



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA
UNIDAD REFORMADORA DE NAFTAS (CCR)
DE LA REFINERÍA DE TULA, HIDALGO.**

TESIS

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

PRESENTA

ALEJANDRA JUÁREZ URIBE



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Ing. Celestino Montiel Maldonado

VOCAL: Ing. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SECRETARIO: Ing. Martin Rivera Toledo

1er. SUPLENTE: Ing. Rodrigo Arturo Ortega Domínguez

2° SUPLENTE: Ing. Ileana Rodríguez Castañeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS. CONJUNTO "E" DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA: ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO

SUPERVISOR TÉCNICO: ING. ILEANA RODRÍGUEZ CATAÑEDA

SUSTENTANTE: ALEJANDRA JUÁREZ URIBE

CONTENIDO

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN.....	6
CAPÍTULO 1: REFORMACIÓN CATALÍTICA	10
1.1 OCTANAJE	16
1.2 LA GASOLINA.....	19
1.3 CONSTITUCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN A LA REFORMADORA	21
1.3.1 COMPOSICIÓN DE LA NAFTA [12].....	22
1.3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS NAFTAS.....	25
1.4 REACCIONES DEL PROCESO DE REFORMACIÓN	27
1.5 CATALIZADOR USADO EN LA REFORMACIÓN	34
1.5.1 COMPONENTE DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN	34
1.5.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN	37
1.5.3 VENENOS DEL CATALIZADOR	38
1.5.4 REACCIONES DE REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR	40
1.6 PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA	43
1.6.1 UNIDADES SEMI-REGENERATIVAS	44
1.6.2 UNIDAD DE REGENERACIÓN CÍCLICA	45
1.6.3 UNIDAD DE REGENERACIÓN CONTINUA.....	46
1.6.4 VARIABLES DEL PROCESO	48
1.7 TERMODINÁMICA	51
1.8 MODELOS CINÉTICOS [14]	53
1.9 PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA CONTINÚA DE NAFTAS [2]	62
CAPÍTULO 2: SIMULADOR ASPEN-HYSYS	70
2.1 SIMULADOR ASPEN-HYSYS V8.4 [15].....	71
2.2 CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE REFORMACIÓN	74
2.3 RUTA DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN.....	75
2.4 CINÉTICA DE REACCIÓN. EXPRESIONES.....	76
2.5 DIAGRAMA DE COQUIZACIÓN	77
CAPÍTULO 3: SIMULACIÓN DE LA UNIDAD CCR.....	79
3.1 SIMULACIÓN DE LA PLANTA	80
3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN	85
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS	86
4.1 SECCIÓN DE REACCIÓN	92

4.2 ESTABILIZADORA	97
4.3 COMPARACIÓN DE LOS DATOS REALES Y DE LA SIMULACIÓN EN CADA CASO.....	102
4.4 COMPARACIÓN ENTRE CASOS	106
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	109
5.1 CONCLUSIONES	110
5.2 RECOMENDACIONES	111
CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS	112
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXOS.....	117

Resumen

En el presente trabajo se hace el Análisis y la Simulación de la Unidad Reformadora de naftas (CCR) de la Refinería de Tula, Hidalgo. En el cual básicamente se hará la comparación entre Caso (A y Pobre). La principal diferencia en estas alimentaciones consta en que en el Caso A la alimentación es una nafta pesada (con componentes C_5 en adelante), mientras que en el Caso Pobre la alimentación es una nafta ligera (con componentes de C_1 a C_6).

Esta comparación se hace con el fin de comprobar que alimentación cumple mejor con las especificaciones (se mencionan más adelante). Así mismo se comprobara si la Unidad reformadora es capaz de procesar la nafta del Caso Pobre.

Introducción

Después de la Segunda Guerra Mundial, la producción de automóviles aumentó. Las demandas de combustible de estos coches nuevos con motores de alta compresión requieren gasolina de mayor calidad, más tarde superior a lo que la mayoría de las refinerías podrían producir. **Universal Oil Products** (UOP), líder en la tecnología de proceso de refinación, intensificó su enfoque en el reformado catalítico. En 1946, UOP comenzó a experimentar con un metal nobel, específicamente platino, como catalizador. El platino era muy caro en aquel entonces, y fue todo un obstáculo a superar para la aplicación comercial a gran escala en las refinerías ya que requiere miles de libras de catalizador.

A principios de 1947, un destacado científico de UOP Vladimir Haensel aplica platino a una serie de materiales de base, sílice, sílice-alúmina, y finalmente de alúmina para formar una sustancia catalítica. Experimentando con estos catalizadores a diferentes temperaturas y presiones, él utilizó el equipo de laboratorio para convertir ciertos componentes naturales de bajo octanaje y la destilación directa de la gasolina para obtener productos de mayor octanaje. De las tres combinaciones catalíticas, platino sobre alúmina parecía producir el mejor resultado. Las primeras dos formulaciones de catalizadores eran altamente susceptibles a la coquización en el laboratorio debido a las altas temperaturas operativas necesarias para aumentar el octanaje. Una formulación de laboratorio prometedora contenía 3 por ciento de platino. La aplicación de un catalizador comercial era poco práctica desde una perspectiva de la cadena de suministro y coste. La gasolina costaba a 8-9 centavos por galón al por mayor, por lo que era muy difícil de justificar una unidad de reformación catalítica con varios cientos de miles de dólares de platino, sobre todo porque la tecnología de regeneración todavía no se había desarrollado.

El desarrollo de catalizador continuó en el laboratorio. El ácido cloroplatínico fue desarrollado por UOP como un medio para impregnar el metal sobre alúmina. Una solución de amoníaco se utiliza para eliminar los compuestos ácidos. Alúmina de alta pureza se utiliza para evitar contaminantes que matarían el catalizador. El gran avance se produjo por accidente: ya que trazas de cloro se mantuvieron presente durante las etapas de preparación del catalizador, y esta formulación mostró una inmensa promesa

después de la prueba. El barato y abundante cloro intensifica la acción catalítica y esto permitió la reducción del contenido de platino lo cual nos benefició hasta el día de hoy.

En el otoño de 1947, Haensel había ideado una notable mejora en el catalizador a base de alúmina con una décima parte del uno por ciento en peso de platino. Fue tan poderosa que cuando se aprobó la gasolina de bajo octanaje sobre ella, el 90% de la alimentación se convirtió en un producto con un octanaje en los años 80, así superando la práctica común del reformado térmico que se comercializaba en el momento (70 por ciento de conversión con más o menos setenta de número de octano). Las patentes fueron presentadas por UOP en el nuevo proceso y su nombre fue seleccionado. El proceso de "*Platforming*" fue llamada así para reflejar las palabras de platino (*platinum*) y la reformación (*reforming*), y la imagen de octanaje elevado.

Aún quedaba mucho para producir tal catalizador, como desarrollar el diseño de procesos, y lograr la aceptación comercial de este tipo de enfoque. El catalizador tenía un costo proyectado de diez dólares por libra, comparado con otro catalizador que cuestan de 15 a 60 centavos de dólar por libra. Además, la regeneración todavía no se había desarrollado. Un método para la recuperación de platino del catalizador usado aún no había sido descubierto. Cientos de científicos e ingenieros de UOP trabajaron para avanzar en la tecnología. En la primavera de 1948 en **The Western Refiners Association** (Texas), UOP coló información sobre el nuevo proceso durante algunos otros artículos programados son discutidos. La respuesta de la industria varió ampliamente de: "*¡Ustedes deben estar loco! Pensamos en el platino, pero ¿quién en su sano juicio podría utilizar un catalizador que cuesta tanto?*" a "*ahora usted tiene este proceso de plataformas. ¿Por qué tengo que ir a una reunión WPRA en Texas para encontrar información sobre él? ¡Lo quiero!*". Resulta que la última cotización fue de **Old Dutch Refining**, Muskegon, Michigan, EE.UU., quien terminó firmando la primera licencia de UOP Platforming. La unidad fue diseñada rápidamente (renovación) y construida en octubre de 1948, con un costo de US\$700,000. La unidad final consistió en reactores que contenían catalizador peletizado en camas fijas, ducto surtidores de calentadores de carga, producto frío, separador de gas líquido, y una torre de fraccionamiento. Alrededor de 30 libras de platino con valor de más de US\$ 30,000 se

había utilizado en las cuatro y media toneladas de catalizador cargadas. El catalizador se realizó en las instalaciones de Riverside de UOP en Illinois a las afueras de la sede de UOP, ampliando de lo que se había producido en el laboratorio. Hoy en día, las instalaciones de Riverside todavía se utilizan para las pruebas de catalizador y de fabricación.

Eventualmente, esta primera unidad Platforming de lecho fijo estaba produciendo 93 de octano, con un rendimiento de casi el 95% para duración un total de nueve meses.

En los años transcurridos desde entonces, muchas otras versiones del proceso han sido desarrolladas por algunas de las principales compañías petroleras y otras organizaciones. Hoy en día, la gran mayoría de la gasolina producida en todo el mundo se deriva del proceso de reformado catalítico. [1]

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

En 1971 se llevó a cabo el arranque de una reformadora que revolucionó el proceso. Se trata de la reformadora de Regeneración Catalítica Continua (CCR por sus siglas en inglés), que permite severidades extremadamente altas, sin hacer paros frecuentes debido a las desactivaciones catalíticas. [2]

El objetivo del presente trabajo consiste en llevar a cabo el Análisis y Simulación de la Unidad Reformadora de Naftas (CCR) de la Refinería de Tula, Hidalgo. En el cual se presentan dos casos con diferente composición de nafta en la alimentación. Para esto se utilizó el Simulador ASPEN-HYSYS V8.4. La planta tendrá la capacidad de procesar 30,000 barriles/día (BPSD) para obtener un reformado con un RONC de 102, PVR 6 psia y 1% mol de C4 como máximo.

Hidrogeno con una pureza de 90%mol como mínimo, un LPG con 1% mol C₅⁺ como máximo.

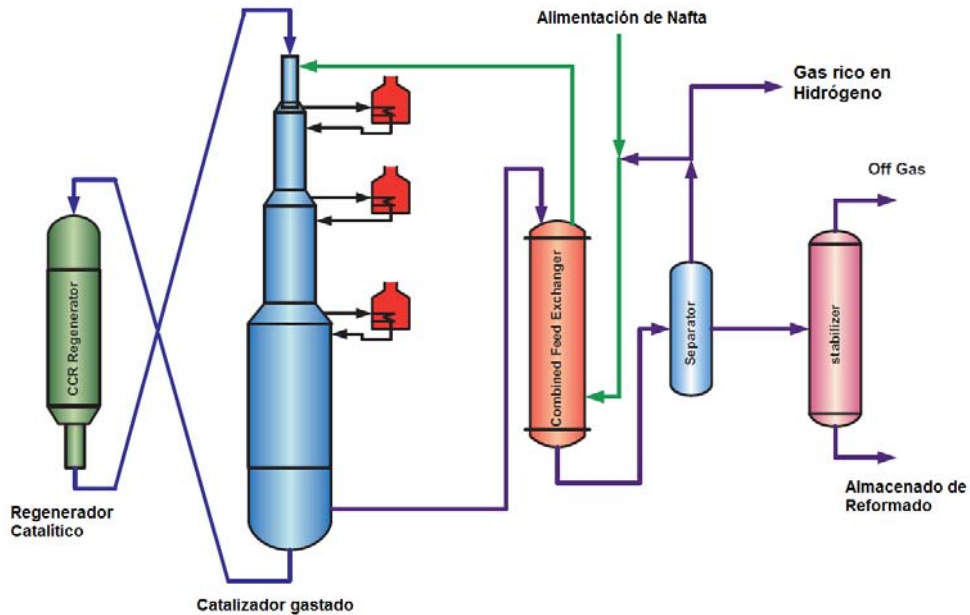
CAPÍTULO 1: **Reformación Catalítica**

Las unidades de reformado catalítico son parte integral e importante de los actuales complejos industriales para refinación del petróleo, en las que la conversión de nafta de bajo octanaje en un producto reformado con mayor número de octano es su principal característica, fenómeno que tiene lugar en una serie de reactores catalíticos. Como subproducto del proceso, se obtiene una corriente neta de gas con alto contenido de hidrógeno, que es separada para usarla en otros procesos (operaciones de hidrotratamiento e hidrocrackeo principalmente).

El proceso modifica (reforma) la estructura molecular de los hidrocarburos involucrados, sin alterar apreciablemente el número de átomos de carbono en los mismos. Se produce una reconstrucción/reestructuración de las especies de bajo número de octano presentes en la nafta, hacia componentes de estructura molecular más refinada con mejores valores de octano. Aunque un cierto grado de craqueo ocurre, la conversión se realiza sin cambio apreciable en los rangos de puntos de ebullición de la alimentación.

Este proceso es usado para mejorar una fracción importante del petróleo, convirtiendo una nafta pesada, cuyo bajo número de octano la hace inadecuada para usarla como combustible de motores hacia un producto de alto octanaje, útil para formulación de gasolinas. Es también usado para la producción de compuestos aromáticos, requeridos en la industria petroquímica. En el proceso, se genera además hidrógeno como subproducto, elemento muy valioso que es usado en muchos procesos internos de refinería.

Una unidad típica de reformado catalítico se compone de un sistema de alimentación, varios calentadores, reactores en serie y un separador tipo flash. Parte del vapor separado en el flash (que contiene mayor cantidad de hidrógeno en su composición), este se recicla y se mezcla con la alimentación antes de su ingreso al sistema de reactores de la unidad, en tanto que la fracción líquida se envía a la sección de fraccionamiento (estabilizadora). La nafta reformada se obtiene como producto de fondo de la columna de estabilización. Adicionalmente, gases ligeros incondensables y gas licuado de petróleo (GLP) se recuperan por cabeza de la estabilizadora. [3]



*Fuente: M.R. Rah im pour et al. / Applied Energy 109 (2013) 79-93

Figura 1 Diagrama de proceso de la reformadora de nafta con regeneración catalica continua (CCR).

La reformación catalítica constituye un proceso en el cual las naftas de son puestas en contacto con un catalizador constituido por pequeñas partículas de platino soportado en alúmina en tres o cuatro reactores en serie o paralelo con precalentadores intermedios. Estos reactores operan adiabáticamente a elevadas temperaturas comprendidas entre 450 y 520°C, con presiones que van desde 3.4 atm a 34.50 atm y con la presencia de hidrógeno (H_2/CH igual a 4-6 mol/mol) con el fin de elevar el índice de octano de los hidrocarburos de la corriente de alimentación. [2]

Dado que la mayoría de reacciones implicadas en el reformado catalítico son de naturaleza endotérmica (provocando caídas de temperatura), varios calentadores intermedios se utilizan para mantener la temperatura en los niveles deseados, de modo que, los productos salientes de los reactores se recalientan y se alimentan al siguiente. Otra característica del proceso es que conforme la alimentación pasa a través de los reactores en serie, las velocidades de reacción disminuyen requiriéndose mayor tamaño en los reactores que se ubican en seguida.

Adicionalmente, las reacciones se hacen menos endotérmicas, por lo cual el diferencial de temperatura a través de los reactores disminuye y el aporte de calor necesario para mantener la temperatura también. Estas circunstancias explican también, el porqué de la diferente distribución del catalizador en los reactores, que es menor en el primero y mayor en el último reactor.

Normalmente el reformado catalítico se lleva a cabo al alimentar la nafta (luego de ser pre-tratada con hidrógeno, si es necesario) y una corriente de hidrógeno a un horno, donde se calienta la mezcla a la temperatura deseada, y luego pasa a través de varios reactores catalíticos.

El producto que sale del último reactor catalítico se enfría (generalmente por intercambio térmico con la mezcla de alimentación que va al primer reactor y luego con agua de enfriamiento) y es enviado a un separador de alta presión, donde se obtiene un gas rico en hidrógeno y se divide en dos corrientes:

- Una corriente que
- se recircula y se mezcla con la alimentación
- La parte restante representa un exceso de hidrógeno, el cual está disponible para otros usos.

El exceso de hidrógeno se descarga de la unidad y se utiliza en el hidrotratamiento o como combustible. El producto líquido (reformado) se estabiliza (por eliminación de extremos ligeros) y se usa directamente para la formulación de gasolinas. La estabilización remueve butano y compuestos más ligeros. Una corriente líquida rica en propano y butanos (normal e iso) es recuperada en el condensador de reflujo. La fase gas del condensador de reflujo es una mezcla de compuestos en el rango del hidrógeno hasta butanos. Usualmente, estos productos del condensador son enviados a la planta de gas para procesamientos adicionales. El producto de fondo de la columna constituye la nafta reformada, constituida esencialmente por hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono (C_5^+).

Previo al reformado catalítico, la nafta de alimentación tiene que ser tratada con hidrógeno para reducir el contenido de impurezas (azufre, nitrógeno y compuestos de oxígeno) a niveles aceptables, los cuales si no son removidos envenenarán a los catalizadores de reformado. Este pre-tratamiento es obligatorio, ya que el catalizador se envenena gradualmente, dando lugar a una coquización excesiva y su rápida desactivación. [3]

La carga de alimentación al proceso proviene de las unidades de destilación primaria, la cual además de contener estructuras nafténicas; cuenta con parafinas y baja concentración de compuestos aromáticos.

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

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

En la primera etapa de la evolución del proceso de reformación, los catalizadores fueron generalmente platino soportado en alúmina fluorada. Las unidades comerciales fueron diseñadas para trabajar a presiones de 35-40 kgf/cm², para producir gasolina con un índice de octano de 75 (MON) al ser procesado un amplio corte de nafta con un contenido total de hidrocarburos nafténicos y aromáticos de 35-37% peso. El contenido de azufre de la carga de alimentación podría estar en una concentración máxima de 1000 ppm peso.

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

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

La segunda etapa en la evolución del proceso llevó el uso de cloro en los catalizadores de alúmina platinados, requerimientos más severos en el hidrotratamiento preliminar de la alimentación (contenido de azufre de 5-10 ppm peso), la introducción del secado de materia prima y el empleo de normas en el proceso que limitan la cantidad de humedad en la zona de reacción. El empleo de catalizadores clorados y los cambios introducidos de la tecnología de procesamiento hicieron posible lograr un considerable aumento en la rapidez de las reacciones de deshidrociclización de parafinas, y obtener hasta un 40% de hidrocarburos aromáticos a presiones de 30-35 kgf/cm². Una modificación de este proceso hizo posible obtener un reformado con un número de octano de 95 (RON). En la tercera y actual etapa de la evolución del proceso de reformación catalítica, catalizadores muy estables han sido desarrollados. El renio es el principal material utilizado como aditivo; el germanio e iridio son también empleados.

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

La reducción de la presión de operación dio una mejora considerable en la selectividad, particularmente al procesar alimentaciones con un elevado contenido de hidrocarburos parafínicos. El papel de las reacciones de deshidrociclización llegó a ser más importante. En operaciones de baja presión, no menos del 50-60% de los hidrocarburos aromáticos formados en el proceso son obtenidos a partir de parafinas. [4]

En la figura 1 se muestra un esquema de la evolución del proceso de reformación catalítica.

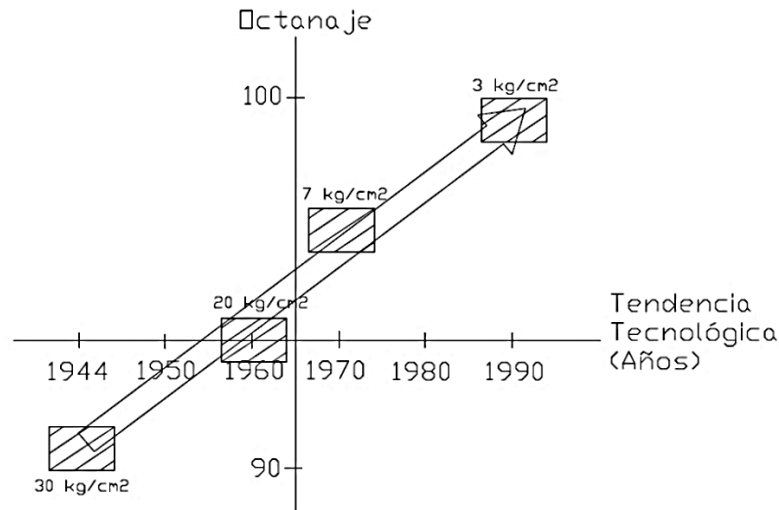


Figura 1.1 Evolución del proceso de reformación catalítica [2]

Además de producir gasolinas de alto octanaje en la reformación catalítica se producen LPG, pentanos y constituye la fuente principal de suministro de H₂ a plantas como alquilación, isomerización, hidrotratamiento, etc.

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

- Gran producción de reformado con alto índice de octano
- Regeneración más eficiente del catalizador.
- Mayor ciclo de vida del catalizador e incremento de la estabilidad superficial
- Bajas presiones de operación y menor recirculación de hidrogeno. [2]

1.1 OCTANAJE

- *¿Qué es el octanaje?*

Octanaje o número de octano es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de

combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

- ¿Cómo se determina?

Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina, se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes:

- ✓ *El Research Octane Number* (Número de Octano de Investigación) que se representa como **RON** o simplemente R y que se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 125°F (51.7°C). El RON se define como el porcentaje en volumen de iso-octano en una mezcla de iso-octano y n-heptano que pela con cierta intensidad como el combustible que está siendo estudiado. En la figura que se muestra a continuación se muestra que el RON de parafinas, iso-parafinas y naftenos disminuye con forme el número de carbonos en la molécula aumenta. Los aromáticos tienen la tendencia opuesta. [9]

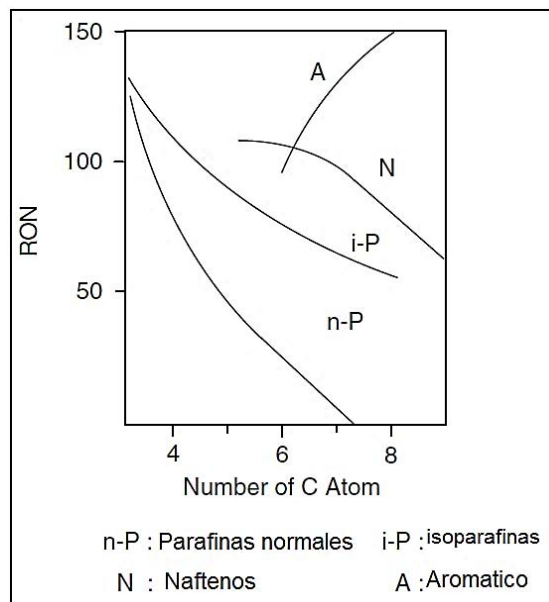


Figura 1.2 Variación en el Numero de Octano de Investigación (RON) [9]

- ✓ *El Motor Octane Number* (Número de Octano del Motor) que se representa como **MON** o simplemente M y se obtiene mediante una corrida de prueba en una

máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 300°F (149°C). Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON), de la siguiente forma:

$$\text{Número de Octano Comercial} = \frac{\text{RON} + \text{MON}}{2} = \frac{\text{R} + \text{M}}{2}$$

- *¿Cuál es la escala utilizada para medir el octanaje?*

La calidad antidetonante de una gasolina se mide usando una escala arbitraria de número de octano. En esta escala, se dio a los hidrocarburos iso-octano (que es poco detonante) un índice de octano de 100; y al n-heptano (que es muy detonante), un índice de octano de cero.

La prueba de determinación del octanaje de una gasolina se efectúa en un motor especial de un sólo cilindro, aumentando progresivamente la compresión hasta que se manifiesten las detonaciones. Posteriormente, se hace funcionar el motor sin variar la compresión anterior, con una mezcla de iso-octano y una cantidad variable de n-heptano, que representará el octanaje o índice de octano de la gasolina para la cual se procedió a la prueba y que tiene, por lo tanto, el mismo funcionamiento antidetonante de la mezcla de hidrocarburos.

Así, por ejemplo, si una gasolina presenta propiedades antidetonantes similares a una mezcla de 95% de iso-octano y 5% de n-heptano, se dice que tiene un número de octano de 95.

