatura se considera generalmente la fase líquida porque las moléculas más pesadas y las más reactivas se concentran en ésta. La reacción se asume como de primer orden, según el esquema de 16 grupos en la Figura 2 y las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dc_{iT}}{dt} = \frac{h_i A_T c_{iL}}{W_T} k_i c_{R,L} \quad (18)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{h_i A_T c_{iL}}{W_T} k_i c_{R,L} \quad (19)$$

donde c_i es la fracción masa de la especie i , h la interrupción, W la relación de flujo másico, y P representa SPGR (densidad) o MW (peso molecular). Los subíndices L y T se refieren al líquido y las alimentaciones totales, respectivamente.



Por otro lado el método de Huhgmark (1962) es la opción preferida para manejar flujos horizontales y verticales y es el que se ha adoptado en este trabajo. Este es particularmente efectivo cuando el régimen de flujo es de burbuja, tapón o anular. El régimen del flujo naturalmente cambia conforme la reacción procede y con el incremento de la vaporización en el tambor. En el caso del flujo vertical que se aplica en este caso, la contribución de la cabeza estática a la caída de presión es calculada usando

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{st} = (X_L \rho_L + X_V \rho_V) \sin \theta \quad (20)$$

Por tanto, el modelo final a resolver, esta dado por las ecuaciones 7 y 11 simultáneamente, o para el caso de CNCA, las ecuaciones 17 y 20.

5. Conclusiones

El patrón de formación de coque, su estructura porosa y la manera en que se deposita en los reactores son temas importantes que necesitan ser conocidos para entender como la distribución del apagado con agua en el equipo toma lugar durante la etapa de enfriamiento del ciclo del reactor.

Una parte importante de ganar cierto conocimiento es tomar muestras de coque de diferentes partes del reactor, pero primero es necesario considerar qué medidas son requeridas y el procedimiento analítico a ser adoptado para caracterizar el coque.

El esquema de reacción, el cual se basó en la formación de coque intrínseco y extrínseco podría mejorar el modelo para obtener un mejor rendimiento en las fracciones de coque y del producto líquido. La combinación de la transferencia de masa con el tiempo dependiente del coeficiente de difusión y el esquema modificado de las reacciones podría dar una predicción constantes con el incremento en la producción de coque pues el grosor inicial de la película va en aumento.

Los modelos cinéticos agrupados fueron usados para predecir la composición de los productos del cracking, tales como gas, gasolina, gasóleo ligero, gasóleo pesado y coque. Las limitaciones de la aproximación del modelo agrupado son: 1) puede no expresar las propiedades termodinámicas y la estructura de cada "pseudo-composición" siguiendo el modelo termodinámico clásico; 2) puede no predecir las propiedades de los productos del crudo, tales como numero de octano, numero de cetano y algunas otras; 3) la curva TBP de las cargas de ciertos crudos pesados debe ser proporcionada de acuerdo a datos experimentales.