- *¿Qué problemas se presentan al usar gasolinas de bajo número de octano?*

Los principales problemas son la generación de detonaciones o explosiones en el interior de las máquinas de combustión interna, aparejado esto con un mal funcionamiento y bajo rendimiento del combustible, cuando el vehículo está en movimiento, aunado a una elevada emisión de contaminantes. [5]

1.2 LA GASOLINA

Entre los productos derivados del petróleo la gasolina es el combustible más demandado, toda vez que la gran mayoría de autos en el mundo la usan para hacer funcionar sus motores, los cuales tienen diferentes características por lo que deben usar gasolinas también distintas. Así, este combustible se clasifica de acuerdo con su nivel de octanaje.

- *La relación entre gasolina y el octanaje*

De acuerdo con la revista "Octanaje", publicada por Pemex Refinación, los motores de combustión interna como el de los automóviles y camiones tienen un funcionamiento dividido en cuatro tiempos (admisión, compresión, combustión y escape), en donde una mezcla de aire y gasolina es comprimida por la acción de un cilindro. Como resultado de esta presión, la mezcla adquiere una elevada temperatura que enciende el combustible.

Por esta razón, a las gasolinas se les agrega un aditivo medido en número de octanos, el cual regula la capacidad detonante del combustible, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor, de tal manera que se produzca la máxima cantidad de energía útil. [6]

- *Magna o Premium*

El octanaje indica la presión y temperatura a que puede ser sometido un combustible carburado mezclado con aire, antes de auto detonarse al alcanzar su temperatura de auto ignición debido a la ley de los gases ideales. Hay distintos tipos de gasolinas comerciales clasificadas en función de su número de octano. La gasolina más vendida en Europa (2004) tiene un MON mínimo de 85 y un RON mínimo de 90.

En nuestro país no se tiene un historial amplio en este rubro, ya que las gasolinas aparecieron dos años después de la Expropiación Petrolera de 1938, cuando vio la luz la primera gasolina mexicana conocida como la Mexolina cuyo octanaje era de 70. Diez años después, obligados por los requerimientos automotrices, se mejoró la gasolina

para ofrecer la Supermexolina de 80 octanos. Le siguieron, en 1956, Gasolmex de 90 octanos, y Pemex 100 (de 100 octanos), una década después.

Hasta 1973 se mantuvieron en el mercado estas cuatro gasolinas; todas contenían tetra etilo de plomo (componente químico utilizado para incrementar el número de octanos). Gracias a los estudios de mercado realizados ese mismo año, se definió que el promedio de octanaje que el país requería era de 85, por lo que todas las gasolinas anteriores fueron sustituidas por la Nova, con 81 octanos y la Extra con Plomo de 94 octanos, las cuales, según la sugerencia que les daban a los consumidores de aquellos años, debían ser combinadas para satisfacer las necesidades de sus autos; sin embargo, el público prefirió utilizar la Nova.

Los cambios más notables en la composición de las gasolinas no se dieron hasta la introducción del convertidor catalítico en 1991, que fue parte importante para reducir los daños al medio ambiente causados por los autos. El plomo daña el catalizador de los convertidores y los estropea, por lo que se hizo indispensable el uso de gasolinas libres de plomo. Así fue como desapareció la gasolina Nova para dar paso a una nueva generación de gasolinas: Pemex Magna y Pemex Premium.

Las gasolinas Magna y Premium no se diferencian sólo por el color de las bombas, su principal característica es su nivel de octanaje: la Premium cuenta con **92 octanos**, mientras que la Magna tiene **87**. Ahora bien, el índice de octanos requerido por un motor está directamente asociado con su nivel de compresión, que es la relación que existe entre el volumen de la cámara de combustión y el volumen del cilindro, más la suma del volumen de la propia cámara.

En términos sencillos, basta con decir que a mayor octanaje (siempre que el automóvil así lo requiera) es mejor la combustión, lo que previene el desgaste prematuro del motor. No todos los vehículos trabajan con niveles de compresión iguales. Los autos más sofisticados, de alto desempeño y alta compresión requieren de gasolina de alto octanaje (en el caso de nuestro país, Pemex Premium); no utilizar este tipo de combustible ocasionaría cascabeleo, pérdida de potencia y daños al motor a largo

plazo. En cambio, un consumidor que tiene un vehículo común y acostumbra utilizar gasolina Premium, desperdicia su dinero porque no le traerá ningún beneficio adicional.

- *Pemex Premium UBA*: Gasolina de bajo contenido de azufre y mayor octanaje formulada para automóviles con convertidor catalítico y motores de alta relación de compresión.
- *Pemex Magna*: Gasolina sin plomo formulada para automóviles con convertidor catalítico y en general, motores de combustión interna a gasolina con requerimientos, por lo menos de 87 octanos.

Así, la gasolina Pemex Magna está recomendada para casi todo tipo de automóviles con la excepción de los autos con turbocompresor, los cuales tienen una muy alta relación de compresión; mientras que la Pemex Premium es para automóviles de lujo o deportivos.

En la tabla 1.1 se muestran algunos puntos con los cuales debe cumplir la gasolina en el Valle de México, según la normativa mexicana, a través de la NOM-086-SENARMAT-SENER-SCFI-2005 [11,12]:

Tabla 1.1 Algunas especificaciones de interés sobre la gasolina. [12]

	Gasolina Premium	Gasolina Magna
Índice de Octano*	92 (min)	87 (min)
Olefinas (%V/V)	10	10
Benceno (%V/V)	1	1
Aromáticos (%V/V)	25	25
Azufre (ppm)	30-80	30-80

*(MON+RON)/2

1.3 CONSTITUCIÓN DE LA ALIMENTACIÓN A LA REFORMADORA

La nafta que se alimenta a la reformadora proviene de las distintas unidades que forman parte de la refinería, tal nafta presenta diferentes propiedades como su composición, intervalo de ebullición, etc. A continuación se describe la composición

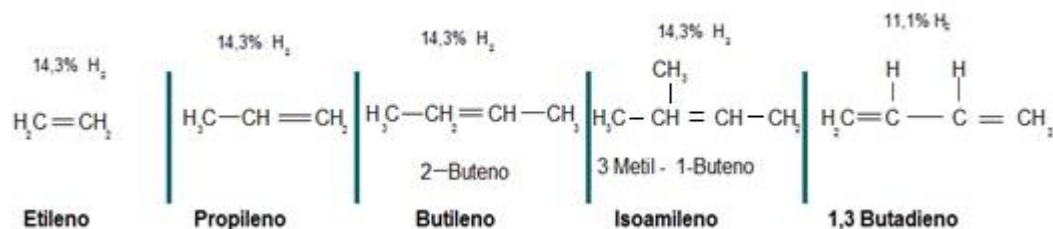
El número de isómeros aumenta geoméricamente con el número de carbonos. A continuación se presenta una tabla con las primeras parafinas y sus isómeros.

Tabla 1.2 Nombre y fórmulas de las primeras diez parafinas (alcanos). [12]

Nombre	No. De átomos de carbono	Formula molecular	Formula Estructural	Numero de isómeros
Metano	1	CH ₄	CH ₄	1
Etano	2	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	1
Propano	3	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	1
Butano	4	C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2
Pentano	5	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	3
Hexano	6	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	5
Heptano	7	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	9
Octano	8	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	18
Nonano	9	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	35
Decano	10	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	75

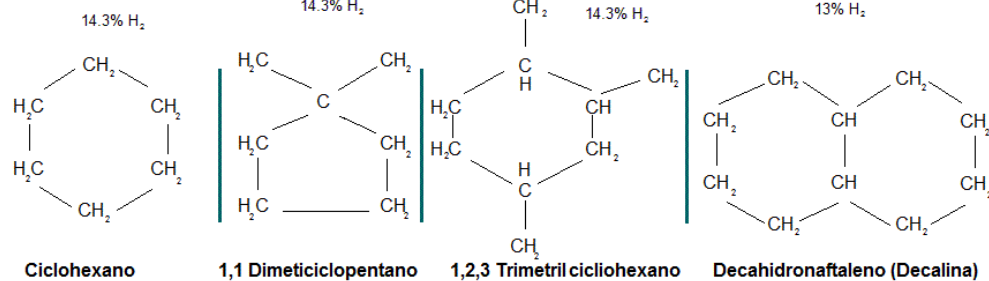
- *Olefinas o alquenos (C_nH_{2n}):* son hidrocarburos insaturados que contienen doble enlace carbono-carbono. Los compuestos insaturados pueden tener más de un enlace doble o tripe. Si dos dobles enlaces estas presentes, los compuestos se denominan alcadeinos o más comúnmente llamados dienos. También hay tienos, tetraenos e incluso polienos. Las olefinas no están presentes naturalmente en los aceites crudos pero se forman durante los procesos de conversión. Ellos son más reactivos que las parafinas.

Olefinas



- **Naftenos o ciclo alcanos (C_nH_{2n}):** son hidrocarburos saturados que tienen al menos un anillo de átomos de carbono. El punto de ebullición y densidad de los naftenos es más alto que los alcanos que tienen el mismo número de átomos de carbono. Los naftenos comúnmente presentes en el petróleo tienen anillos de cinco o seis átomos de carbono. Estos anillos por lo general tienen compuestos parafínicos unidos a ellos. Los naftenos multianillo están presente en la fase más pesada del petróleo.

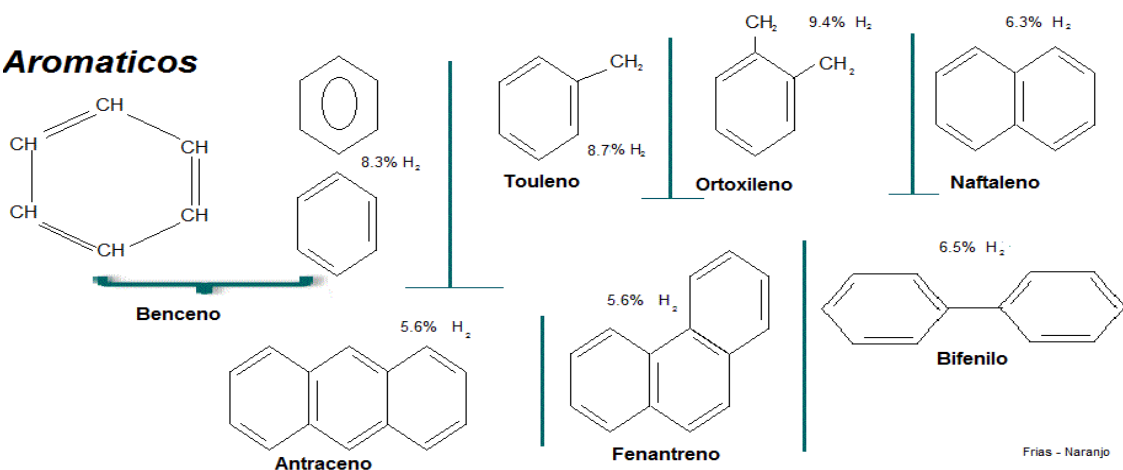
Naftenos



Frias - Naranjo

- **Aromáticos (C_nH_{2n-6}):** son compuestos cíclicos insaturados compuestas de uno o más anillos de benceno. Estos anillos bencénico pueden tener parafinas unidas a sus lados o puede estar unido con otros anillos nafténicos o aromáticos. El punto de ebullición y densidad de estos compuestos poli-insaturados son altos en comparación con las parafinas o naftenos con el mismo número de átomos de carbono.

Aromaticos



Frias - Naranjo

La reactividad de los enlaces insaturados hacen a los aromáticos C₆, C₇ C₈ o al BTX (Benceno, Tolueno y Xileno) importantes bloques de construcción para la industria petroquímica. Los aromáticos presentan un alto índice de octano. [8,9]

Tabla 1.3 Composición de la Nafta según su proceso de origen para un mismo crudo.

Corriente	Parafinas (% w/w)	Olefinas (% w/w)	Naftenos (% w/w)	Aromáticos (% w/w)	Densidad (g/mL)	PEI-PEF (°C)
Ligera DA	55	-	40	5	0.664	C ₅ -90
Media DA	31	-	50	19	0.771	90-150
Pesada DA	30	-	44	26	0.797	150-180
DCF	34	23	11	32	0.752	C ₅ -220
Ligera RV	64	10	25	1	0.667	C ₅ -90
Pesada RV	46	30	16	8	0.750	90-150

DA: Destilación atmosférica. DCF: Desintegración catalítica fluidizada. RV: Reductor de viscosidad. PEI: Punto de ebullición inicial. PEF: Punto de ebullición final. [12]

1.3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS NAFTAS

La nafta que proviene de otras unidades de refinación puede ser clasificada como a continuación se indica.

- *Nafta directa*

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

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

- *Nafta craqueada*

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

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

- *Nafta proveniente de la unidad reductora de viscosidad*

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

- *Nafta proveniente de la coquizadora*

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

➤ *Nafta de la FCC*

El craqueo catalítico de gasóleos de vacío o residuos de la destilación atmosférica producen cantidades de naftas significativas; de hecho, la unidad de FCC es la mayor fuente de la mezcla total en la elaboración de gasolinas, constituyendo del 30 a 40% de la misma en una refinería de los Estados Unidos. El FCC contribuye solamente 36% de la gasolina pero el 98% de azufre en la mezcla. [2]

A pesar de que no todas las naftas son apropiadas para emplearse como alimentación para la reformadora, algunas pueden agregarse al “pool” de gasolinas en pequeñas proporciones. La tabla 1.3 muestra la composición típica del pool de gasolinas. [12]

Tabla 1.4 Típica composición del pool de Gasolinas [12]

	%V/V	Azufre %w/w del total
Nafta de la FCC	36	98
Reformado	34	-
Alquiladora	12	-
Isomerizador	5	-
Butanos	5	-
Nafta Primaria Ligera	3	1
Nafta de Hidrocraqueo	2	-
MTBE*	2	-
Nafta de la coquizadora	1	1

*MTBE. Metil Terbutil Éter

1.4 REACCIONES DEL PROCESO DE REFORMACIÓN

Dada la cantidad de compuestos que participan en las reacciones de reformación, es muy común agrupar aquellos de características y compuestos semejantes, asumiendo que varios isómeros con el mismo grupo funcional reaccionan de forma similar. [2]

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de reformación catalítica de naftas, se efectúa en presencia de un catalizador de platino o de platino y otro metal (renio, estaño, iridio, etc.), soportados en gamma alúmina. [17]

De acuerdo a la edad del catalizador, es necesario cambiar las condiciones operativas del proceso para mantener la severidad de reacción y para suprimir reacciones no deseadas.

Las reacciones que conducen a la formación de productos indeseables incluyen:

1. La dealquilación de cadenas laterales en naftenos y aromáticos para formar butano y parafinas más ligeras.
2. El craqueo de parafinas y naftenos para formar butano y parafinas más ligeras.

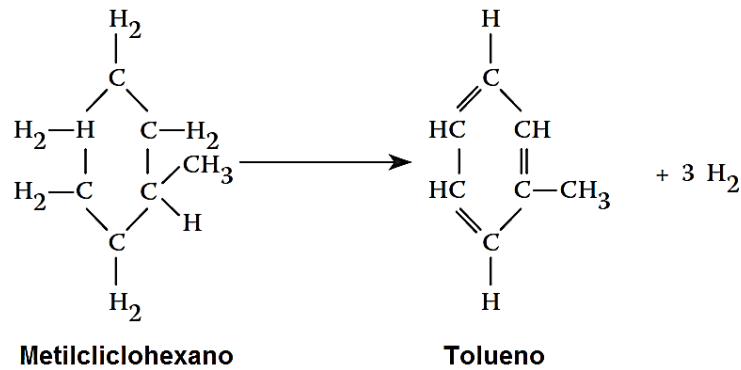
Las reacciones más importantes que se llevan a cabo son:

Hay cuatro principales reacciones que tienen lugar durante la reforma. Son (1) la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, (2) deshidrociclación de parafinas a aromáticos, (3) la isomerización, y (4) el hidrocraqueo. [10]

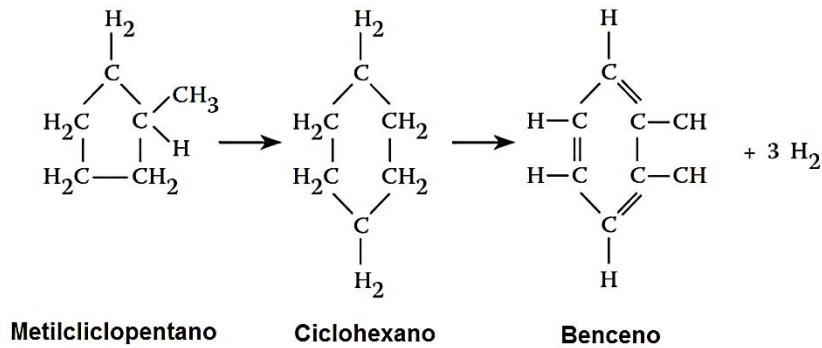
✓ *Reacciones de deshidrogenación*

Las reacciones de deshidrogenación son altamente endotérmica y causan una disminución en la temperatura a medida que avanza la reacción; las reacciones de deshidrogenación tienen la mayor las velocidades de reacción de las reacciones de reformado, lo que requiere el uso de los calentadores intermedios entre las camas catalíticas para mantener la mezcla a temperaturas suficientemente altas para que las reacciones procedan con la misma velocidad (véase la Tabla 1.5). Son reacciones promovidas por las pequeñas partículas de platino, obteniendo como producto compuestos aromáticos e hidrógeno [17]. Las principales reacciones de deshidrogenación son:

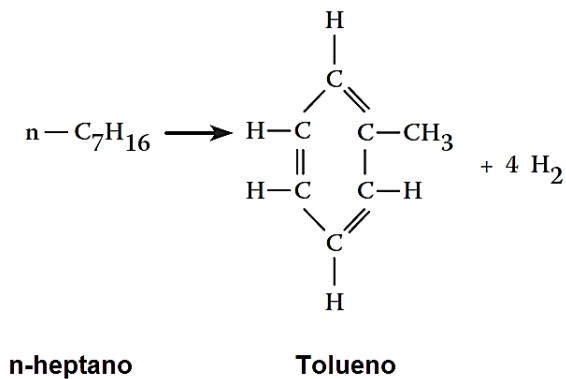
1) *Deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos.*



2) *Deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos*



3) *Deshidrociclización de parafinas a aromáticos.*



La deshidrogenación de derivados de ciclohexano es una reacción mucho más rápida ya sea que la deshidroisomerización de alquilciclopentanos o la deshidrociclación de parafinas; sin embargo, las tres reacciones tienen lugar de forma simultánea y son necesarias para obtener la concentración necesaria de aromáticos en el producto de reformado.

Los aromáticos tienen una densidad superior a las parafinas o los naftenos con el mismo número de átomos de carbono, por lo que 1 en volumen de parafinas produce sólo 0,77 en volumen de compuestos aromáticos, y 1 en volumen de naftenos aproximadamente 0,87 en volumen. Además, la conversión a aromáticos aumenta la gasolina en el punto final, debido a que la temperatura de ebullición de los compuestos aromáticos es más alta que la temperatura de ebullición de las parafinas y naftenos con el correspondiente número de carbonos.

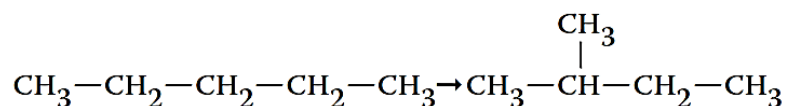
El rendimiento de compuestos aromáticos se incrementa por:

1. Alta temperatura (aumenta la velocidad de reacción, pero afecta negativamente el equilibrio químico).
2. Baja presión (cambia el equilibrio químico "a la derecha").
3. Una velocidad espacial baja (promueve la aproximación al equilibrio).
4. Una baja relación molar de hidrógeno-hidrocarburo (torna el equilibrio químico "A la derecha"; sin embargo, la presión parcial del hidrógeno se debe mantener lo suficientemente alta como para evitar la formación excesiva de coque). [10]

✓ *Reacciones de isomerización*

La isomerización de parafinas y ciclopentanos por lo general resulta en un producto de bajo octanaje. Estas son reacciones bastante rápidas con pequeños efectos del calor. [10]

(1) Isomerización de parafinas normales a isoparafinas



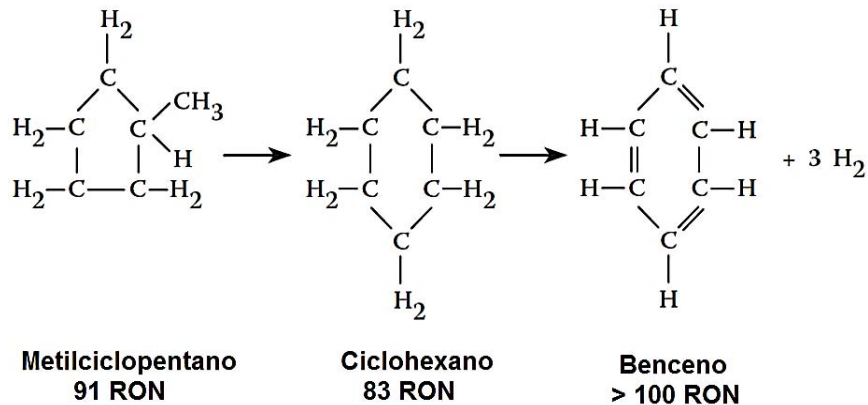
n-pentano

Iso-pentano

Esta reacción es de menor velocidad que la anterior y ligeramente exotérmica, procede en los sitios activos del catalizador bajo el mecanismo de ion carbonio.

Con las temperaturas normales de operación del proceso se logra una buena aproximación al equilibrio termodinámico.

(2) *Isomerización de alquilciclopentanos a ciclohexanos, más la subsecuente conversión a benceno.*



Esta reacción es catalizada por los centros ácidos, es más exotérmica que la isomerización de parafinas y de menor velocidad que esta.

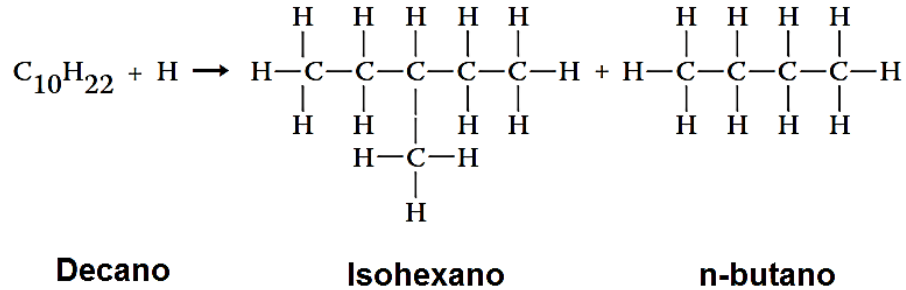
El rendimiento de la isomerización se ve incrementada por:

1. Alta temperatura (lo que aumenta la velocidad de reacción).
2. Velocidad espacial baja (lo que aumenta el tiempo de reacción).
3. Baja presión.

No hay efecto de isomerización debido a las relaciones molares de hidrógeno-hidrocarburo, pero altas relaciones de hidrógeno-hidrocarburo reducen la presión parcial de los hidrocarburos y por lo tanto favorecer la formación de isómeros. [10]

✓ *Reacciones de hidrocraqueo*

Las reacciones de hidrocraqueo son exotérmicas y dan como resultado la producción de líquido ligero y producto gaseoso. Son reacciones relativamente lentas, y por lo tanto la mayor parte del hidrocraqueo se produce en la última sección del reactor. La principal reacción de hidrocraqueo implica el craqueo y la saturación de parafinas.



La concentración de parafinas en la carga abastecida determina el alcance de la reacción de hidrocrqueo, pero la fracción relativa de isómeros producidos en grupos de cualquier peso molecular es independiente de la carga abastecida.

Rendimientos del hidrocrqueo se incrementan por:

1. Alta temperatura.
2. Alta presión.
3. Velocidad espacial baja.

Con el fin de obtener una alta calidad y rendimientos del producto, es necesario controlar cuidadosamente las reacciones de hidrocrqueo y de aromatización. Las temperaturas del reactor son cuidadosamente monitorizadas para observar el alcance de cada una de estas reacciones.

La baja presión de reformado se utiliza generalmente para la producción de compuestos aromáticos, y las siguientes generalizaciones son válidas para las materias primas en el rango de 155 a 345 °F (de 68 a 175 °C) TBP intervalo de ebullición:

- 1) En una base molar, la conversión de nafteno en aromáticos es de aproximadamente del 98%, con el número de átomos de carbono en el precursor siendo retenido en el producto como sigue:
 - ❖ Metilciclopentano produce benceno.
 - ❖ El ciclohexano produce benceno.

- ❖ Dimetilciclopentano produce tolueno.
- ❖ Dimetilciclohexano produce xileno.
- ❖ Cicloheptano produce tolueno.
- ❖ Metilcicloheptano produce xileno.

2) Para las parafinas, el siguiente número de moles de aromáticos se produjo a partir de 1 mol de parafinas que tienen el número de átomos de carbono indicado:

- ❖ 1 mol P₆ produce 0,05 moles A₆.
- ❖ 1 mol P₇ produce 0,10 moles A₇.
- ❖ 1 mol P₈ produce 0,25 moles A₈.
- ❖ 1 mol P₉ produce 0,45 moles A₉.
- ❖ 1 mol P₁₀ produce 0,45 moles A₁₀. [10]

Tabla 1.5 Algunas relaciones en la reformación catalítica. [10]

Reacción	Velocidad de reacción	Efecto calorífico	Efecto por alta P	Efecto de por T	Efecto de alta velocidad espacial	Efecto en producción de H ₂	Efecto en RVP	Efecto en densidad	Efecto en rendimiento volumetrico	Efecto en el octano
Hidro craqueo	Muy lenta	Exotérmica	Ayuda	Ayuda	Obstruye	Absorbe	Aumento	Disminuye	Varia	Aumenta
Isomerización	Rápida	Levemente exotérmica	No	Ayuda	Obstruye	No	Aumento	Leve disminución	Leve aumento	Aumenta
Ciclación	Lenta	Levemente exotérmica	Obstruye	Ayuda	Obstruye	Evoluciona	Disminuye	Aumento	Disminuye	Aumenta
Isomerización de Naftenos	Rápida	Levemente exotérmica	No	Ayuda	Obstruye	No	Disminuye	Leve aumento	Leve aumento	Leve Disminución
Dehidrogenación de Naftenos	Muy rápida	Muy endotérmica	Obstruye	Ayuda	Obstruye	Evoluciona	Disminuye	Aumento	Disminuye	Aumenta

Debido a la amplia gama de parafinas y naftenos incluidos en la alimentación en la unidad reformadora y debido a que los promedios de reacciones varían considerablemente con respecto al número de carbonos del reactante, estas reacciones corren en serie y paralelo entre sí, formando el esquema complejo de reacción general que se indica en la figura 1.3:

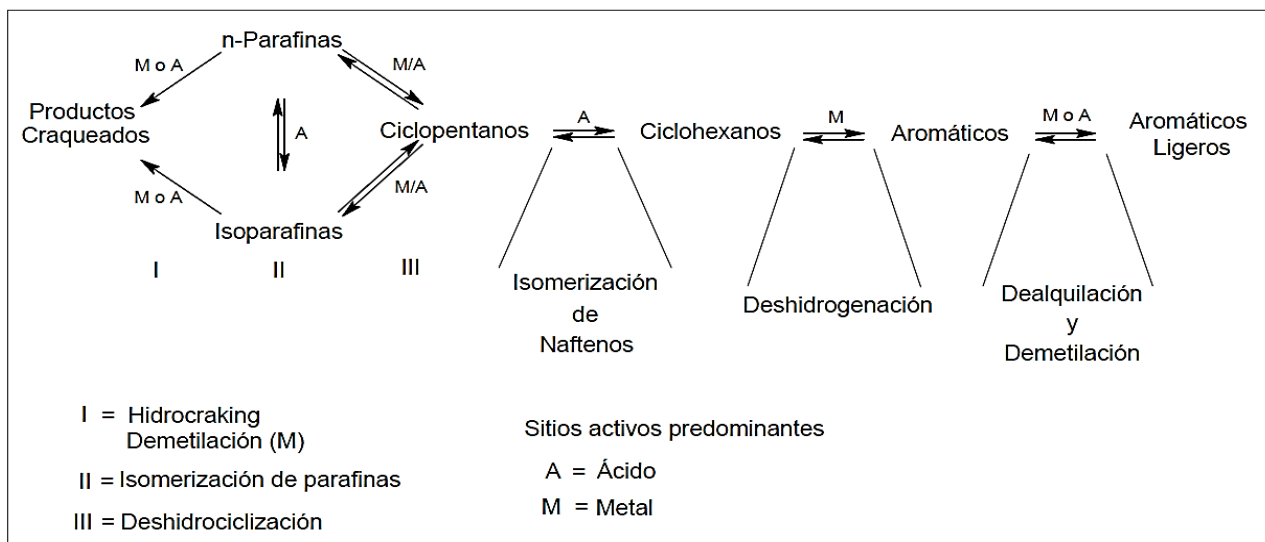


Figura 1.3 Esquema generalizado de reacción Platforming

1.5 CATALIZADOR USADO EN LA REFORMACIÓN

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

Por lo general el catalizador esta hecho de una fase metálica dispersa sobre un sólido soporte ácido. La fase metálica, -platino promovido con otro metal noble tal como con Re, Ir, Sn o Ge es el responsable de las reacciones de hidrogenación- dehidrogenación, mientras que la fase acida (Al_2O_3); isomerización, ciclación y craqueo. En la siguiente sección se explicara detalladamente los componentes del catalizador de reformación. [16]

1.5.1 COMPONENTE DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

- **Alúmina:** Es el componente que constituye el soporte del catalizador, y el que define la mayoría de sus propiedades. Se trata de óxido de aluminio (Al_2O_3) en forma de solido poroso, y cuyas fuentes de obtención son principalmente la gibsita, bayerita y boehmita.

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

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

Los dos tipos de alúmina más empleados como soporte para los catalizadores de reformación son las alúminas de transición identificadas como γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3 , de las cuales predomina substancialmente el uso de la gamma-alúmina (γ - Al_2O_3), ya que es térmicamente más estable que la eta-alúmina (η - Al_2O_3) en el sentido de que la segunda pierde más fácilmente área superficial durante el proceso de regeneración.

La γ - Al_2O_3 presenta una estructura cristalina de empaquetamiento cubico compacto, con un área superficial de aproximadamente 200 a 250 m^2/g .

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

- **Platino:** Es un metal de transición del grupo III con la notable capacidad de catalizar la mayoría de las reacciones de reformación descritas anteriormente. Ello obedece a su capacidad de deslocalizar sus electrones de valencia y formar ligandos, además de presentar variación de sus estados de oxidación y

coordinación. Existe en el catalizador de reformación en su estado reducido (Pt^0), en forma de pequeñas partículas dispersas en el soporte, coordinados con átomos de cloro y oxígeno adyacentes que los mantiene fijos al soporte, comúnmente $\gamma-Al_2O_3$.

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

Las partículas de platino (combinados con estaño) oscilan entre los 20 y 25 Å y están formados por arreglos de 20 a 40 átomos metálicos. La distancia que separa un metal del siguiente es grande, comparada con el tamaño del cristal; sin embargo, se presentan los fenómenos de migración y aglomeración, dada la inherente movilidad de los átomos de platino a medida que forman complejos con oxígeno y cloro. [16]

- **Estaño:** Es el promotor metálico que proporciona estabilidad térmica tanto al platino como al soporte, disminuyendo la rapidez de depósito de carbón y las reacciones de hidrogenólisis. Particularmente el estaño que contiene el catalizador modifica la densidad electrónica del componente metálico activo (platino) incrementando las reacciones de deshidrociclación de parafinas. Por otra parte, de acuerdo con interacciones geométricas y electrónicas disminuye las reacciones de hidrogenólisis. Asimismo el estaño cambia la distribución de acidez del soporte, al reducir el número de sitios fuertes provocando menor selectividad a la desintegración y menor formación de precursores de coque. El estaño promueve la estabilidad de la dispersión cristalina de platino a cambios térmicos e hidrotérmicos. [16]

- **Cloro:** Es el elemento que determina la acidez del catalizador. Si la acidez del catalizador es muy fuerte, conduce a un exceso de hidrodésintegración y deposición de coque en el catalizador, por otra parte si la acidez es muy débil no permite que las reacciones de isomerización y deshidrociclación procedan con la rapidez apropiada y esto se traduce en un incremento de producción de ligeros, por lo tanto una disminución de la cantidad de reformado.

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

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

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

- Humedad excesiva, tanto en el proceso de reformación como en la regeneración.
- Contaminantes en la carga, principalmente compuestos nitrogenados.
- Temperaturas elevadas durante la regeneración del catalizador. [16]

1.5.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMACIÓN

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

1. Deposición de coque en el catalizador
2. Ambiente de agua/cloro
3. Venenos temporales como azufre
4. Venenos permanentes como plomo, zinc y cobre

5. Área superficial del catalizador
6. Tamaño de los cristales de platino
7. Aglomeración
8. Cambio de la gamma alúmina a alfa alúmina
9. Atrición del catalizador

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

Existen varias teorías sobre la deposición del coque, uno o más de ellas pueden ser correctas. El concepto general de mayor aceptación es que el coque es formado por la condensación de hidrocarburos policíclicos, un segundo concepto generalmente aceptado es que los policíclicos son formados a partir de una olefina intermedia creada principalmente durante la ciclación (y en cierto grado durante la isomerización) de naftenos a partir de parafinas y aromáticos. [16]

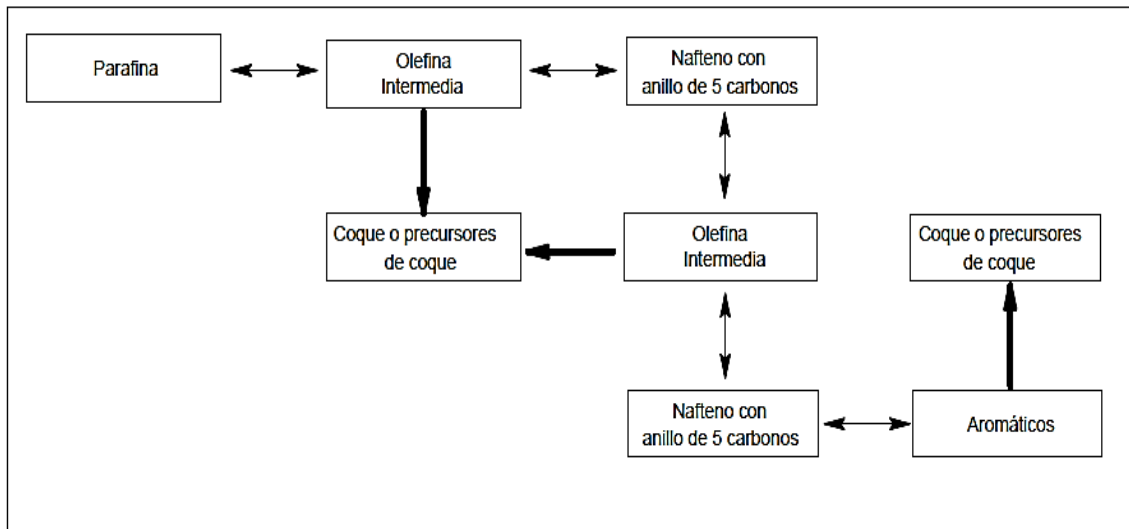


Figura 1.4 Esquema de formación del coque

1.5.3 VENENOS DEL CATALIZADOR

- **Azufre:** la concentración máxima permitida en la alimentación de nafta es de 0.5 ppm por peso. La operación de 0.1 a 0.2 ppm por peso en la alimentación es normalmente posible con la mayoría de hidrotratadores de nafta los cuales

proporcionarán un aseguramiento adicional de logro de la máxima estabilidad y selectividad del catalizador. La contaminación de azufre en la unidad de reformación produce una atenuación de la actividad de platino. Lo anterior significa que las reacciones de hidrocaqueo (función ácida) aumentarán en relación con las reacciones de dehidrogenación y deshidrociclización (función metálica). Entre los efectos, resultantes que se observan esta:

- Disminución en la producción de hidrogeno
 - Disminución de la pureza de hidrogeno de gas reciclado
 - Aumento de hidrocaqueo
 - Reducción del Delta T
 - Menor producción de C_5^+
 - Menor actividad de catalizador para casos más severos
 - Aumento del promedio de coquización del catalizador [16]
- **Nitrógeno:** la concentración máxima permitida de nitrógeno en la carga de nafta es de 0.5 ppm peso. El nitrógeno es un toxico de función acida. El nitrógeno orgánico que penetra en la unidad de reformación catalítica con regeneración continua de catalizador se transformará en amoníaco, este reaccionará con el cloruro en el catalizador para formar cloruro de amonio volátil.

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

- Perdida de la actividad del catalizador
 - Aumento en la producción de hidrogeno
 - Aumento en la pureza de hidrogeno
 - Aumento en el Delta T del reactor. [16]
- **Agua:** una unidad de Platforming se desempeña mejor cuando la alimentación que le llega a la unidad se encuentra esencialmente seca y se mantiene el equilibrio agua-cloruro a través de los sistemas de inyección. El contenido de agua en el gas de reciclado de 30 ppm indica una cantidad excesiva de agua, oxígeno disuelto, o una combinación de oxígeno en la alimentación hacia la

unidad de reformación. El agua tiende a actuar como un toxico de la función del metal, también produce un devastamiento del cloruro que se encuentra en el catalizador y forma el HCl para formar el gas de reciclado. Entre los efectos, resultantes que se observan esta:

- Disminución en la producción de hidrogeno
 - Disminución en la pureza de hidrogeno en el gas de reciclado
 - Mayor producción de C₃ y C₄
 - Reducción del Delta T
 - Menor producción de C₅⁺
 - Mayor tasa de coquización en el catalizador
 - Aumento en los niveles de HCl en el gas de reciclado [16]
- **Metales:** debido a los efectos cuantitativos e irreversibles de la contaminación de metales de los catalizadores de reformación, no deberían existir niveles detectables de metales en la carga de la unidad. La mayoría de los metales con tóxicos para la función de platino del catalizador. En términos generales la intoxicación por metal ocurre cromatográficamente en todos los reactores, cargando completamente el catalizador del primer reactor antes de pasar al siguiente reactor.

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

La concentración máxima permitida de los metales es de Pb+As+Cu≤20 ppb. [16]

1.5.4 REACCIONES DE REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

Como se mencionó en la sección anterior durante el proceso de reformación el catalizador sufre fenómeno de desactivación, aglomeración, etc. que se traduce en reducción de las propiedades deseadas de los productos principalmente la calidad, lo

cual se refleja principalmente en el costo del mismo; por esta razón es indispensable llevar a cabo la regeneración del catalizador empleado.

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

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

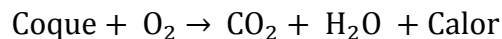
La regeneración catalítica consiste en 4 etapas donde las reacciones de regeneración deseables se completan en el catalizador. La regeneración química es la misma en toda la selección de regeneración.

A continuación se muestran las cuatro etapas de la regeneración catalítica, así como las reacciones que se dan en cada una.

➤ *Sección de quemado de coque*

El primer paso es quemar el coque del catalizador. La combustión de coque se hace con oxígeno por reacción de combustión. La reacción produce dióxido de carbono y agua, además libera energía (es exotérmica).

A continuación se muestra la reacción que se lleva a cabo.

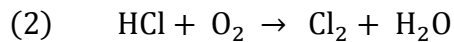
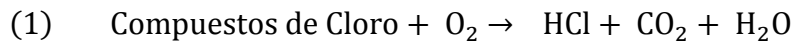


Esta reacción es necesaria y deseable ya que remueve el coque, pero podría dañarse fácilmente el catalizador. Esto resulta en el aumento de temperatura en el catalizador, y una alta temperatura aumenta el riesgo de generar un daño permanente en el catalizador. Así que la reacción debe ser controlada. Esto se hace controlando la cantidad de oxígeno durante la combustión. Mucho oxígeno genera una alta

temperatura. Poco oxígeno provoca que la reacción sea muy lenta. Durante la operación normal, el contenido de oxígeno se mantiene entre 0.5 y 1 % mol de oxígeno. Este es el rango óptimo máximo para la tasa de la quema de coque con la menor temperatura posible.

➤ *Sección de oxiclорación*

En este segundo paso se ajusta la cantidad de cloruros y oxidantes, y dispersa los metales (por ejemplo: platino) en el catalizador. Estas reacciones toman lugar por reacciones complejas con oxígeno y compuestos orgánicos de cloruro. Estas reacciones necesitan ambos compuestos oxígeno y cloruro. Las reacciones de ajuste de cloruro se pueden resumir de la siguiente manera:



El cloruro es necesario en el catalizador para mantener la propiedad activa de la función ácida. Pero mucho o poco cloruro podría provocar un efecto indeseable en la plataforma de reacción. Así que la cantidad de cloruros en el catalizador debe ser controlada. Esto se hace por control de la cantidad de compuesto de cloruro inyectados. Durante la operación normal, el contenido de cloruro en las oxinas del catalizador se mantiene entre 1.1-1.3 % peso de cloruro, dependiendo de las series del catalizador. Este es el rango óptimo de la función ácida en el catalizador.

Las reacciones de oxidación y redispersión se pueden resumir de la siguiente manera:

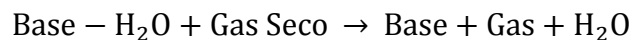


Mayor distribución uniforme del metal en la superficie del catalizador resulta en una mejor función de metal del catalizador. La condición que promueve la apropiada

oxidación y redispersión del metal es una alta concentración de oxígeno, adecuado tiempo de residencia, correcta temperatura, y correcta concentración de cloruro.

➤ *Sección de secado*

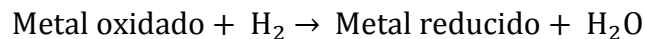
En el tercer paso se seca el exceso de humedad del catalizador. El exceso de humedad se presenta en la etapa del quemado de coque. El secado ocurre cuando un flujo de gas seco caliente cruza el catalizador, removiendo el agua de la base del catalizador:



El secado de catalizador se hace antes de que ese re-entre a la plataforma de reacción, eso mejora su rendimiento global. Esta etapa de secado es favorable a una alta temperatura, adecuando el tiempo de secado, y adecuando la velocidad del flujo de gas seco.

➤ *Sección de reducción*

En el cuarto paso se convierten los metales del estado de oxidación a la forma de estado reducido. Esto debe ser hecho después de la etapa de oxicloração para regresar los metales a un estado óptimo antes de regresarlo a la plataforma de reacción. La reacción de reducción toma lugar con hidrogeno como se muestra en la siguiente reacción:



La mas completa reducción, mejor para el metal se llevara a cabo en la plataforma de reacción. La condición que favorece la reacción es alto hidrogeno puro, suficiente temperatura en la zona de reducción y una velocidad de flujo adecuada de gas reductor para asegurar una buena distribución de gas. [17]

1.6 PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA

Los procesos de reformado catalítico son comúnmente clasificados de acuerdo a la frecuencia y el modo de regeneración del catalizador, en (1) semi-regenerativo, (2)

regeneración cíclica, y (3) regeneración continua. La principal diferencia entre los tres tipos de procesos es la necesidad de hacer paradas en la unidad para la regeneración del catalizador en el caso de un proceso semi-regenerativo, el uso de una unidad móvil adicional o reactor de repuesto para la regeneración del catalizador en el proceso cíclico, y el catalizador reemplazo durante el funcionamiento normal para el tipo de regeneración continua.

El proceso más utilizado en todo el mundo es del tipo semi-regenerativo, seguido de la regeneración continua y por último la regeneración cíclica es menos común. Actualmente, la mayoría de los reformadores catalíticos están diseñados con regeneración continua, y en las antiguas plantas que usan proceso semi-regenerativo están siendo modernizados para operar como continua regeneración.

1.6.1 UNIDADES SEMI-REGENERATIVAS

Un proceso de reformación catalítica semi-regenerativo generalmente tiene tres o cuatro reactores en serie con un sistema de catalizador de lecho fijo y opera continuamente (la duración del ciclo) de seis meses a un año. Durante este período, la actividad del catalizador disminuye debido a la deposición de coque, provocando una disminución en el rendimiento de compuestos aromáticos y en la pureza del gas de hidrógeno. Para minimizar la tasa de desactivación del catalizador, las unidades semi-regenerativas operan a alta presión (15 atm a 21 atm). Para compensar el declive en la actividad del catalizador y mantener la conversión más o menos constante, las temperaturas del reactor se incrementan continuamente.

Cuando se alcanzan las temperaturas del reactor de fin de ciclo, la unidad es apagada y el catalizador se regenera in situ. Un ciclo termina cuando el catalizador la unidad de reformado es incapaz de cumplir con sus objetivos de proceso: octanaje y rendimiento reformado. La regeneración del catalizador se lleva a cabo con aire como fuente de oxígeno. Un catalizador puede ser regenerado de cinco a diez veces antes de que se retire y se reemplazado. [14]

El RON (Research Octane Number) obtenido por medio de esta unidad está en el rango de 85-100, dependiendo de la calidad de la carga de alimentación, gasolinas y cantidades requeridas tanto de la condición de operación para lograr un cierto ciclo de vida planeado (seis meses a un año). [2]

En la figura 1.5 Se muestra la conformación de una unidad reformadora semi-regenerativa.

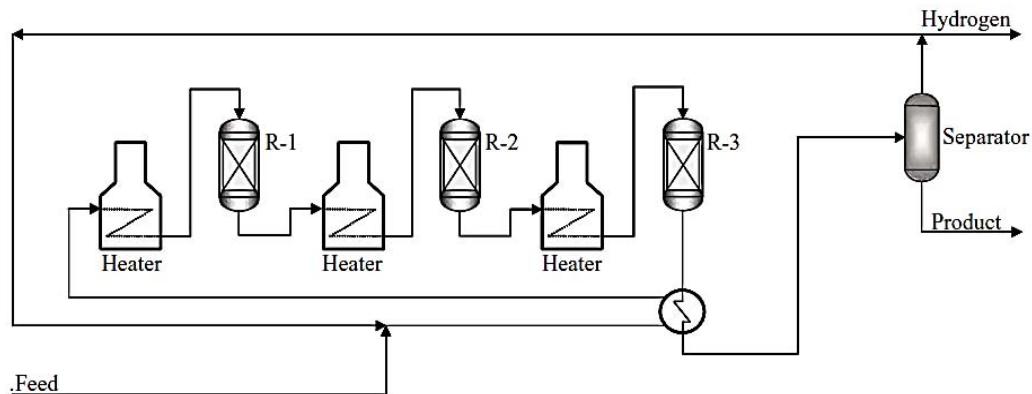


Figura 1.5 Unidad de reformado semi-regenerativo [9]

1.6.2 UNIDAD DE REGENERACIÓN CÍCLICA

En la regeneración cíclica aparte de los reactores de reformado catalítico, el proceso de regeneración cíclica tiene un reactor móvil adicional, que se utiliza cuando el catalizador de lecho fijo de cualquiera de los reactores regulares necesita regeneración. El reactor con el catalizador regenerado se convierte entonces en el reactor de repuesto. Esto significa por lo tanto que el proceso de reformado se mantiene en operación continua.

Operando a presión más baja (~ 15 atm) permite que el proceso de regeneración cíclica logre un mayor rendimiento en el reformado y en la producción de hidrógeno. En comparación con el tipo semi-regenerativo, en el proceso de regeneración cíclica la actividad global del catalizador varía mucho menos con el tiempo, por lo que se mantienen la conversión y la pureza de hidrógeno más o menos constante durante toda la operación. La principal desventaja de este tipo de reformado catalítico es la naturaleza compleja de la norma de conmutación del reactor, lo que requiere

precauciones de seguridad elevadas. Además, para hacer posibles cambios entre los reactores, tienen que ser máximo del mismo tamaño. [14]

En la figura 1.6 se presenta una unidad típica de reformación catalítica cíclica

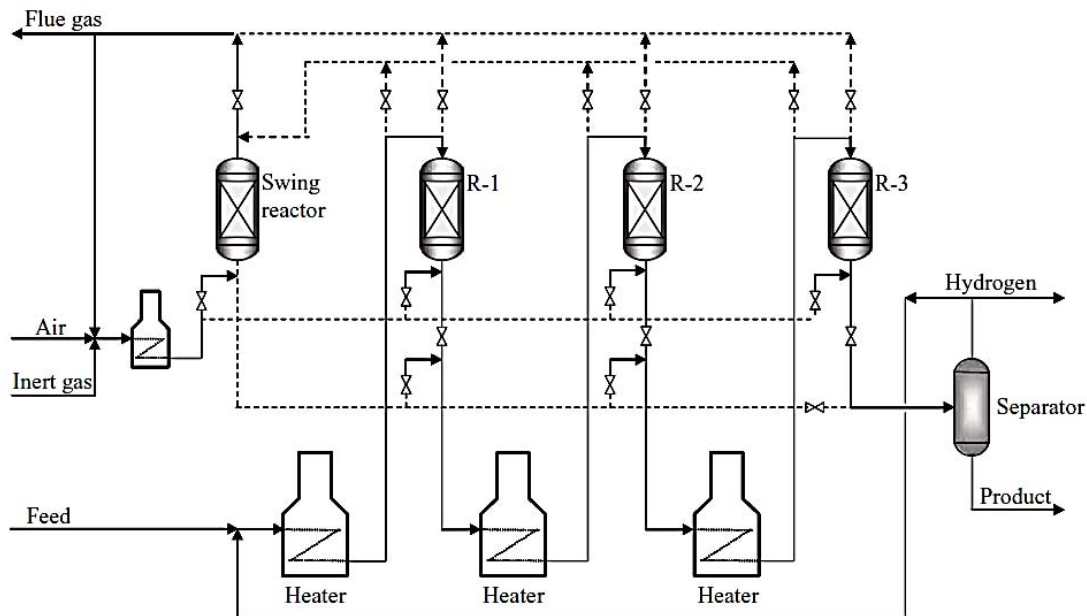


Figura 1.6 Unidad de reformado cíclico [2]

1.6.3 UNIDAD DE REGENERACIÓN CONTINUA

Las deficiencias del reformado con regeneración cíclica se solucionan con un proceso de regeneración continua a baja presión (3 atm), el cual se caracteriza por una elevada actividad del catalizador con reducidos requisitos en éste, produciendo un reformado más uniforme con mayor contenido de aromáticos e hidrógeno de alta pureza. Este tipo de proceso utiliza un diseño de reactor de lecho móvil, en el cual los reactores están apilados. El catalizador se mueve por gravedad, fluyendo desde la parte superior hacia el fondo de los reactores apilados. El catalizador gastado es retirado desde el último reactor y enviado a la parte superior del regenerador para combustionar el coque. El transporte de catalizador entre los reactores y el regenerador se hace por un método de elevación con gas. Durante el funcionamiento normal, pequeñas cantidades de catalizador se retiran continuamente, por lo que catalizador fresco o regenerado se añade a la parte superior del primer reactor a fin de mantener un inventario constante

del catalizador. Esta descripción general del proceso, corresponde a unidades tipo Platforming, licenciadas por la UOP. [14]

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

El índice de octano del reformado en la regeneración continua se encuentra en el intervalo de 95-108. Los beneficios de este proceso son la eliminación del tiempo de inactividad para la regeneración del catalizador y producción permanente de hidrogeno a pureza constante.

En la figura 1.7 se muestra la confirmación de una unidad con regeneración continua o de cama móvil.

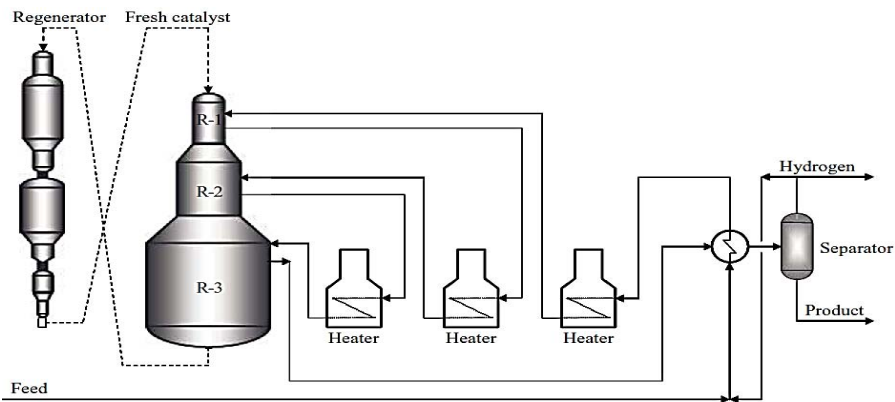


Figura 1.7 Unidad de regeneración continua [9]

Existen otros procesos comerciales disponibles en el mundo que son dominados por los licenciadores UOP y Axens Technologies en la reformación catalítica de tipo continuo y semi-regenerativo. Entre otros licenciadores se encuentran HoudryDivision, Chevron, Engelhard, Exxon-Mobil y Amoco. Los procesos difieren en el tipo de operación, tipo de catalizador, el proceso de regeneración del catalizador y el diseño de procesos.

A continuación en la figura 1.8 se los procesos comerciales de reformación [13]

Licenciario	Nombre del proceso	Instalaciones comerciales	Aplicaciones	Alimentación	Tipo de proceso
Universal Oil Products (UOP) Process Division	Platforming	+ de 700	Nafta alto octanaje Aromaticos	Nafta de destilación atmosférica (virgen) Hidro craqueo, FCC Termocraqueo	Semiregenerativo Regeneración continua
Institut Français du Pétrole	Catalytic reforming	90 unidades	Reformado de alto octano BTX y LPG	Nafta virgen FCC y termocraqueo	Semiregenerativo Regeneración continua
Chevron Research Co.	Rheniforming	73 unidades	Gasolina de alto octanaje Aromaticos	Nafta virgen FCC Hidro craqueo	Semiregenerativo
Engelhard Corp	Magnaforming	150 unidades	Reformado de alto octano	Nafta virgen Hidro craqueo Nafta de coking	Semiregenerativo Semicíclico
Exxon Research and Engineering Co.	Powerforming	1,4 millones BPSD	Stocks para el pool de gasolinas Aromaticos	Nafta virgen	Semiregenerativo o cíclico
Amoco Oil Co.	Ultraforming	150 unidades	Reformado Aromaticos	Nafta virgen FCC y termocraqueo	Cíclico o regenerativo
Houdry Division of Air Products and Chemicals, Inc.	Houdryforming	0.25 millones BPSD	Gasolina de avión Aromaticos Gasolina	Variedad de alimentaciones hasta 200 °C	Semiregenerativo

Figura 1.8 Procesos de reformación

1.6.4 VARIABLES DEL PROCESO

En el proceso de reformado catalítico existen cuatro variables principales que influyen en el rendimiento de la unidad, ya sea semi-regenerativa o de regeneración continua: presión del reactor, temperatura del reactor, velocidad espacial y relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC). [14]

- *Presión [14]*

Una reducción en la presión del reactor aumenta la producción de hidrógeno y el rendimiento de reformado, disminuye la temperatura requerida en el reactor para alcanzar una calidad constante de producto y acorta el ciclo de vida del catalizador, ya que se incrementa la velocidad de depósito del coque sobre el catalizador. Por efecto de las caídas de presión, la presión del reactor disminuye a través de las diversas etapas de reacción. La presión media de los diversos reactores se asocia generalmente como la presión del reactor. Valores típicos de presión del reactor se encuentran entre

15 y 21 atm (procesos semi-regenerativos y de regeneración cíclica) y de 5 y 11 atm (regeneración continua). Se requieren presiones parciales de hidrógeno altas en el reactor para promover reacciones de isomerización y para reducir la deposición de coque en el catalizador.

- *Temperatura [14]*

La temperatura de reacción es la variable más importante en el reformado catalítico, ya que la calidad del producto y los rendimientos dependen en gran medida de esta.

La temperatura media ponderada del lecho (WABT) y la temperatura media ponderada de entrada (WAIT) son los dos principales parámetros para expresar la temperatura media del reactor de reformado.

Se diferencian en que la WABT representa la temperatura integrada a lo largo de los lechos de catalizador, en tanto que la WAIT se calcula con la temperatura de ingreso en cada reactor.

La WABT puede calcularse fácilmente si el reactor está provisto de varios indicadores de temperatura (IT) ubicados en diferentes zonas del lecho catalítico, mediante las siguientes ecuaciones:

$$WABT_i = \frac{T_i^{in} + 2T_i^{out}}{3}$$

Dónde:

$WABT_i$: Es la temperatura media de cada lecho catalítico entre dos IT. Y son las temperaturas de entrada y salida en cada lecho catalítico.

La WABT global se calcula como:

$$WABT = \sum_{i=1}^N (WABT_i)(WC_i)$$

Dónde:

N: Es el número de lechos de catalizador

W_{c_i} : Es la fracción en peso de catalizador en cada lecho con respecto al total.

WAIT se determina de la siguiente manera:

$$WAIT = \sum_{i=1}^N WAIT_i W_{c_i}$$

Dónde:

$WAIT_i$ -Es la temperatura de entrada en cada reactor

N: El número de reactores

W_{c_i} : Es la fracción en peso de catalizador en cada lecho del reactor con respecto al total. Las unidades semi-regenerativas operan a temperaturas más altas (450 a 525 °C) que las de regeneración continua (525 a 540°).

Todas las velocidades de reacción se incrementan cuando se opera a altas temperaturas. El hidrocraqueo (reacción no deseable), se produce en mayor medida a temperaturas altas. Por lo que, para obtener productos de alta calidad y buenos rendimientos, es necesario controlar cuidadosamente el hidrocraqueo y las reacciones de aromatización. Las temperaturas del reactor son monitorizadas contantemente para observar el alcance de estas reacciones.

- *Velocidad espacial [14]*

Tanto la LHSV (Velocidad espacial del líquido en horas) y WHSV (velocidad espacial másica en horas) son de uso típico en unidades de reformado catalítico para expresar la velocidad espacial. La velocidad espacial y la temperatura del reactor se emplean comúnmente para ajustar el índice de octano de un producto. Cuanto mayor sea la velocidad espacial, mayor es la temperatura necesaria para obtener un producto con un determinado índice de octano. La severidad de la unidad de reformado catalítico puede aumentarse mediante el incremento de la temperatura del reactor o mediante la reducción de la velocidad espacial. Puesto que la cantidad de catalizador cargado en los reactores es constante, la reducción de la velocidad espacial durante funcionamiento puede reducirse sólo al disminuir el caudal de alimentación.

- *Relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC) [14]*

Esta relación se expresa en base molar, es decir, moles de hidrógeno en el gas de reciclo (que es una mezcla de hidrógeno y gases ligeros) por mol de alimentación de nafta (mol/mol). Valores de 4 a 6 son típicos en unidades de reformado comerciales.

Un aumento en la proporción H_2/HC provoca un aumento en la presión parcial de hidrógeno y elimina precursores de coque de los sitios activos del metal. El efecto global de esto se refleja en el incremento de la vida del catalizador. En otras palabras, la tasa de formación de coque sobre el catalizador, y por lo tanto la estabilidad del catalizador y su vida útil es función de la relación H_2/HC y de la presión parcial del hidrógeno presente en el sistema del reactor. Sin embargo, incrementar la relación H_2/HC influye negativamente en la aromatización e incrementa el hidrocraqueo.

A continuación en la tabla 1.6 se presenta un resumen las condiciones típicas de operación de los 3 procesos de reformado. [9]

Tabla 1.6 Condiciones típicas de operación de los 3 procesos de reformación [9]

Tipo de reformación	Catalizador	P (bar)	H_2/HC (mol/mol)	Velocidad espacial (h^{-1})	RON
Lecho fijo semi-regenerativo	Mono metálico	>25	>25	1-2	90-92
	Bimetálico	12-20	4-6	2-2.5	81-98
Lecho ciclo	Bimetálico	15-20	4	2	96-98
Lecho móvil	Bimetálico	3-10	2	2-3	100-102
					>104 Para aromáticos

1.7 TERMODINÁMICA

Las más rápidas reacciones (por ejemplo, dehidrogenación de naftenos) alcanzan el equilibrio termodinámico, mientras que los otros son controlados por la cinética. El aumento de la temperatura de reacción y la reducción de la presión tienen ambos un

efecto positivo en la velocidad de reacción y la viabilidad termodinámica de la dehidrogenación de naftenos (la reacción más importante de reformado catalítico). El efecto de estas variables es más leve en el equilibrio termodinámico de las otras reacciones.

En la tabla 1.7 se resume el efecto termodinámico de la principal reacciones de reformación. Otros efectos se mencionan a continuación:

- La dehidrogenación de naftenos y parafinas es rápida y las concentraciones al equilibrio se establecen en la parte inicial de la cama catalítica.
- Olefinas son fácilmente hidrogenadas, y al equilibrio puede existir sólo en pequeñas concentraciones.
- La isomerización de parafinas es una reacción suficientemente rápida y sobre todo termodinámicamente controlada, lo que significa que las concentraciones reales están cerca del equilibrio.
- El deshidrociclación de parafinas es una reacción mucho más lenta y cinéticamente controlada.
- La velocidad de hidrocraqueo aumentan con la presión y reducir el rendimiento reformado.
- La coquización es muy lenta, pero aumenta rápidamente a una presión de hidrógeno de baja y una alta temperatura.

Por lo tanto, la reformación es muy deseada para operar reactores a alta temperatura y baja presión; sin embargo, la desactivación del catalizador debido a la deposición de coque también se ve favorecida a esas condiciones. Además, una baja presión parcial de hidrógeno da como resultado un aumento en la velocidad de aromatización y una disminución en la velocidad de hidrocraqueo. [14]

Tabla 1.7 Comparación general de la termodinámica de las principales reacciones de reformado catalítico. [14]

	Velocidad de reacción	Calor de reacción	Equilibrio termodinámico
Deshidrogenación de Naftenos	Muy rápida	Muy Endotérmica	Se alcanza
Isomerización de Naftenos	Rápida	Levemente Exotérmica	Se alcanza
Isomerización de Parafinas	Rápida	Levemente Exotérmica	Se alcanza
Deshidrociclación de Parafinas	Lenta	Muy endotérmica	No se alcanza
Deshidrogenación de Parafinas	Muy rápida	Endotérmica	No se alcanza
Hidrocraqueo	Muy lenta	Exotérmica	No se alcanza

1.8 MODELOS CINÉTICOS [14]

Varios modelos cinéticos para las reacciones de reformado catalítico que han sido reportados en la literatura han sido objeto de varias críticas. El nivel de sofisticación de estos modelos varía de algunos globales a modelos cinéticos detallados y se relaciona con el rápido desarrollo de hardware y de la gran capacidad de las computadoras.

La evolución cronológica de los modelos cinéticos de la reformación catalítica se presenta en la figura 1.9.

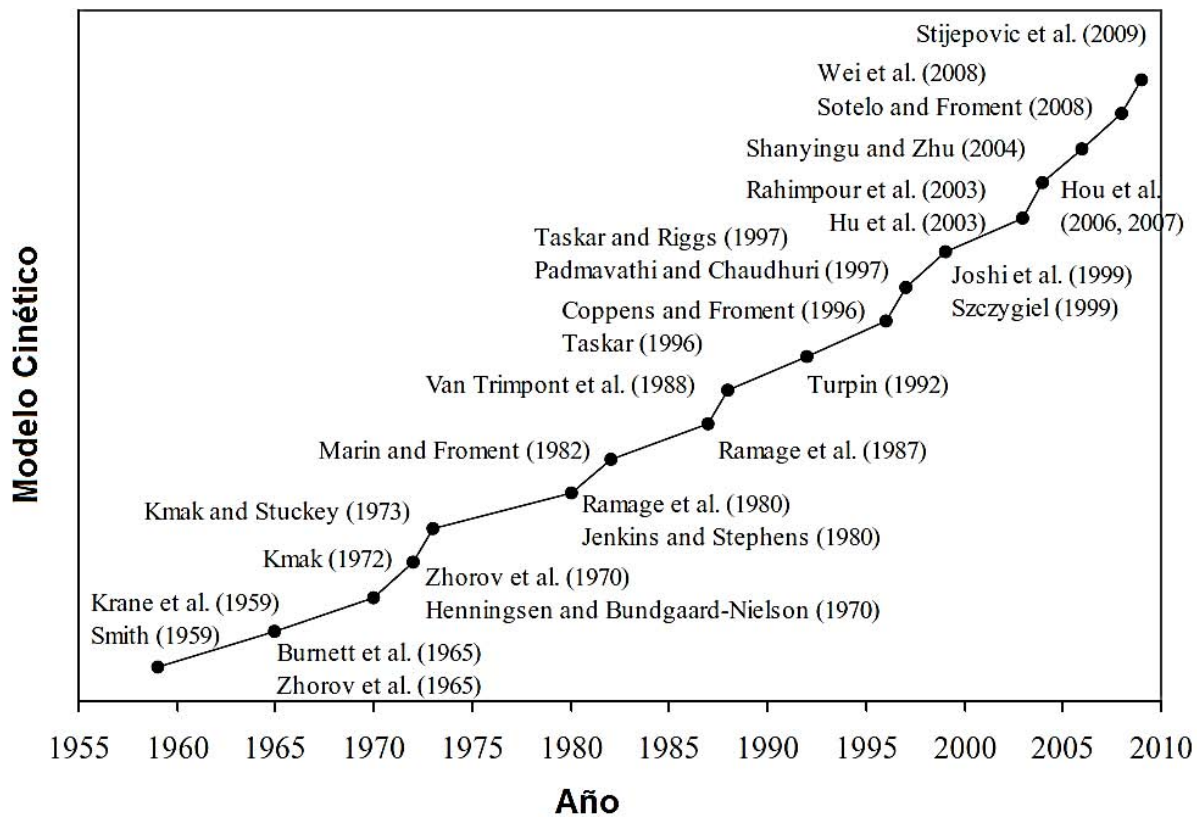
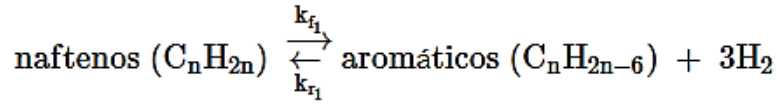


Figura 1.9 Evolución de los modelos cinéticos de las reacciones de reformación catalítica [2]

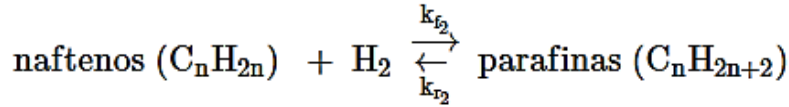
El primer intento por modelar la cinética de las reacciones de reformado catalítico se reportó hace más de 50 años. El modelo cinético más antiguo, propuesto por Smith (1959), divide la nafta de la alimentación en tres tipos de hidrocarburos: parafinas, naftenos y aromáticos. Cada una de estas tres clases de hidrocarburos se representa por un único compuesto que tiene las propiedades promedio de esa categoría.

No se hace distinción sobre la base del número de átomos de carbono dentro de cada clase. Se desarrolla un análisis cinético el cual describe la operación de reformado con una precisión satisfactoria. El hidrógeno y gases de ligeros (etano, propano, y butano) también se tienen en cuenta en el modelo. Este modelo implica por lo tanto cinco pseudocomponentes: parafinas, naftenos, aromáticos, gases ligeros e hidrógeno. Este parece ser el primer intento de modelo global de nafta con diversos componentes. Para simplificar el sistema de reformado catalítico, se consideraron los siguientes cuatro reacciones:

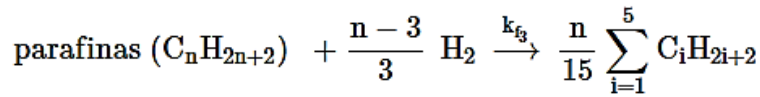
- *Deshidrogenación de naftenos a aromáticos*



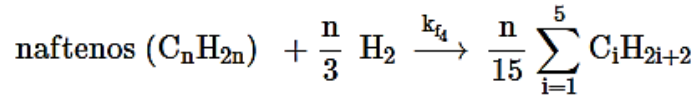
- *Hidrogenación de naftenos a parafinas*



- *Hidrocraqueo de parafinas a hidrocarburos ligeros*



- *Hidrocraqueo de naftenos a hidrocarburos ligeros*



Dónde

$$\frac{n}{15} \sum_{i=1}^5 \text{C}_i\text{H}_{2i+2} = \frac{n}{15} \text{CH}_4 + \frac{n}{15} \text{C}_2\text{H}_6 + \frac{n}{15} \text{C}_3\text{H}_8 + \frac{n}{15} \text{C}_4\text{H}_{10} + \frac{n}{15} \text{C}_5\text{H}_{12}$$

Las ecuaciones de rapidez de reacción junto con el equilibrio y la constante de rapidez (k_{fi} para el avance de reacción y k_{ri} para la reacción reversible) como función de la temperatura (T), presión parcial (p_i), presión total (P_T), y el inverso de la velocidad espacial ($1/SV$) están resumidas en la Tabla 2. A partir de esta tabla el siguiente balance de materia para las parafinas (P), naftenos (N), aromáticos (A) y ligeros (C_1 - C_5) se puede derivar:

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

$$r_N = \frac{dN}{d(1/SV)} = -k_{f_1} p_N + \frac{k_{f_1}}{K_{P_1}} p_A p_{H_2}^3 - k_{f_3} p_N p_{H_2} + \frac{k_{f_2}}{K_{P_2}} p_P - k_{f_4} \frac{p_N}{P_T}$$

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

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

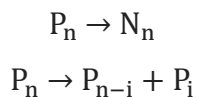
Tabla 1.8 Modelo de ecuaciones cinéticas de Smith (1959) [14]

Reacción	Rapidez de reacción	Constante de equilibrio, Kp	Constante de rapidez de reacción
$N \xrightleftharpoons[k_{r1}]{k_{f1}} A + 3H_2$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f1} p_N - \frac{k_{f1}}{K_{P1}} p_A p_{H_2}^3$	$K_{P1} = \frac{k_{f1}}{k_{r1}} = \frac{p_A p_{H_2}^3}{p_N}$ $K_{P1} = e^{46.15-46045/T}$	$k_{f1} = e^{23.21-34750/T}$
$N + H_2 \xrightleftharpoons[k_{r2}]{k_{f2}} P$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f2} p_N p_{H_2} - \frac{k_{f2}}{K_{P2}} p_P$	$K_{P2} = \frac{k_{f2}}{k_{r2}} = \frac{p_P}{p_N p_{H_2}}$ $K_{P2} = e^{-7.12+8000/T}$	$k_{f2} = e^{35.98-59600/T}$
$P + H_2 \xrightarrow{k_{f3}} (C_1 - C_5)$	$-\frac{dP}{d(1/SV)} = k_{f3} \frac{p_P}{P_T}$	-	$k_{f3} = e^{42.97-62300/T}$
$N + H_2 \xrightarrow{k_{f4}} (C_1 - C_5)$	$-\frac{dN}{d(1/SV)} = k_{f4} \frac{p_N}{P_T}$	-	$k_{f4} = e^{42.97-62300/T}$

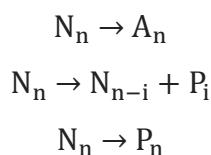
Unidades: $K_{p1} \text{ atm}^3$; $K_{p2} \text{ atm}^{-1}$; k_{f1} y $k_{f2} \text{ mol/h lb}_{\text{cat}} \text{ atm}^2$; k_{f3} y $k_{f4} \text{ mol/h lb}_{\text{cat}}$.

Krane (1959) propuso un más extenso intento de modelo de las reacciones de reformado catalítico para toda la nafta, que consistía en una red de 20 pseudocomponentes con hidrocarburos que van desde 6 a 10 átomos de carbono, así como la diferencia entre parafinas, naftenos, y aromáticos dentro de cada grupo de número de carbono, que se someten a 53 etapas de reacción. La red de reacción que propuso Krane se puede resumir de la siguiente manera:

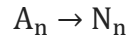
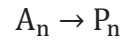
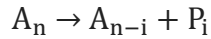
- *Parafinas*



- *Naftenos*



- *Aromáticos*



Todas las reacciones se representan mediante una ecuación de velocidad de pseudo primer orden con respecto a la concentración de hidrocarburos. Las constantes de velocidad de reacción se obtuvieron a partir de experimentos con toda la nafta.

Modificaciones diversas y aplicaciones de estas dos obras pioneras han sido reportados en trabajos científicos. Por ejemplo, el modelo de Smith fue modificada por Viñas (1996) para incluir la discriminación entre las velocidades de reacción para la aromatización de anillos nafténicos de cinco y seis carbonos, dos tipos de parafinas con diferentes reactividades, y una reacción global de hidrodealquilación. Bommannan (1989) estimó los valores de energías de activación a partir de dos conjuntos de datos utilizando el modelo de Smith. Doroshov (1971) hace una distinción entre parafinas C_5 - C_6 y parafinas C_7 con el fin de mejorar el modelo, que se hizo más complicado, y su capacidad de previsibilidad solamente fue ligeramente mejor. Moharir et al. (1979) incorpora una función de desactivación para ambas funciones (ácida y metálica) del catalizador en el modelo de Smith, con el fin de simular y optimizar una planta de reformado catalítico de nafta.

Lee (1997) y Lid y Skogestad (2008) modelaron un reformador catalítico de nafta con la regeneración continua del catalizador utilizando el modelo de Smith con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación. En la obra de Lig y Skogestad (2008), el modelo de proceso es ajustado a 21 conjuntos de datos recopilados en un período de dos años a partir de un reformador de nafta comercial. Más recientemente, Liang (2005) utilizó el modelo de Smith para desarrollar un modelo físico para simular una reformadora catalítica de nafta con una unidad de cuatro reactores de flujo radial en serie.

Ecuaciones cinéticas y termodinámicas fueron seleccionadas para describir las reacciones de reforma basadas en idealizar la mezcla de nafta compleja mediante la

representación de la parafina, nafteno, y grupos aromáticos en compuestos individuales.

Del mismo modo, el modelo de Krane era distinguido por Ancheyta (1994, 2000, 2001, 2002) para considerar los efectos de la temperatura y de la presión sobre las constantes de velocidad en una ecuación tipo Arrhenius; para ampliar la composición de nafta a parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos con 11 átomos de carbono; para la inclusión de reacciones de isomerización de parafinas; y para la determinación más precisa de la formación de benceno mediante la adición de la reacción de isomerización de metilciclopentano a ciclohexano. El modelo modificado incluye 71 reacciones. Los valores de los parámetros cinéticos se estimaron utilizando información experimental obtenida de una planta a escala con reactor de lecho fijo. Este modelo fue incorporado en un reactor adiabático unidimensional pseudo homogéneo de lecho fijo.

Burnett (1965) propuso un modelo cinético de pseudo-primer orden que implica sólo hidrocarburos con siete átomos de carbono. Zhorov (1965, 1970) incorporó la relación entre las constantes de velocidad de reacción y la composición de la alimentación de nafta en un modelo cinético que consta de grupos C_5 y C_6 y la formación directa de compuestos aromáticos a parafinas. Henningsen y Bundgaard-Nielson (1970) propusieron un tratamiento diferente para los anillos nafténicos de C_5 y C_6 y expresan las constantes de velocidad de reacción en forma de una ecuación de tipo Arrhenius para tener en cuenta la influencia de la temperatura. La desactivación del catalizador también se incluyó en el modelo. Los valores para el calor de reacción y energías de activación también se proporcionaron. Kmak (1972) describe un modelo que incorpora las reacciones de reformación catalítica de nafta con la cinética de Hougen-Watson-Langmuir-Hinshelwood, en las que las ecuaciones de velocidad representan explícitamente la interacción de las especies químicas con el catalizador. Más tarde, Kmak y Stuckey (1973) utilizan componentes puros, mezclas y alimentación de nafta para desarrollar un modelo cinético detallado de la reformación catalítica en un amplio intervalo de condiciones de reacción. Ellos utilizan este modelo para simular el poder de formación del proceso dentro de una amplia gama de condiciones de funcionamiento.

El modelo era capaz de determinar los perfiles de concentración de 22 componentes en cuatro reactores en serie.

Ramage (1980, 1987) desarrolló un modelo cinético detallado basado en amplios estudios con componentes puros y un estrecho punto de ebullición de fracciones de naftenos en un reactor de planta piloto. El modelo cinético consiste en un número razonable de bultos y caminos, capta las diferencias de reactividad entre alimentaciones particulares, e incorpora la desactivación del catalizador por formación de coque. El modelo considera bultos de naftenos C_6 - C_8 , parafinas y aromáticos y fue capaz de predecir las interacciones entre 13 bultos que se someten a reacciones de hidrocrqueo, hidrogenación - dehidrogenación, ciclación e isomerización. Reacciones reversibles se asumieron para los hidrocarburos con un número de carbonos de átomos iguales, y reacciones irreversibles para aquellos entre los hidrocarburos con diferentes números de átomos de carbono. Jenkins y Stephens (1980) emplearon ecuaciones de velocidad de primer orden, incluidas las reversibles, para desarrollar un modelo cinético con 78 reacciones que implican 31 componentes. El efecto de la presión sobre las velocidades de reacción se simuló por medio de un factor de presión con un exponente característico para cada reacción particular.

Marín y Froment (1982) desarrollaron un modelo cinético para el reformado catalítico de nafta estudiando primero el reformado de C_6 y luego el reformado de C_7 (Van Trimont, 1988). El modelo considera 5 a 10 átomos de carbono y una red de reacción que incluye 23 pseudo componentes y utiliza las ecuaciones de velocidad de Hougen-Watson. Turpin (1992) combinó el modelo de fraccionamiento con el modelo cinético del proceso de reformado para determinar la mejor manera de cumplir con los requisitos de procesamiento relacionados con el contenido de benceno en la gasolina reformulada.

Taskar (1996) y Taskar y Riggs (1997) emplearon un modelo cinético riguroso para optimizar el rendimiento de una planta de reformado catalítico industrial mediante el estudio de los modos de operación y la influencia de las variables operacionales. Ellos desarrollaron un modelo cinético más detallado que involucra 35 pseudo componentes. Coppens y Froment (1996) mejoraron los modelos de reformado catalítico incluyendo

los efectos de difusión en las ecuaciones de velocidad. En el modelo propuesto la naturaleza porosa del soporte de catalizador se aproxima en la estructura parecida de un fractal.

Padmavathi y Chaudhuri (1997) desarrollaron un modelo de simulación para monitorizar el rendimiento de una planta comercial, en la que los detalles se dieron en cuanto a cómo la alimentación y el esquema de reacción se agrupan, así como detalles sobre los parámetros de estimación y validación del modelo. Propusieron un modelo cinético agrupado con 26 pseudo componentes.

Szczygiel (1999) investigó la cinética de reformado catalítico haciendo uso de componentes puros como alimentación. El reportó un algoritmo para optimizar la estructura porosa del catalizador de reformado, que consta de tres pasos principales: (1) análisis de los fenómenos cinéticos en el cristal de catalizador, (2) el análisis de los fenómenos de difusión en el cristal del catalizador, y (3) la construcción de un modelo matemático para optimizar los valores de los parámetros para la estructura porosa de la reforma en el cristal de catalizador. Para el análisis cinético, las vías de reacción de la parafina y el esquema cinético se determina en base a experimentos del flujo a través de un reactor catalítico. Se propone que el modelo cinético se puede utilizar para optimizar la estructura de poros del catalizador.

Joshi (1999) propuso un riguroso camino aproximado al modelo de reformación catalítica que consta de 79 componentes con 464 reacciones. Rahimpour (2003) presento un modelo cinético y desactivación para la simulación de una unidad de reformado catalítico de naftas industrial. Hu (2003) reporto un modelo cinético de reformado catalítico con 17 bultos y 17 reacciones. La adsorción y química de bultos en la superficie del catalizador y la desactivación de catalizador debido a la coquización también se tienen en cuenta. Más tarde, Hou (2006, 2007) subdivide los ocho grupos de carbonos aromáticos del modelo de Hu (2003) en sus cuatro compuestos isómeros: PX (para-xileno), MX (meta-xileno), OX (orto-xileno), y EB (etilbenceno). Stijepović (2009) desarrollo un marco general para el modelado del proceso de reformado catalítico.

Se propuso un modelo cinético semiempírico que consta de 18 grupos basado en n-parafinas, i-parafinas, naftenos y aromáticos. Diferentes valores las energías de activación se consideraron para cada reacción. Los parámetros del modelo se estimaron por la evaluación comparativa con los datos industriales. El modelo es capaz de predecir la concentración de hidrógeno y gases de ligeros. Shanyinghu y Zhu (2004) presentaron un modelo que implica varias reacciones para ilustrar el modelado molecular del proceso de reformado de nafta. Más adelante (Figura 1.10) muestra los esquemas de reacción utilizados en la desarrollo de algunos de los modelos cinéticos descritos anteriormente.

Más recientemente, Wei (2008) desarrolló un enfoque para modelar la cinética de la reacción de reformado catalítico mediante la introducción de un numero representativo de pseudocomponentes por simulación de Monte Carlo. Por este medio, la complejidad de la alimentación se redujo y una red reacción de esta alimentación sintética fue generada por ordenador utilizando la teoría de grafos. Sotelo y Froment (2009) presenta un modelo cinético fundamental para el proceso de reformado catalítico. El modelo se basa en la química fundamental que ocurre en ambos sitios ácidos y metales del catalizador (Pt-Sn/ Al₂O₃). El concepto de un solo caso se aplicó en el desarrollo de expresiones de velocidad para las etapas elementales en los sitios ácidos. Para el modelo cinético se utilizaron reactores de modelos pseudohomogéno y heterogéneo para la simulación de una unidad de reformado catalítico adiabática comercial con tres reactores en serie con flujo radial centrípeto.

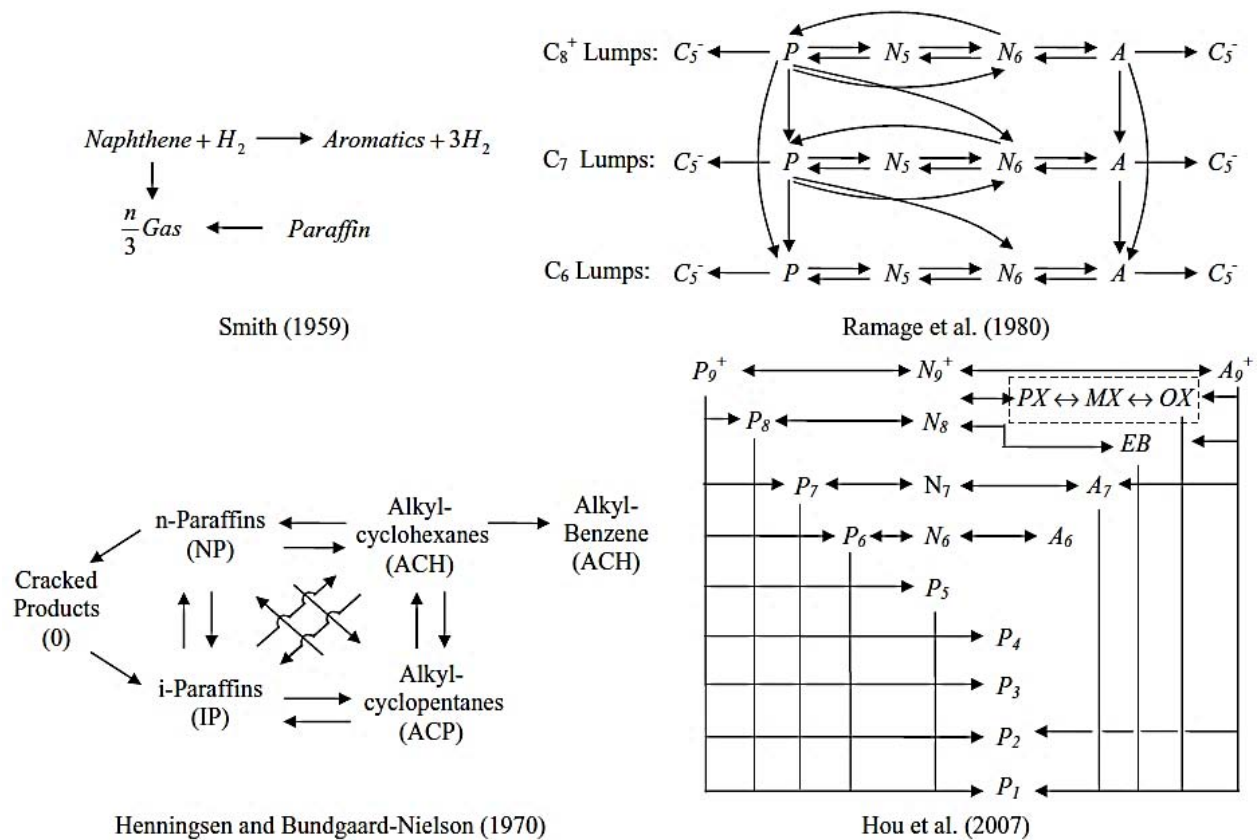


Figura 1.10 Ejemplos de algunos esquemas de reacción utilizada en el desarrollo de los modelos cinéticos de la reformación de naftas.[14]

1.9 PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA CONTINÚA DE NAFTAS [2]

La unidad de reformación catalítica con regeneración continua se describió brevemente en el capítulo anterior. A continuación se describirá a detalle partes que conforman el proceso CCR.

El proceso de reformación continua fue desarrollado por la Universal Oil Products (UOP) y puesta en marcha en 1971 para producir grandes cantidades de reformado con altos índices de octano e hidrogeno de alta pureza sobre una base continua. Se le denomina continua o CCR por sus siglas en inglés (Continuous Catalytic Reforming) debido a que el catalizador empleado en el proceso se regenera continuamente.

A continuación se describe a detalle partes que conforman el proceso CCR.

- *Sección de pretratamiento de la carga de alimentación*

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

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

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

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

- *Sección de reacción*

La sección de reacción puede ser de 3 a 5 reactores en serie separados por la sección de recalentamiento o de intercambiadores. Los reactores pueden ir colocados al lado o apilados uno encima del otro. Para aplicaciones de lecho fijo, los tipos de reactor pueden ser:

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

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

El diseño de las condiciones operacionales en unidades de Platforming de lecho fijo cubre presiones de 10.5 kg/cm² a 44.2 kg/cm² y temperaturas entre 471°C y 538°C. La mayoría de las unidades de Platforming CCR operan a presiones de (12.3-3.5 kg/cm²) con temperaturas de 482-543°C, con diseños de 532°C.

- *Sección de calentamiento*

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

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

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

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

- *Sección de compresión*

- *Compresores de recirculación*

Todas las unidades de reformación tienen uno o más compresores para reciclado. El compresor de reciclado hace circular el gas rico en hidrógenos a través del circuito del reactor. Sin la circulación del hidrogeno, se formarían grandes cantidades de coque en el catalizador que evitarían las reacciones catalíticas deseadas. Es importante conservar el flujo de gas de reciclado pueden ser de tipo reciproco o centrifugo, siendo este último el más común.

- *Compresores de gas*

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

- *Sección de separación y estabilización*

La sección de separación entre gas y líquido, cuya función consiste en dividir los hidrocarburos ricos en componentes aromáticos C_5^+ del H_2 neto podrá ser:

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

A medida que la presión de la unidad disminuye, el flash a través de un separador se hace menos eficiente y una cantidad mayor de hidrocarburos termina en el flujo neto de H₂. Lo anterior aumenta la carga en el compresor de recirculación y en el equipo de calentamiento y enfriamiento. Lo anterior también incrementa el trabajo en el sistema de fraccionamiento ya que existe una mayor cantidad de hidrogeno con respecto de la cantidad de extremos livianos en el líquido separado, lo cual requiere de un reflujo y re-ebullición adicional.

Para mejorar la eficiencia de esta separación, se adicionara un separador de alta presión. Este paso de contacto mejora la recuperación del material C₃⁺; a partir del flujo neto de H₂ también se eleva la presión, hasta llegar al nivel necesario para los usuarios del flujo descendente, como es el caso de los hidrotratadores de naftas.

La sección del estabilizador puede ser de una o dos columnas (divisor de estabilizador y reformado, como en el caso de la unidad de compuestos aromáticos) utilizados para producir un flujo o fraccionado a partir de aromáticos C₅⁺ o C₆⁺. Estas columnas son por lo general accionadas por vapor, o en algunos casos, a través de una re-ebullición del efluente del reactor.

- *Sección de regeneración del catalizador*

El catalizador gastado que fluye con gas nitrógeno del elevador No. 1, se introduce en un separador de finos que se encuentra en la parte superior de la torre regeneradora.

De ahí el catalizador pasa a la zona de regeneración en donde se efectúa la etapa de quemado de carbón. Mientras que los finos del catalizador se envía a un sistema de recuperación.

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

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

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

En la figura 1.11 se muestra las secciones que conforman al proceso de reformación continua.

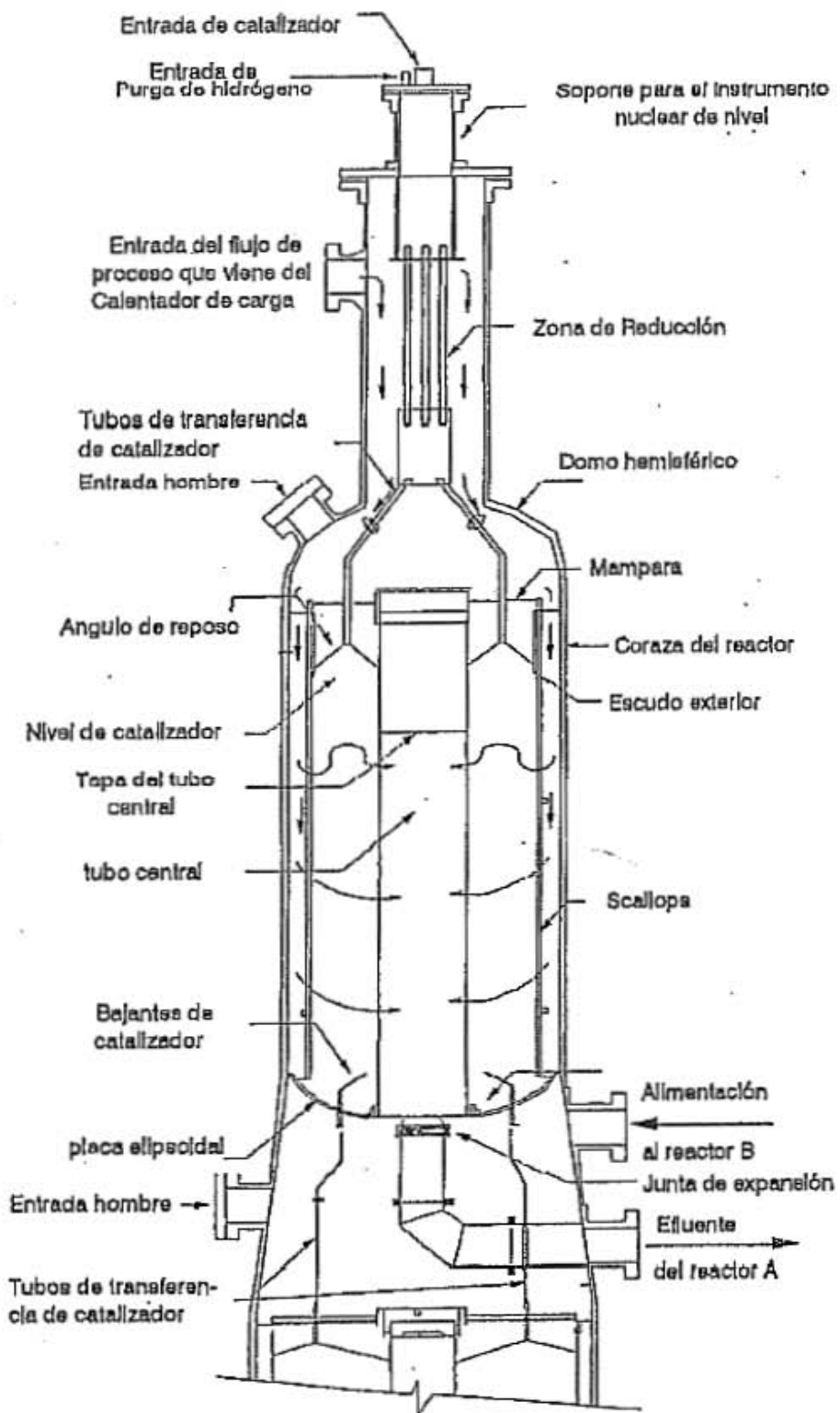


Figura 1.11 Torre de regeneración de catalizador [17]

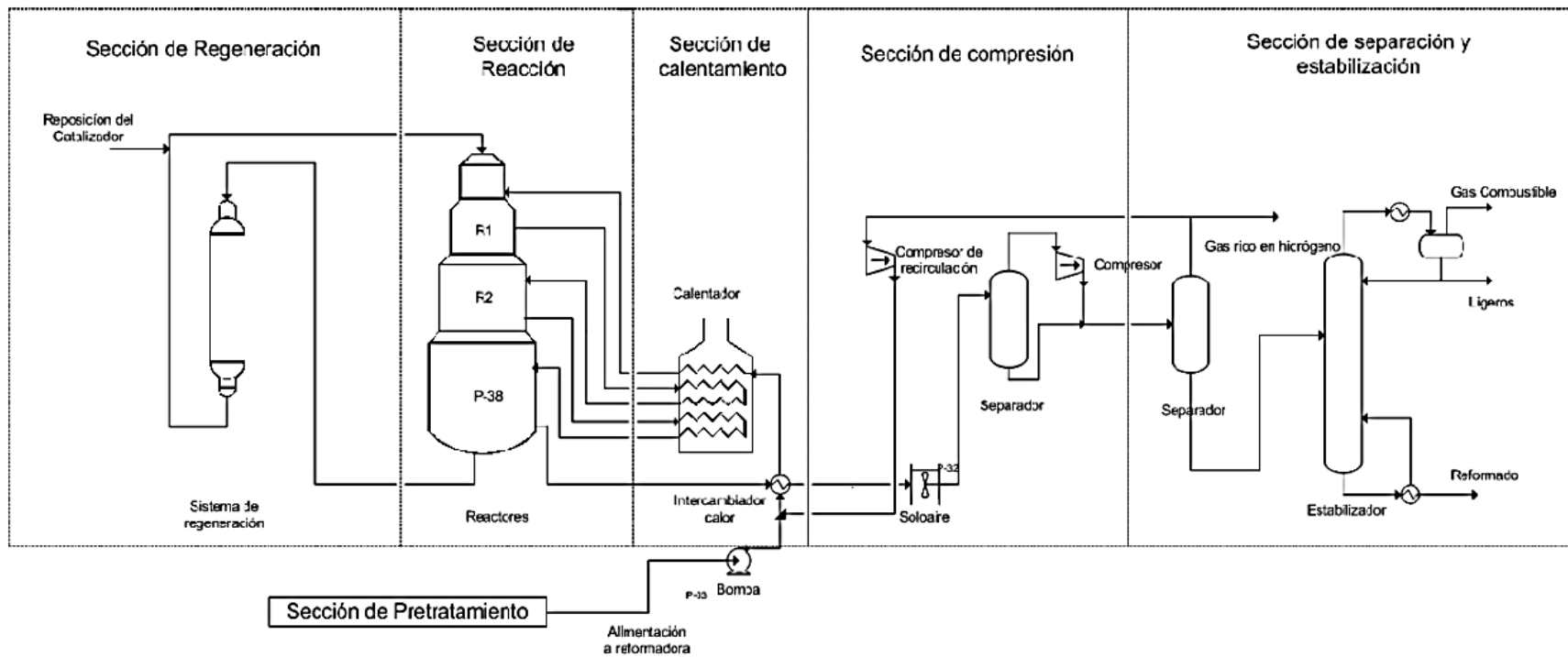


Figura 1.12 Secciones del proceso de Reformación Catalítica con Regeneración Continúa de Catalizador [2]

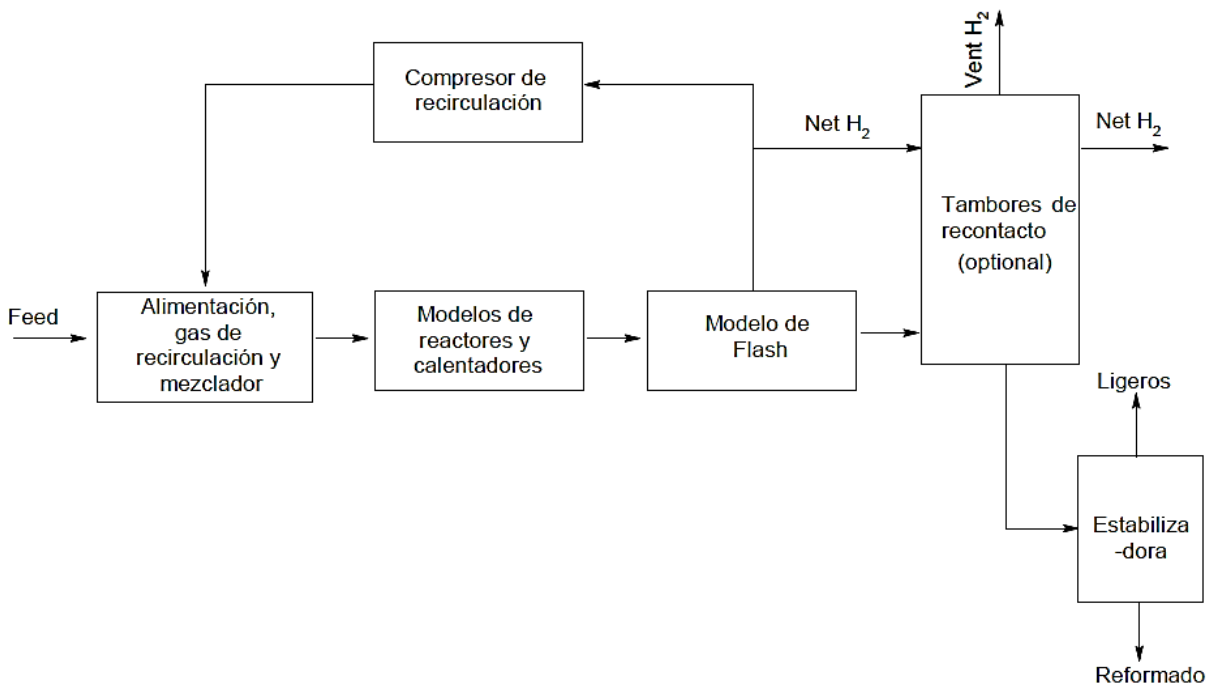


CAPÍTULO 2: Simulador ASPEN-HYSYS

2.1 SIMULADOR ASPEN-HYSYS v8.4 [15]

El modelo reformador que está integrado en el simulador de procesos ASPEN-HYSYS v8.4 puede ser empleada para el modelado de unidades CCR o Semirregenerativa ya sea en un caso particular o como parte de una refinería completa.

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



Fuente Simulador ASPEN-HYSYS

Figura 2.1 Esquema de Reformación Catalítico de Naftas ASPEN-HYSYS v8.4

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

Tabla 2.1 Sistema de caracterización de carga

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

Fuente Simulador ASPEN-HYSYS v8.4

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

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

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

El simulador contiene una opción que se encarga del cálculo de la composición de componentes a reformar. Para lograr esto debemos especificar el tipo de alimentación. En el tipo de alimentación se especificaran las relaciones de varios isómeros dentro de la alimentación al reformador. Estas relaciones, junto con la destilación y el análisis PONA de la carga a la reforma, se utilizaran para calcular la composición de los componentes de la reformadora.

Tabla 2.2 Relación de los componentes de alimentación

Relación de los componentes de la alimentación	
nP5/C5 Total	N7N5/[N5+N6]
nP6/P6 Total	nP8/P8 Total
MBP6/P6 Total	MBP8/P8 Total
MCP/ [MCP+CH]	N8N5/[N5+N6]
nP7/P7 Total	iP9/P9 Total
MBP7/P7 Total	N9N5/ [N5+N6]
iP5/C5 Total	iP10/ Total P10
N10N5/[N5+N6]	N11N5/[N5+N6]
iP11/P11 Total	

Fuente Simulador ASPEN-HYSYS

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

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

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

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

2.2 CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE REFORMACIÓN

Los componentes utilizados para la ruta de reacción son los mismos que se presentan en la lista para la alimentación. A continuación se presentan una lista en forma abreviada de la tabla 2.1 de los componentes utilizados en la red de reacción.

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

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

2.3 RUTA DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

Tabla 2.3 reacción de reformación en ASPEN-HYSYS v8.4

Tipo de reacción	Ejemplo
Isomerización	$NP6 \leftrightarrow SBP6$
Anillo Cerradura /Apertura	$NP6 \leftrightarrow 5N6$
Expansión de anillo	$5N6 \leftrightarrow 6N6$
Dehidrogenación	$6N6 \leftrightarrow A6 + 3H2$
Hidrogenólisis	$6N7 + H2 \leftrightarrow 6N6 + P1$
Hidrocraking	$P5 + H2 \leftrightarrow P2 + P3$
Hidrodealquilación	$A7 + H2 \leftrightarrow A6 + P1$
Polimerización	$A7 + P5 \leftrightarrow A12 + H2$
Condensación	

Fuente Simulador ASPEN-HYSYS

De la tabla anterior las reacciones de Deshidrogenación e Hidrocraking son las más importantes para el simulador.

Las rutas de reacción utilizadas para C_6 a C_8 son mostradas en el diagrama de inferior.

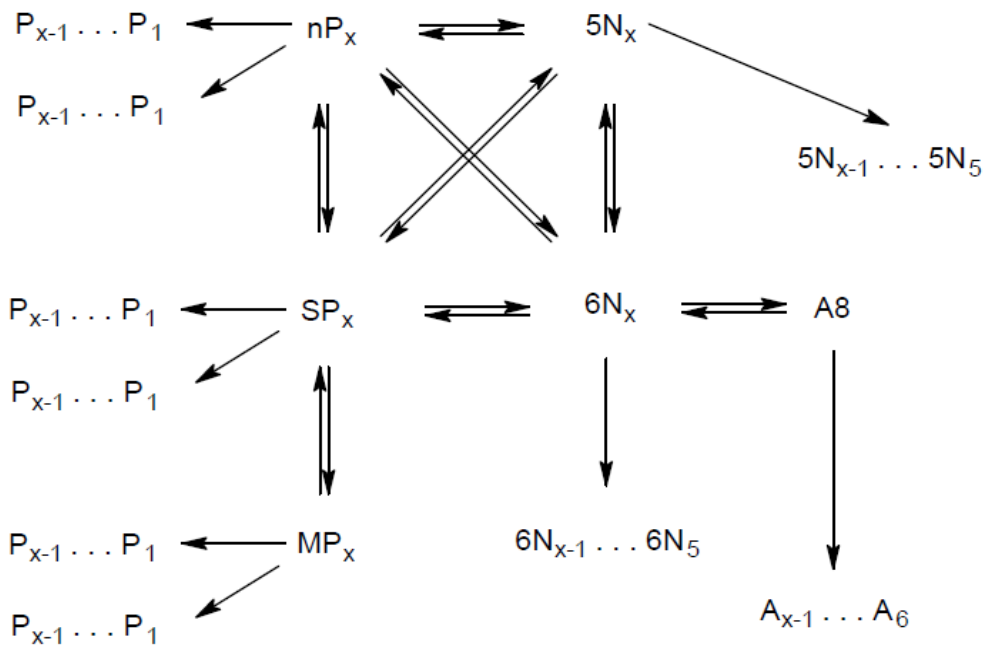


Figura 2.2 Rutas de reacción de reformación empleadas en ASPEN-HYSYS

Dónde:

X: Número de carbonos de 6 a 8

nP: Parafinas normales

SP: Parafinas con ramificación simple

MP: Parafinas con multiramificación

5N: Naftenos con anillo de 5 carbonos

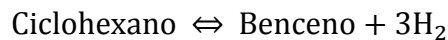
6N: Naftenos con anillo de 6 carbonos

A: Aromáticos

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

2.4 CINÉTICA DE REACCIÓN. EXPRESIONES

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



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

Dónde:

Actividad = Producto de la actividad del catalizador, actividad del sitio metálico y actividad específica de deshidrogenación.

k_f = Constante de reacción directa que tiene la forma de la expresión de Arrhenius.

[6N6], [A6], [H2] = Concentración de ciclohexano, benceno e hidrogeno.

Keq = Concentración de equilibrio que presenta la forma de expresión de Arrhenius.

PF^x = Factor de presión, (0.02 valor por default para la deshidrogenación).

2.5 DIAGRAMA DE COQUIZACIÓN

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

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

$$k_p = A_s * A_{RX1} * F_{Pi} * e^{-\frac{E_p}{R \times T}}$$

$$k_N = A_s * A_{RX1} * F_{Ni} * e^{-\frac{E_N}{R \times T}}$$

$$k_A = A_s * A_{RX1} * F_{Ai} * e^{-\frac{E_A}{R \times T}}$$

Dónde:

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

k_N = Factor de rapidez de naftenos de 5 átomo de carbono, i número de carbono a coque.

k_A = Factores de rapidez de aromático, i número de carbono a coque.

A_s = Actividad de coque del sistema de reactor.

A_{RX} = Actividad del coque para reactor individual.

F_{Ni} , F_{Ai} = Factores de frecuencia para los naftenos de 5 átomos de carbono y aromáticos, i número de carbono.

E_N , E_A = Energía de activación de los naftenos de 5 carbonos y aromáticos.

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

$$\frac{dC}{dt} = (k_P[\text{Total P}] + K_N[\text{Total 5N}] + k_A[\text{Total A}]) * PF * H_2HCF$$

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

k_P = Factor de coque a parafina.

[Total P] = Concentración de parafinas totales.

k_N = Factor de rapidez de naftenos de cinco carbonos a coque.

[Total 5N] = Concentración de naftenos de cinco carbonos.

k_A = Factor de rapidez de aromáticos a coque.

[Total A] = Concentración total de aromáticos.

PF = Factor para ajustar a cambios en la presión.

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



CAPÍTULO 3: Simulación de la Unidad CCR

3.1 SIMULACIÓN DE LA PLANTA

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

El desarrollo de la simulación en el programa ASPEN-HYSYS v8.4 se puede realizar de manera general mediante la introducción de los compuestos y las ecuaciones de estado que se van a utilizar para el cálculo de las propiedades termodinámicas y la introducción de la secuencia de operaciones unitarias con sus correspondientes condiciones de operación a las que se someterán los compuestos previamente declarados.

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

- *Definir el diagrama de flujo de proceso*

Este paso consiste en especificar las corrientes que se utilizaran en la simulación; es decir que se deben saber cuáles son las corrientes que están interconectadas con otros equipos. Ya que un cambio en alguna condición de dicha corriente afectara inmediatamente a los equipos que están interconectados.

- *Especificación de unidades para los datos de entras y salida*

Es elemental seleccionar el sistema de unidades que se manejara para los datos de entrada, como como los datos que reporte el simulador; también es posible especificar unidades pertinentes a distintos sistemas de unidades para una unidad de operación unitaria.

- *Especificación de los compuestos*

El simulador APSEN-HYSYS contiene una base de datos de los componentes que son indispensables para lograr el simulado de una unidad en específico. Para una reformadora catalítica, dado que esta contiene una cinética de reformación, los

componentes a ingresar en la alimentación deben ser aquellos utilizados en la cinética.

- *Selección de modelos*

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

- *Inserción de las corrientes de proceso y unidades de operación unitaria*

Una vez ya especificado lo anterior, se entra en el ambiente de simulación del programa en el cual se insertan los equipos y las corrientes de proceso que se requieren para llevar a cabo la simulación de la planta. En este caso en la simulación realizada se insertaron la unidad reformadora, la torre estabilizadora (de destilación), las corrientes de proceso, etc.

- *Especificación de las corrientes de alimentación*

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

- *Especificación de las condiciones de operación*

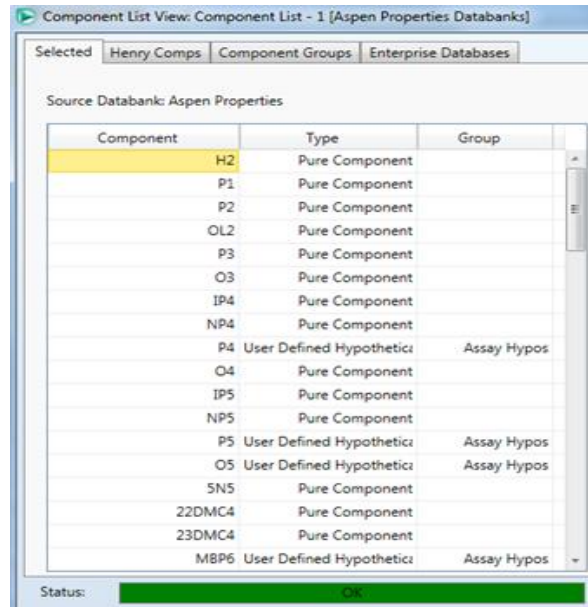
Este paso no es del todo sencillo debido a que en muchas ocasiones las variables que especificamos no nos conducirán al resultado que se desea obtener.

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

Para evitar estos errores es conveniente saber cuáles son las variables que se deben o conviene especificar en los equipos a utilizar.

En los anexos se mostraran las imágenes de cómo se realizó la simulación de la reformadora catalítica de naftas.

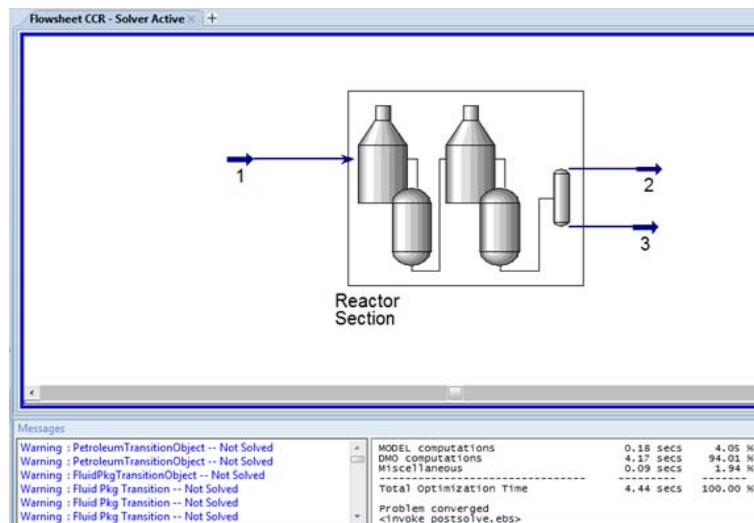
➤ *Introducción de los componentes y ecuaciones*



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.1

➤ *Insertión de unidades de operación unitaria*



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.2

➤ *Especificación de la alimentación*

Worksheet	Stream Name	Alim	Liquid Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	0.0000	1.0000
Properties	Temperature [C]	38.00	38.00
Composition	Pressure [kPa]	493.6	493.6
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	1327	1327
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1.468e+005	1.468e+005
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	198.0	198.0
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1.968e+005	-1.968e+005
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-730.5	-730.5
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-2.611e+008	-2.611e+008
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	196.2	196.2
	Fluid Package	REFSRK	
	Utility Type		

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.3

➤ *Especificación de las condiciones de operación en reactor*

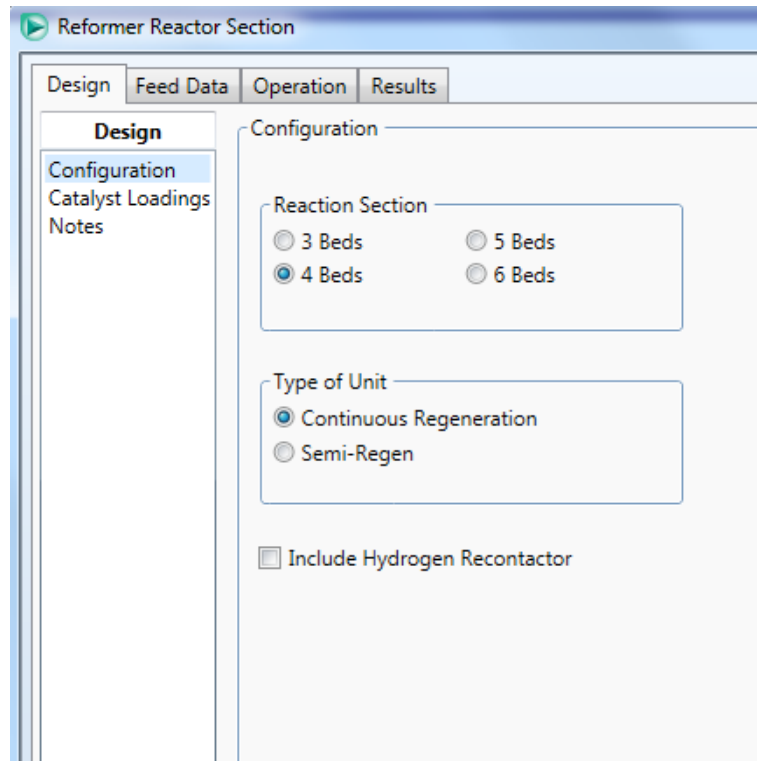
Reactor Temperature Specification	
Rx 1 Inlet Temperature [C]	549.0
Rx 2 Inlet Temperature [C]	549.0
Rx 3 Inlet Temperature [C]	549.0
Rx 4 Inlet Temperature [C]	549.0
Reactor Inlet Reference Temperature [C]	549.0
Rx 1 Temperature Bias [C]	0.0000
Rx 2 Temperature Bias [C]	0.0000
Rx 3 Temperature Bias [C]	0.0000
Rx 4 Temperature Bias [C]	0.0000
WAIT [C]	549.0
WABT [C]	534.8
C5+ RON	102.1
C6+ RON	104.8
Sum of Aromatics [wt%]	62.73

Hydrogen Recycle	
Recycle Compressor Flow [STD_m3/h]	1.337e+005
H2HC Ratio - Mol/Mol	3.400

Product Separator	
Product Separator Temperature [C]	40.00
Product Separator Pressure [kPa]	346.5

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.4



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.5

Catalyst Bulk Density [kg/m ³]	560.0				
Catalyst Void Fraction	0.6000				

	Bed 1	Bed 2	Bed 3	Bed 4	Total
Reaction Path Length [m]	0.5000	0.7000	0.9000	1.100	xxx
Catalyst Weight [kg]	1.587e+004	1.862e+004	2.330e+004	3.532e+004	9.310e+004
Catalyst Distribution [%]	17.04	20.00	25.02	37.94	100.00
Catalyst Volume [m ³]	28.33	33.25	41.60	63.07	166.3
Catalyst Loaded Volume [m ³]	70.83	83.13	104.0	157.7	415.6

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 3.6

3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

El simulador ASPEN-HYSY v8.4 contiene una unidad reformadora prediseñada como cualquier otro equipo de operación unitaria, a la cual únicamente se tendrán que especificar las condiciones de operación. Esto simplifica la simulación de dicha unidad, ya que muchas de las operaciones ya vienen definidas como los tambores de recontacto, compresores, calentadores, sección de regeneración de catalizador, etc. También para el caso de los tambores de recontacto y la estabilizadora se cuenta con la opción de agregarlos o no a la reformadora.

La carga de alimentación de nafta ($38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $4\text{ kg/cm}^2(\text{g})$) es calentada a la temperatura de reacción ($510\text{ }^{\circ}\text{C}$) requerida por medio del intercambiador. Dado que la mayoría de las reacciones en los reactores son endotérmicas, las reformadoras catalíticas son diseñadas con múltiples reactores y con calentadores entre los reactores para mantener la temperatura de reacción a condiciones operables; en el caso de la simulación. La temperatura de entrada a cada uno de los reactores fue la misma. El efluente del último reactor es enfriado por medio de un intercambiador y enfriadores y luego entra al separador de productos. La mayoría del vapor flasheado, el cual contiene 80% a 90% mol de hidrogeno, circula junto con la carga de alimentación de la nafta como gas de recirculación con una relación $\text{H}_2/\text{H}_\text{C}$ de 3.4.

El exceso de hidrogeno del separador pasa nuevamente por otro enfriador y aircooler, entra al tambor de recontacto el cual opera a una presión de $5.12\text{ kg/cm}^2(\text{g})$. El producto del tambor vuelve a pasar por la misma etapa de enfriado y tambor de recontacto dos veces más con la diferencia que las presiones de operación son $16.52\text{ kg/cm}^2(\text{g})$, $39.7\text{ kg/cm}^2(\text{g})$, para el segundo y tercer tambor de recontacto. Las fases liquidas de los tambores de recontacto se mezclan, pasan por un intercambiador de calor donde se calientan a la temperatura adecuada y se envía a la desbutanizadora para obtener Gas Seco, Gas LP y el Reformado. La fase vapor del tercer tambor de recontacto se envía a las unidades de hidrotratamiento. La desbutanizadora contiene 30 platos y opera con una presión de $14.8\text{ kg/cm}^2(\text{g})$ en el domo y $15\text{ kg/cm}^2(\text{g})$ en el fondo. El reformado posteriormente se utiliza como corriente de calentamiento en el intercambiador de calor ubicado antes de la columna desbutanizadora.

CAPÍTULO 4: Análisis de Resultados

Para el diseño de esta unidad se consideraron dos casos, los cuales están basados en una mezcla de cuatros corrientes diferentes:

Tabla 4.1 Características generales de la carga a la reformadora

Alimentaciones				
	A	B	C	D
Descripción de la nafta	Coker	SRN	SRN	SRN
Fuente de Crudo	100% Maya	100% Maya	Treated HDG 67/33 Lt/Maya	Treated U-400 67/33 Lt/Maya
Flujo, BPSD (Diseño)	7000	23000	13000	17000
API	60,7	58,7	60,7	58,8
Gravedad específica	0,7364	0,7438	0,7362	0,7437
PONA, LV%				
P (con ciclopentano)	75,8	64,2	67,6	64,6
O	0	0	0	0
N (sin ciclopentano)	16,7	20,6	19,2	20,5
A	7,5	15,2	13,2	14,9
ASTM D-86				
Destilación (°C)				
IBP	87	82	72	80
10%	113	99	91	97
30%	125	111	106	110
50%	136	124	119	122
70%	148	141	135	140
90%	163	167	156	160
EP	175	197	170	198

Fuente UOP CCR Platforming Process Unit

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

Estas son las condiciones con las que debe cumplir la unidad reformadora de naftas, para los 2 casos:

Tabla 4.2 Condiciones de operación requeridas

Propiedades de Materia Prima	Caso A	Caso pobre
P/N/A (WT%)	63,4/20,8/15,8	71,7/11,4/16,9
IBP/50/EP(°C)	83/127/194	67/122/194
SG	0,7421	0,7332
Condiciones de operación		
Velocidad de alimentación (MT/día)	3539	3497
LHSV (1/h)	1,78	1,78
H2/HC	3,4	3,4
Presión del reactor (Kg/cm2_g)	3,5	3,5
Presión del separador (Kg/cm2_g)	2,5	2,5
Tipo de catalizador	R-234	R-234
C5+ RONC	102	102
Productos		
C5+ (LV%)	79,7	78,1
H2 (nom m3/m3)	272	254
C5+ (WT%)	88,2	86,5
Regeneración de Catalizador		
Velocidad requerida (Kg/hr)	965	1451
Rango de diseño (Kg/hr)	1361	1361
% Distribución de catalizador/ Temperatura promedio (°C)		
Reactor 1	17/519	17/521
Reactor 2	20/519	20/521
Reactor 3	25/519	25/521
Reactor 4	38/519	38/521
WAIT requerido (°C)	519	521

A continuación se presenta una descripción más detallada de las corrientes (tabla 4.3 y 4.4). Para tener una mejor visualización de los componentes de las alimentaciones; estas se representan en las gráficas 1 y 2.

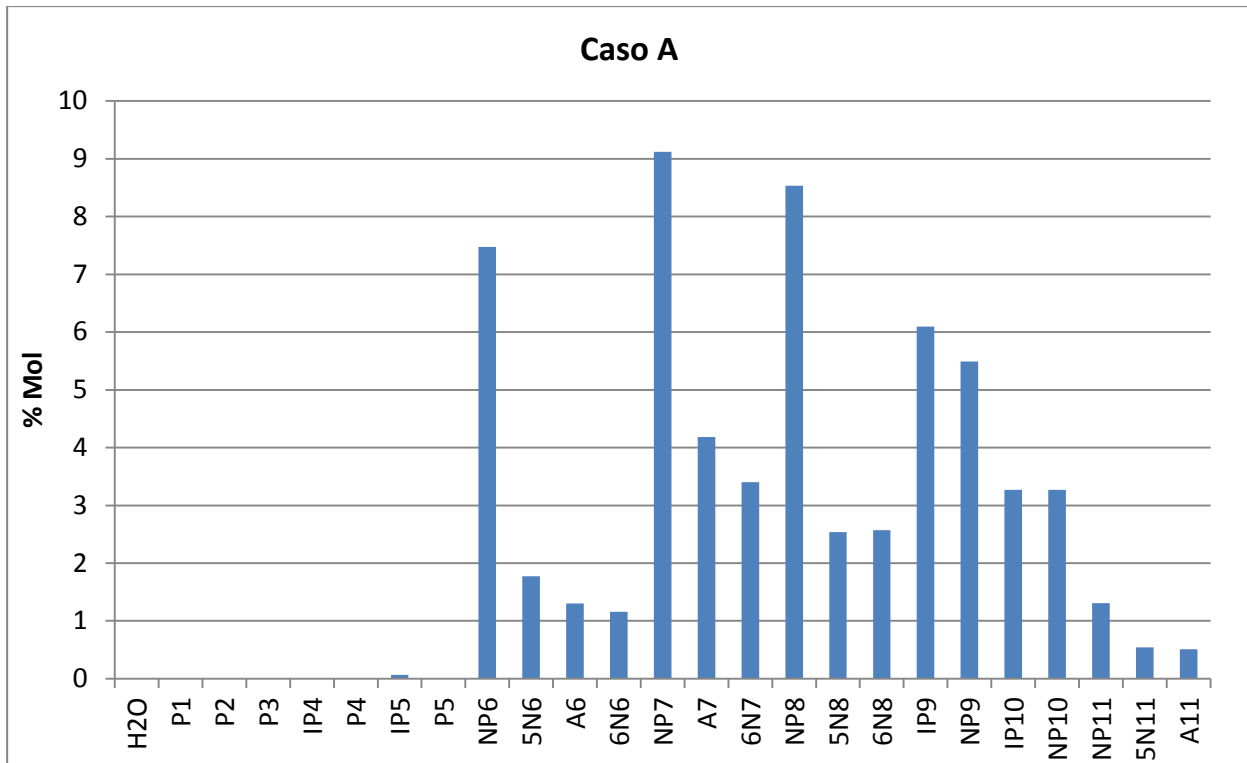
Tabla 4.3 Composición de Caso A

Caso A	Kmol
H2O	0,016
P1	0
P2	0
P3	0
IP4	0
P4	0
IP5	0,85
P5	0
NP6	100,58
5N6	23,85
A6	17,49
6N6	15,56
NP7	122,72
A7	56,28
6N7	45,79
NP8	114,81
5N8	34,18
6N8	34,57
IP9	82,02
NP9	73,87
IP10	44,00
NP10	44,00
NP11	17,58
5N11	7,29
A11	6,88

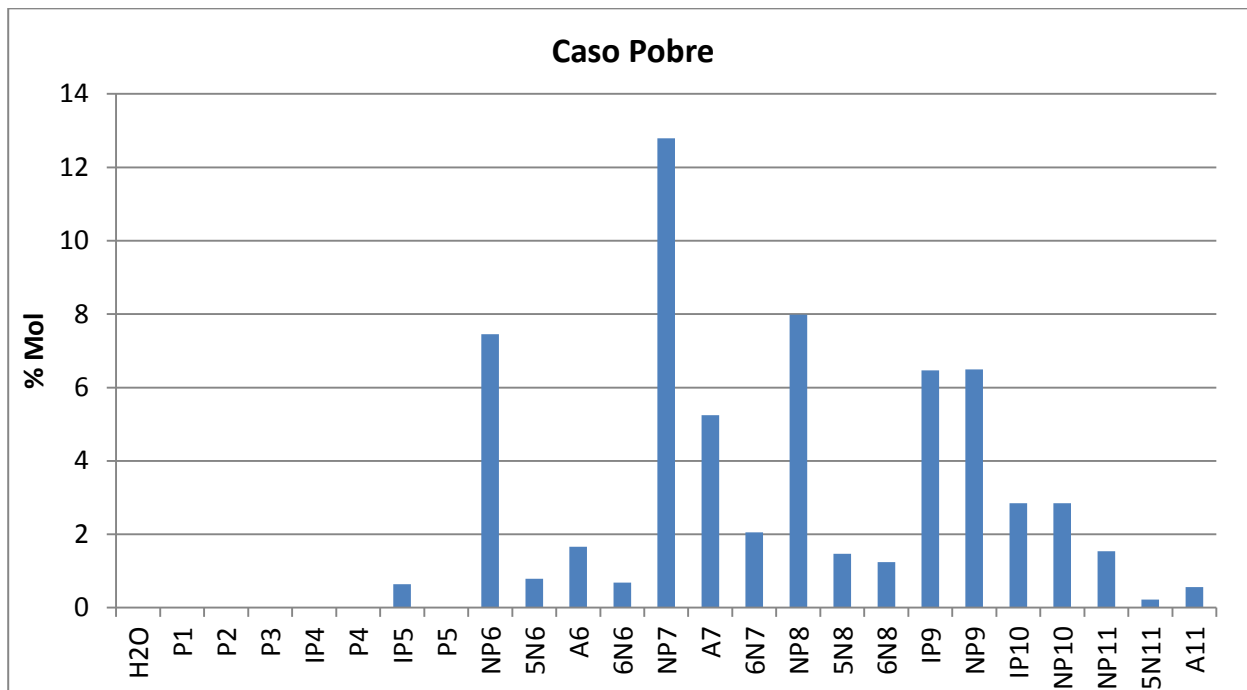
Tabla 4.4 Composición de Caso Pobre

Caso Pobre	Kmol
H2O	0,02
P1	0
P2	0
P3	0
IP4	0
P4	0
IP5	8,50
P5	0
NP6	98,83
5N6	10,49
A6	22,04
6N6	9,08
NP7	169,68
A7	69,58
6N7	27,18
NP8	105,87
5N8	19,44
6N8	16,49
IP9	85,79
NP9	86,15
IP10	37,75
NP10	37,75
NP11	20,37
5N11	2,94
A11	7,43

Fuente UOP CCR Platforming Process Unit

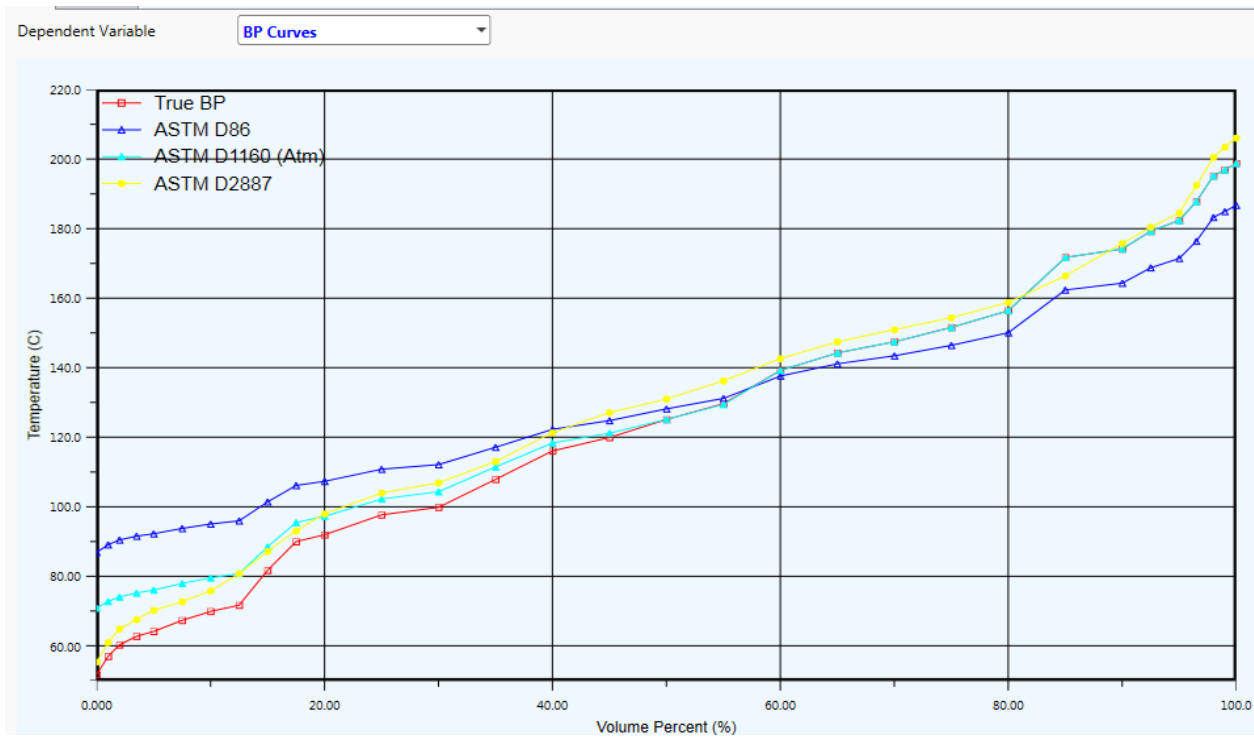


Grafica 1 Composición de la corriente del Caso A



Grafica 2 Composición de la corriente del Caso Pobre

A continuación se muestran los datos de las mismas corrientes pero arrojados por el simulador:



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.1 Caracterización de la carga arrojada por el simulador

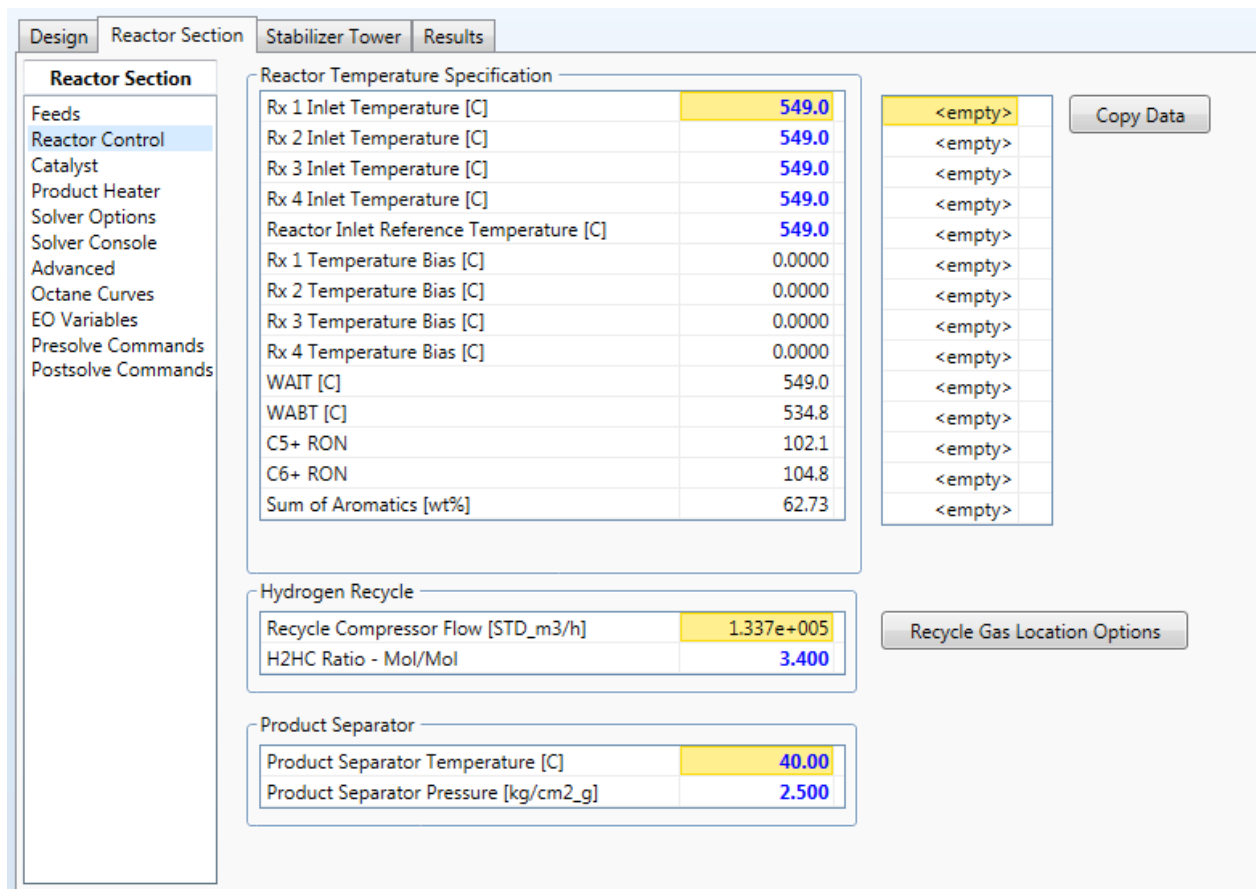
De acuerdo con los datos de la alimentación mostrados en la tabla 2.5 y 2.6; se observa que el contenido en los grupos de hidrocarburos varía en cada carga.

A continuación se presenta una tabla con la composición PONA de la nafta alimentada para cada caso:

Tabla 4.5 Resumen de la composición de la nafta alimentada

	Caso A (%mol)	Caso Pobre (%mol)
N-Parafinas	47.71	54.22
Iso-Parafinas	15.46	16.90
Olefinas	0	0
Naftenos	20.55	11.63
Aromáticos	16.28	17.27

4.1 SECCIÓN DE REACCIÓN



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.2 Condiciones de operación de los reactores catalíticos

Cabe señalar la principal diferencia en el contenido de los naftenos, ya que entre mayor contenido se estos haya en la carga de alimentación influirá en el índice de octano debido a su reacción de dehidrogenación a aromáticos. El contenido de los aromáticos influirá en el caso de la cinética definida para la reformación catalítica en el simulador para las reacciones de polimerización e hidrodealquilación. En el caso de las parafinas, estas influyen en las reacciones de isomerización, el cual incrementa el índice de octano del reformado; de igual forma el hidrocraqueo, el cual conlleva la generación del coque, puesto que este se adsorbe en los sitios activos del catalizador y trae como consecuencia la disminución del octanaje en el reformado.

El esquema empleado por el Simulador ASPEN-HYSYS v8.4 para modelar la reformadora catalítica de naftas se mostró anteriormente; dicho esquema nos brinda

una guía para analizar los resultados que nos arrojó el simulador. De acuerdo a la unidad del cual realizamos la simulación y observando la figura 2.1 solo empleamos el simulador hasta la parte de la sección flash y se omitió las secciones de la sección de recontacto y la estabilizadora ya que estas se simularon con las herramientas del simulador.

Lo anterior se hizo con el fin de tener un mejor entendimiento y visualización del funcionamiento de la CCR y así mismo de los resultados.

Los datos de la figura 4.2 corresponden a la sección de la reformadora catalítica y son los mismos datos que se utilizaron para ambos casos (A y pobre), se puede observar que el WAIT no corresponde con el valor establecido en las condiciones iniciales, esto se debe a que se utilizó la temperatura de diseño la cual es de 549°C.

Caso A		Caso Pobre	
Continuous Regeneration			
Catalyst Circulation Rate [kg/h]	965.0	Catalyst Circulation Rate [kg/h]	1451
Rx 1 Coke on Cat [wt%]	5.42	Rx 1 Coke on Cat [wt%]	6.09
Rx 2 Coke on Cat [wt%]	9.53	Rx 2 Coke on Cat [wt%]	9.56
Rx 3 Coke on Cat [wt%]	17.80	Rx 3 Coke on Cat [wt%]	14.99
Rx 4 Coke on Cat [wt%]	24.87	Rx 4 Coke on Cat [wt%]	25.39
Rx 1 Coke Laydown Rate [kg/h]	52.34	Rx 1 Coke Laydown Rate [kg/h]	88.42
Rx 2 Coke Laydown Rate [kg/h]	39.65	Rx 2 Coke Laydown Rate [kg/h]	50.31
Rx 3 Coke Laydown Rate [kg/h]	79.78	Rx 3 Coke Laydown Rate [kg/h]	78.83
Rx 4 Coke Laydown Rate [kg/h]	68.26	Rx 4 Coke Laydown Rate [kg/h]	150.8
Reactor 1 Percent Pinning [%]	180.25	Reactor 1 Percent Pinning [%]	195.09
Reactor 2 Percent Pinning [%]	165.11	Reactor 2 Percent Pinning [%]	178.01
Reactor 3 Percent Pinning [%]	146.39	Reactor 3 Percent Pinning [%]	156.88
Reactor 4 Percent Pinning [%]	125.55	Reactor 4 Percent Pinning [%]	134.05

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

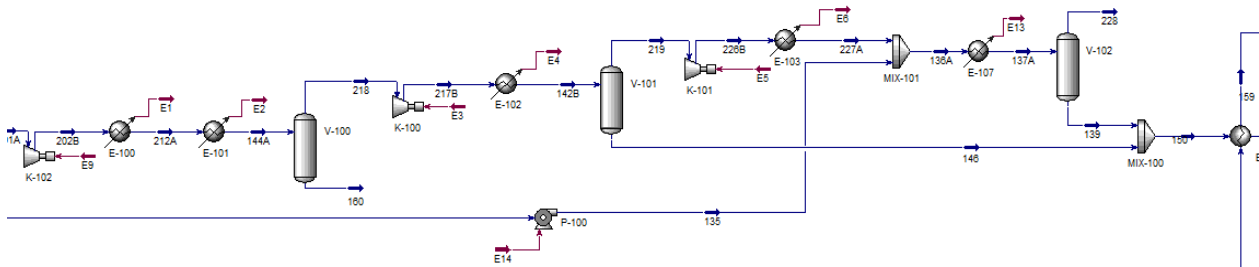
Figura 4.3 Distribución del catalizador en los reactores

El flujo de catalizador especificada es la de diseño y está se indica en la tabla anterior, con un valor de 965 Kg/h para el Caso A ,1451 Kg/h para el Caso Pobre y cuya densidad es de 835 Kg/m³, es un valor que entra dentro del rango que usualmente usan las reformadoras continuas (950-1300 kg/h).

En la figura anterior podemos observar el porcentaje de deposición en los reactores, asimismo la velocidad de deposición de coque y el porcentaje de fijación.

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

A continuación se muestra la sección de recontacto.



Fuente simulador ASPEN-HYSYS

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

La carga en la sección de reacción se muestra a continuación:

Caso A

Charge Heater Fired Duty [kJ/h]	8.103e+007
Rx 2 Interheater Fired Duty [kJ/h]	1.250e+008
Rx 3 Interheater Fired Duty [kJ/h]	6.149e+007
Rx 4 Interheater Fired Duty [kJ/h]	2.448e+007
Total Fired Duty [kJ/h]	2.920e+008
Charge Heater Absorbed Duty [kJ/h]	5.267e+007
Rx 2 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	8.122e+007
Rx 3 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	3.997e+007
Rx 4 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	1.591e+007
Total Absorbed Duty [kJ/h]	1.898e+008

Caso Pobre

Charge Heater Fired Duty [kJ/h]	8.879e+007
Rx 2 Interheater Fired Duty [kJ/h]	1.200e+008
Rx 3 Interheater Fired Duty [kJ/h]	4.752e+007
Rx 4 Interheater Fired Duty [kJ/h]	1.535e+007
Total Fired Duty [kJ/h]	2.717e+008
Charge Heater Absorbed Duty [kJ/h]	5.772e+007
Rx 2 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	7.802e+007
Rx 3 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	3.089e+007
Rx 4 Interheater Absorbed Duty [kJ/h]	9.980e+006
Total Absorbed Duty [kJ/h]	1.766e+008

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.4 Carga en los calentadores en la sección de reacción

De acuerdo con la figura anterior el calor que se intercambia y se absorbe es casi el mismo para ambos caso, lo cual es nos indica que la planta podría operar sin problemas ambas alimentaciones (Caso A y pobre).

En la sección de reacción se empleó la cinética del simulador ASPEN-HYSYS, la cual se explicó anteriormente. Y por consiguiente sus parámetros correspondientes registrados en el mismo se muestran en las figuras 4.5 y 4.6

Caso A

Kinetic Tuning	
Isomerization Tuning Factors	
EthylBenzene Isomerization Factor	0.5000
MetaXylene Isomerization Factor	0.1000
OrthoXylene Isomerization Factor	0.7000
IC4 Isomerization	-47.00
IC5 Isomerization	-59.30
Olefin Distribution Factor	
Ethylene Isomerization Factor	-3.000
Propylene Isomerization Factor	-20.00
Butylene Isomerization Factor	-20.00
Pentene Isomerization Factor	5.000
Hexene Isomerization Factor	6.500
Heptene Isomerization Factor	5.000
Octene Isomerization Factor	10.00
Equilibrium Constant Tuning Factors	
C5 Cyclization	1.000
C6 Multi-branch isomerization	200.0
C7 Multi-branch isomerization	300.0
C8 Multi-branch isomerization	100.0
C6 Single-branch isomerization	20.00
C7 Single-branch isomerization	20.00
C8 Single-branch isomerization	100.0
Light Ends Tuning Factors	
C1	2.300
C2	3.300
C3	1.700
C4	12.00
Kinetic Pathways Tuning Factors	
Dehydrogenation	0.8800
Hydrocracking	0.7650
Multi-branch isomerization	1.000
Single-branch isomerization	1.100
Ring closure	0.5000
Ring expansion	0.9900
Dehydrogenation Tuning Factors	
C7 Naphthenics	0.8000
C8 Naphthenics	0.4073
Ring Closure Tuning Factors	
C5	1.000e-005
C6	5.000
C7	1.200
C8	1.000
C9	0.5700
C10	0.4000

Caso Pobre

Kinetic Tuning	
Isomerization Tuning Factors	
EthylBenzene Isomerization Factor	1.700
MetaXylene Isomerization Factor	3.500
OrthoXylene Isomerization Factor	2.700
IC4 Isomerization	-46.00
IC5 Isomerization	-60.00
Olefin Distribution Factor	
Ethylene Isomerization Factor	-2.500
Propylene Isomerization Factor	-2.500
Butylene Isomerization Factor	-2.500
Pentene Isomerization Factor	5.000
Hexene Isomerization Factor	9.000
Heptene Isomerization Factor	3.000
Octene Isomerization Factor	10.00
Equilibrium Constant Tuning Factors	
C5 Cyclization	1.000
C6 Multi-branch isomerization	150.0
C7 Multi-branch isomerization	250.0
C8 Multi-branch isomerization	100.0
C6 Single-branch isomerization	150.0
C7 Single-branch isomerization	10.00
C8 Single-branch isomerization	100.0
Light Ends Tuning Factors	
C1	0.5000
C2	0.7000
C3	0.4000
C4	1.000
Kinetic Pathways Tuning Factors	
Dehydrogenation	0.8600
Hydrocracking	0.7900
Multi-branch isomerization	0.8890
Single-branch isomerization	0.9795
Ring closure	0.5268
Ring expansion	0.9522
Dehydrogenation Tuning Factors	
C7 Naphthenics	2.000
C8 Naphthenics	0.4073
Ring Closure Tuning Factors	
C5	1.000e-005
C6	30.00
C7	0.3000
C8	0.3843
C9	0.5000
C10	0.1000

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.5 Factores de calibración para las reacciones

Estos parámetros son confiables de usar, ya que se acoplaron al tipo de materia prima que se maneja en México.

Caso A

C11	10.00
Paraffin Isomerization Tunings Factors	
C6 Multi-branch isomerization	1.000
C7 Multi-branch isomerization	1.000
C6 Single-branch isomerization	0.1000
C7 Single-branch isomerization	0.5000
Ring Expansion Tuning Factors	
C6	15.00
C7	10.00
C8	2.700
General Coke Activities	
General Coke Activity for All Reactors	99.44
Reactor 2 Coke Activity	0.6616
Reactor 3 Coke Activity	1.002
Reactor 4 Coke Activity	2.955
Miscellaneous Tuning Factors	
DP Factors	
Reactor 2 Heater	181.0
Reactor 3 Heater	68.96
Reactor 4 Heater	29.64
Product Separator	204.6
Compressor Discharge	729.4
Compressor Suction	-212.4
Reactor 1	185.0
Reactor 2	80.43
Reactor 3	39.10
Reactor 4	28.83
Global Activity	
Reactor 1	4.063
Reactor 2	1.140
Reactor 3	0.6065
Reactor 4	0.3051
Pinning Coefficients	
Reactor 1	0.1652
Reactor 2	0.2129
Reactor 3	0.2625
Reactor 4	0.3191
RON Activity Factors	
C5+ RON	2.000
C6+ RON	7.000
MON Activity Factors	
C5+ MON	-0.3795
C6+ MON	-0.3978
Product Separator	
Murphree Efficiency	1.000

Caso Pobre

C11	2.500
Paraffin Isomerization Tunings Factors	
C6 Multi-branch isomerization	2.000
C7 Multi-branch isomerization	0.1000
C6 Single-branch isomerization	0.1000
C7 Single-branch isomerization	1.000e-002
Ring Expansion Tuning Factors	
C6	12.00
C7	10.00
C8	2.462
General Coke Activities	
General Coke Activity for All Reactors	99.44
Reactor 2 Coke Activity	0.6616
Reactor 3 Coke Activity	1.002
Reactor 4 Coke Activity	2.955
Miscellaneous Tuning Factors	
DP Factors	
Reactor 2 Heater	181.0
Reactor 3 Heater	68.96
Reactor 4 Heater	29.64
Product Separator	204.6
Compressor Discharge	729.4
Compressor Suction	-212.4
Reactor 1	185.0
Reactor 2	80.43
Reactor 3	39.10
Reactor 4	28.83
Global Activity	
Reactor 1	4.063
Reactor 2	1.140
Reactor 3	0.6065
Reactor 4	0.3051
Pinning Coefficients	
Reactor 1	0.1652
Reactor 2	0.2129
Reactor 3	0.2625
Reactor 4	0.3191
RON Activity Factors	
C5+ RON	2.730
C6+ RON	7.342
MON Activity Factors	
C5+ MON	-0.3795
C6+ MON	-0.3978
Product Separator	
Murphree Efficiency	1.000

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.6 Factores de calibración para las reacciones (continuación)

El simulador contiene la opción de modificar los parámetros cinéticos, procedimiento denominado calibración o parametrización, el cual ajusta los parámetros cinéticos al funcionamiento actual de la planta.

4.2 ESTABILIZADORA

Caso A

	Temperature [C]	Pressure [kg/cm2_g]	Net Liquid [kgmole/h]	Net Vapour [kgmole/h]
Reflux Ratio	4.866			
Boilup Ratio	1.281			
<input checked="" type="radio"/> Flows <input type="radio"/> Energy <input checked="" type="radio"/> Molar <input type="radio"/> Liq Vol @S				
Condenser	38.00	14.80	1901.63	
1_Main TS	70.47	14.80	2251.46	2292.47
2_Main TS	78.41	14.81	2304.03	2642.29
3_Main TS	82.28	14.81	2320.72	2694.87
4_Main TS	84.49	14.82	2325.34	2711.56
5_Main TS	85.88	14.83	2324.43	2716.17
6_Main TS	86.84	14.83	2320.57	2715.26
7_Main TS	87.59	14.84	2314.80	2711.41
8_Main TS	88.25	14.85	2307.18	2705.64
9_Main TS	88.90	14.86	2296.97	2698.02
10_Main TS	89.66	14.86	2282.09	2687.80
11_Main TS	90.67	14.87	2257.29	2672.93
12_Main TS	92.20	14.88	2204.21	2648.12
13_Main TS	95.17	14.88	2037.54	2595.05
14_Main TS	103.7	14.89	1491.34	2428.37
15_Main TS	137.3	14.90	2306.09	1882.17
16_Main TS	141.4	14.90	2396.09	1142.52
17_Main TS	143.4	14.91	2431.53	1232.52
18_Main TS	145.0	14.92	2453.75	1267.95
19_Main TS	146.5	14.92	2471.38	1290.17
20_Main TS	148.1	14.93	2488.35	1307.80
21_Main TS	150.1	14.94	2507.25	1324.78
22_Main TS	152.4	14.94	2530.10	1343.68
23_Main TS	155.3	14.95	2558.27	1366.52
24_Main TS	158.6	14.96	2592.06	1394.70
25_Main TS	162.4	14.97	2629.79	1428.48
26_Main TS	166.8	14.97	2667.05	1466.22
27_Main TS	172.0	14.98	2696.00	1503.48
28_Main TS	178.9	14.99	2705.90	1532.43
29_Main TS	189.1	14.99	2688.28	1542.32
30_Main TS	205.3	15.00	2654.66	1524.71
Reboiler	230.8	15.00		1491.09

Caso Pobre

	Temperature [C]	Pressure [kg/cm2_g]	Net Liquid [kgmole/h]	Net Vapour [kgmole/h]
Reflux Ratio	4.866			
Boilup Ratio	1.281			
<input checked="" type="radio"/> Flows <input type="radio"/> Energy <input checked="" type="radio"/> Molar <input type="radio"/> Liq Vol @S				
Condenser	38.00	14.80	1901.63	
1_Main TS	70.47	14.80	2251.46	2292.47
2_Main TS	78.41	14.81	2304.03	2642.29
3_Main TS	82.28	14.81	2320.72	2694.87
4_Main TS	84.49	14.82	2325.34	2711.56
5_Main TS	85.88	14.83	2324.43	2716.17
6_Main TS	86.84	14.83	2320.57	2715.26
7_Main TS	87.59	14.84	2314.80	2711.41
8_Main TS	88.25	14.85	2307.18	2705.64
9_Main TS	88.90	14.86	2296.97	2698.02
10_Main TS	89.66	14.86	2282.09	2687.80
11_Main TS	90.67	14.87	2257.29	2672.93
12_Main TS	92.20	14.88	2204.21	2648.12
13_Main TS	95.17	14.88	2037.54	2595.05
14_Main TS	103.7	14.89	1491.34	2428.37
15_Main TS	137.3	14.90	2306.09	1882.17
16_Main TS	141.4	14.90	2396.09	1142.52
17_Main TS	143.4	14.91	2431.53	1232.52
18_Main TS	145.0	14.92	2453.75	1267.95
19_Main TS	146.5	14.92	2471.38	1290.17
20_Main TS	148.1	14.93	2488.35	1307.80
21_Main TS	150.1	14.94	2507.25	1324.78
22_Main TS	152.4	14.94	2530.10	1343.68
23_Main TS	155.3	14.95	2558.27	1366.52
24_Main TS	158.6	14.96	2592.06	1394.70
25_Main TS	162.4	14.97	2629.79	1428.48
26_Main TS	166.8	14.97	2667.05	1466.22
27_Main TS	172.0	14.98	2696.00	1503.48
28_Main TS	178.9	14.99	2705.90	1532.43
29_Main TS	189.1	14.99	2688.28	1542.32
30_Main TS	205.3	15.00	2654.66	1524.71
Reboiler	230.8	15.00		1491.09

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.7 Perfiles estimados

Caso A

Pressure Profile		
	Pressure [kg/cm2_g]	Pressure Drop [kPa]
Condenser	14.80	0.0000
1_Main TS	14.80	0.6763
2_Main TS	14.81	0.6763
3_Main TS	14.81	0.6763
4_Main TS	14.82	0.6763
5_Main TS	14.83	0.6763
6_Main TS	14.83	0.6763
7_Main TS	14.84	0.6763
8_Main TS	14.85	0.6763
9_Main TS	14.86	0.6763
10_Main TS	14.86	0.6763
11_Main TS	14.87	0.6763
12_Main TS	14.88	0.6763
13_Main TS	14.88	0.6763
14_Main TS	14.89	0.6763
15_Main TS	14.90	0.6763
16_Main TS	14.90	0.6763
17_Main TS	14.91	0.6763
18_Main TS	14.92	0.6763
19_Main TS	14.92	0.6763
20_Main TS	14.93	0.6763
21_Main TS	14.94	0.6763
22_Main TS	14.94	0.6763
23_Main TS	14.95	0.6763
24_Main TS	14.96	0.6763
25_Main TS	14.97	0.6763
26_Main TS	14.97	0.6763
27_Main TS	14.98	0.6763
28_Main TS	14.99	0.6763
29_Main TS	14.99	0.6763
30_Main TS	15.00	<empty>
Reboiler	15.00	0.0000

Caso Pobre

Pressure Profile		
	Pressure [kg/cm2_g]	Pressure Drop [kPa]
Condenser	14.80	0.0000
1_Main TS	14.80	0.6763
2_Main TS	14.81	0.6763
3_Main TS	14.81	0.6763
4_Main TS	14.82	0.6763
5_Main TS	14.83	0.6763
6_Main TS	14.83	0.6763
7_Main TS	14.84	0.6763
8_Main TS	14.85	0.6763
9_Main TS	14.86	0.6763
10_Main TS	14.86	0.6763
11_Main TS	14.87	0.6763
12_Main TS	14.88	0.6763
13_Main TS	14.88	0.6763
14_Main TS	14.89	0.6763
15_Main TS	14.90	0.6763
16_Main TS	14.90	0.6763
17_Main TS	14.91	0.6763
18_Main TS	14.92	0.6763
19_Main TS	14.92	0.6763
20_Main TS	14.93	0.6763
21_Main TS	14.94	0.6763
22_Main TS	14.94	0.6763
23_Main TS	14.95	0.6763
24_Main TS	14.96	0.6763
25_Main TS	14.97	0.6763
26_Main TS	14.97	0.6763
27_Main TS	14.98	0.6763
28_Main TS	14.99	0.6763
29_Main TS	14.99	0.6763
30_Main TS	15.00	<empty>
Reboiler	15.00	0.0000

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.8 Perfil de presiones

Caso A

Specifications			
	Specified Value	Current Value	Wt. Error
Reflux Ratio	3.000	3.000	0.0000
Ovhd Vap Rate	<empty>	3836	<empty>
Distillate Rate	<empty>	6496	<empty>
Reflux Rate	<empty>	3.100e+004	<empty>
Btms Prod Rate	<empty>	1.246e+005	<empty>
Cold Prop	<empty>	<empty>	<empty>
Temperature	38.00 C	38.01	0.0000
Comp Fraction	5.000e-002	4.997e-002	-0.0004

Caso Pobre

Specifications			
	Specified Value	Current Value	Wt. Error
Reflux Ratio	5.500	5.500	-0.0000
Ovhd Vap Rate	<empty>	4380	<empty>
Distillate Rate	<empty>	1.310e+004	<empty>
Reflux Rate	<empty>	9.612e+004	<empty>
Btms Prod Rate	<empty>	1.172e+005	<empty>
Cold Prop	<empty>	<empty>	<empty>
Temperature	38.00 C	38.00	-0.0000
Comp Fraction	1.000e-002	1.002e-002	0.0007

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.9 Datos de la Torre Estalizadora

A continuación se presenta un resumen de los resultados para los dos casos, haciendo una comparación con los datos reales.

A continuación se analizarán los resultados arrojados por el simulador ASPEN-HYSYS v8.4.

WAIT [C]	549.0	
Yields/RON		
C5+ Yield, wt [%]	83.71	
C5+ Yield, vol [%]	76.62	
C5+ RON	102.0	
C6+ Yield, wt [%]	80.48	
C6+ Yield, vol [%]	72.78	
C6+ RON	107.8	
Reformato Production [m3/h]	144.0	
Reformato RON	103.8	
Recycle H2		
Recycle H2 Rate [STD_m3/h]	1.348e+005	
Recycle H2 Purity	0.7925	
H2/HC Ratio	3.400	
Hydrogen Yield		
H2 Yield, Wt [%]	2.74	
Net H2 Rate, MMSCFD	50.40	
H2 Production, SCM/CUM	303.0	
H2 Purity, mole fraction	0.7832	
Aromatics Yields		
	Wt [%]	Vol [%]
Benzene	1.71	1.44
Toluene	17.77	15.22
Ethyl-Benzene	3.45	2.95
Para-xylene	3.69	3.18
Ortho-xylene	4.70	3.97
Meta-xylene	7.62	6.55
Total Xylenes	16.01	13.70
Total Aromatics	63.75	54.72

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.10 Resultados de la sección de reacción (Caso A)

WAIT [C]	549.0
----------	-------

Yields/RON	
C5+ Yield, wt [%]	79.45
C5+ Yield, vol [%]	73.28
C5+ RON	102.0
C6+ Yield, wt [%]	72.03
C6+ Yield, vol [%]	64.47
C6+ RON	109.2
Reformate Production [m3/h]	138.3
Reformate RON	104.4

Recycle H2	
Recycle H2 Rate [STD_m3/h]	1.518e+005
Recycle H2 Purity	0.7136
H2/HC Ratio	3.400

Hydrogen Yield	
H2 Yield, Wt [%]	2.35
Net H2 Rate, MMSCFD	48.76
H2 Production, SCM/CUM	288.9
H2 Purity, mole fraction	0.7134

Aromatics Yields		
	Wt [%]	Vol [%]
Benzene	2.12	1.79
Toluene	14.66	12.55
Ethyl-Benzene	3.24	2.78
Para-xylene	2.22	1.91
Ortho-xylene	4.42	3.73
Meta-xylene	7.25	6.23
Total Xylenes	13.89	11.87
Total Aromatics	59.08	50.68

Fuente simulador ASPEN-HYSYS

Figura 4.11 Resultados de la sección de reacción (Caso Pobre)

Tabla 4.6 Comparación de resultado entre los dos caso y los datos reales

	Caso A			Caso pobre		
	Real	Simulación	%Error	Real	Simulación	%Error
RONC	102	102	0	102	102	0
C ₅ ⁺ (% vol)	80	76.62	4	78	73.28	6
C ₅ ⁺ (% peso)	88	83.71	5	87	79.45	9
H ₂ pureza (%) RX	85	78.32	8	82	71.34	13
H ₂ pureza (%)	90	89.96	0	88	85.74	3
% mol reformado (C ₄ ⁻)	1	2.9	-190	1	1	0
% mol LPG (C ₅ ⁺)	1	1	0	1	1	0
Aromáticos en reformado (% vol)	60	54.72	9	60	50.68	16
Producción de reformado (Barril/día)	30,000	23,026	23	30,000	21,602	28

*Nota: los datos reales se refieren o se obtuvieron de la operación de la planta

Se observa que en ambos casos se alcanza el octanaje deseado que es de 102. El reformado cuenta con 77 y 73 % vol. de C₅⁺, estos valores son un poco menores a los requeridos pero aun así están dentro del rango de error establecido que es del 10%. La pureza del hidrogeno para el Caso A esta dentro de los límites permitidos, pero en el

caso pobre el hidrogeno es menos puro de los que debería, esto se debe a que se están produciendo muchos compuestos ligeros y ya no se puede reducir más su producción ya que los valores de parametrización de estos compuestos llegaron a su valor mínimo limite. Este efecto se puede visualizar en la figura 3.4 y también en las gráficas de la composición que más adelante se muestran.

El porcentaje mol de C_4^- en el reformado para el Caso A tiene un error muy alto y esto es causado por los valores de parametrización ya que como se explicó antes estos valores (en este caso para C_4) llegaron a su mínimo de producción y ya no se podía reducir más, lo único que se podía mover es la isomerización, pero eso tampoco ayuda ya que solo mueve la cantidad de producción de iso o n-parafinas. Esto nos afectará en el número de octanaje (ya que lo disminuye) y en la pureza del hidrogeno. Para el caso del % mol de C_5^+ en el LPG si se cumple para los 2 casos.

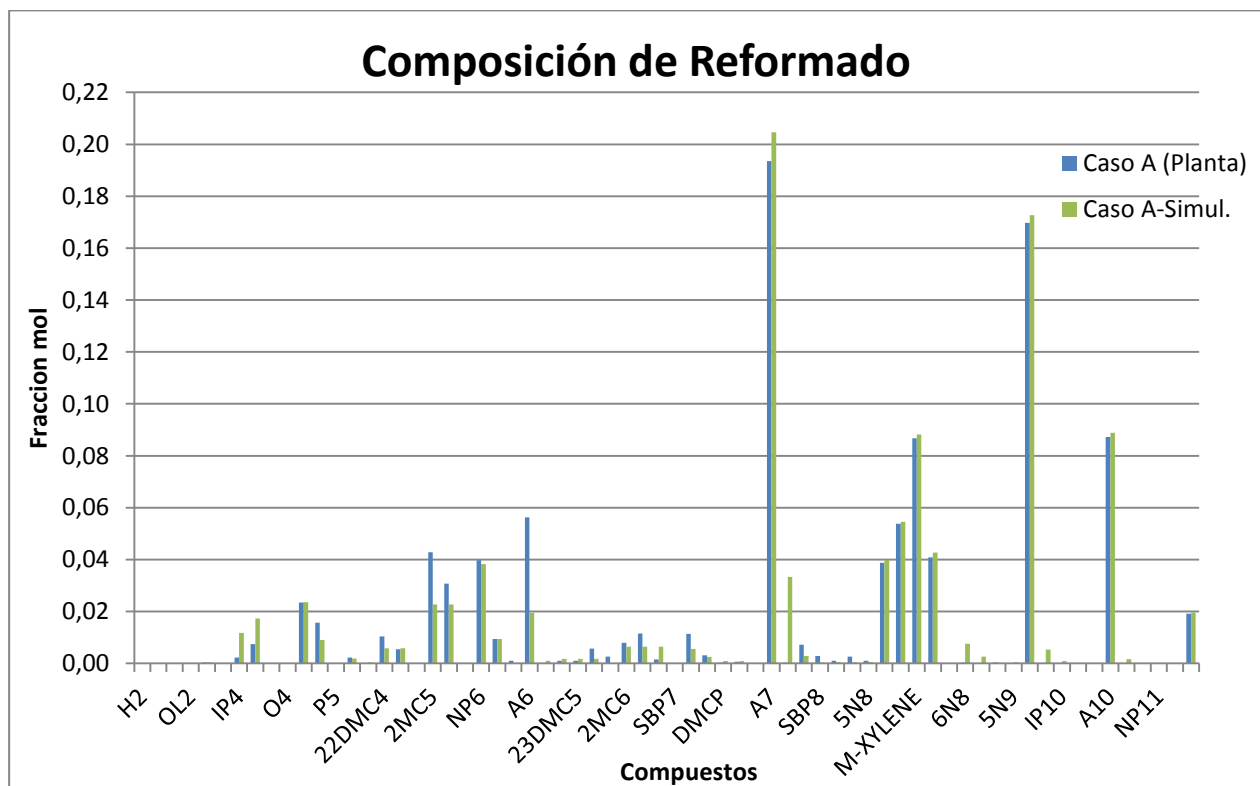
Para el caso del % volumen de los aromáticos en el reformado, los valores de la simulación están dentro del rango permitido (45-60%), con lo cual a pesar de que el porcentaje de error es mayor al 10% es aceptable. El porcentaje de aromáticos en el reformado es uno de los puntos que se debe cuidar ya que estos producen compuestos cancerígenos, pero también no se puede producir menos de lo permitido ya que los compuestos aromáticos son deseables porque estos reaccionan para dar el RON requerido, por lo tanto los compuestos aromáticos son los más importantes en la composición del reformado.

Para finalizar se observa que la planta no está produciendo la cantidad necesaria de reformado en ninguno de los 2 casos, esto se debe a que se está obteniendo mucho flujo por el condensador y/o se está yendo por alguna de las corrientes de los tambores de recontacto, más adelante se harán las recomendaciones pertinentes para mejorar el flujo de salida.

Como análisis final de esta sección podemos observar que en el Caso A se obtiene mayor producción que en el Caso Pobre, así mismo el Caso A contiene mayor número de aromáticos, pero también contiene mayor % mol de C_4^- , haciendo que el reformado del Caso A un mejor producto que el reformado del Caso pobre.

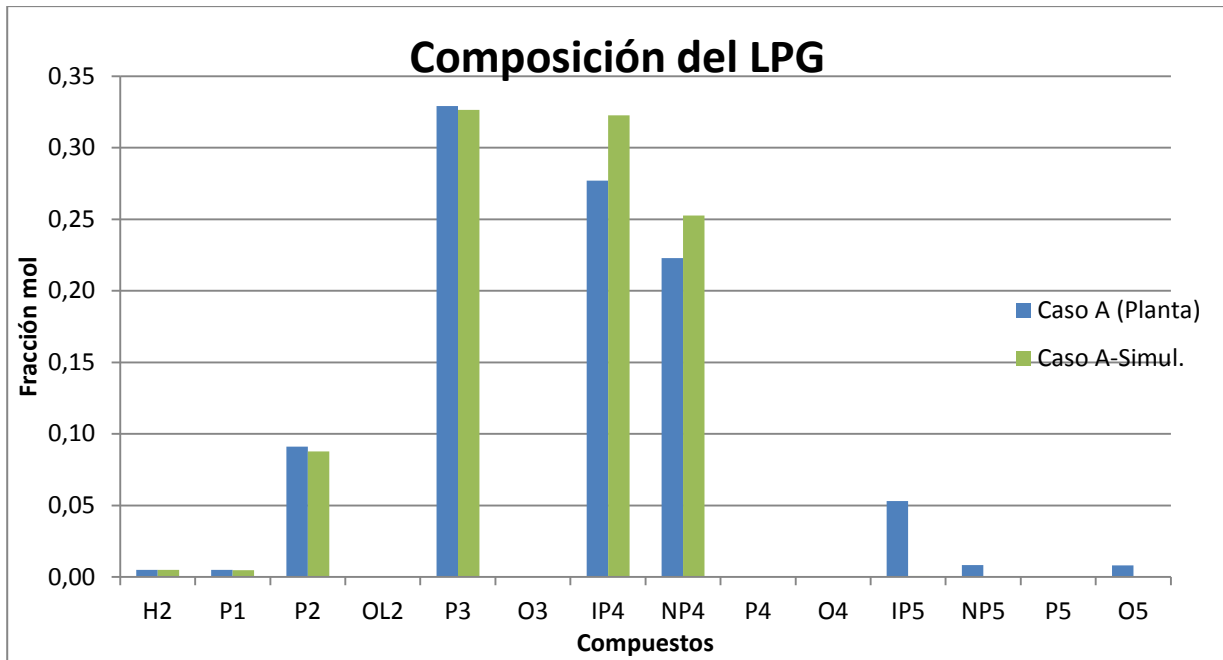
4.3 COMPARACIÓN DE LOS DATOS REALES Y DE LA SIMULACIÓN EN CADA CASO.

A continuación se muestran una serie de graficas en las que se observa la composición real así como la composición arrojada por el simulador en ambos casos en las corrientes de salida más importantes (Reformado, LPG y H₂).



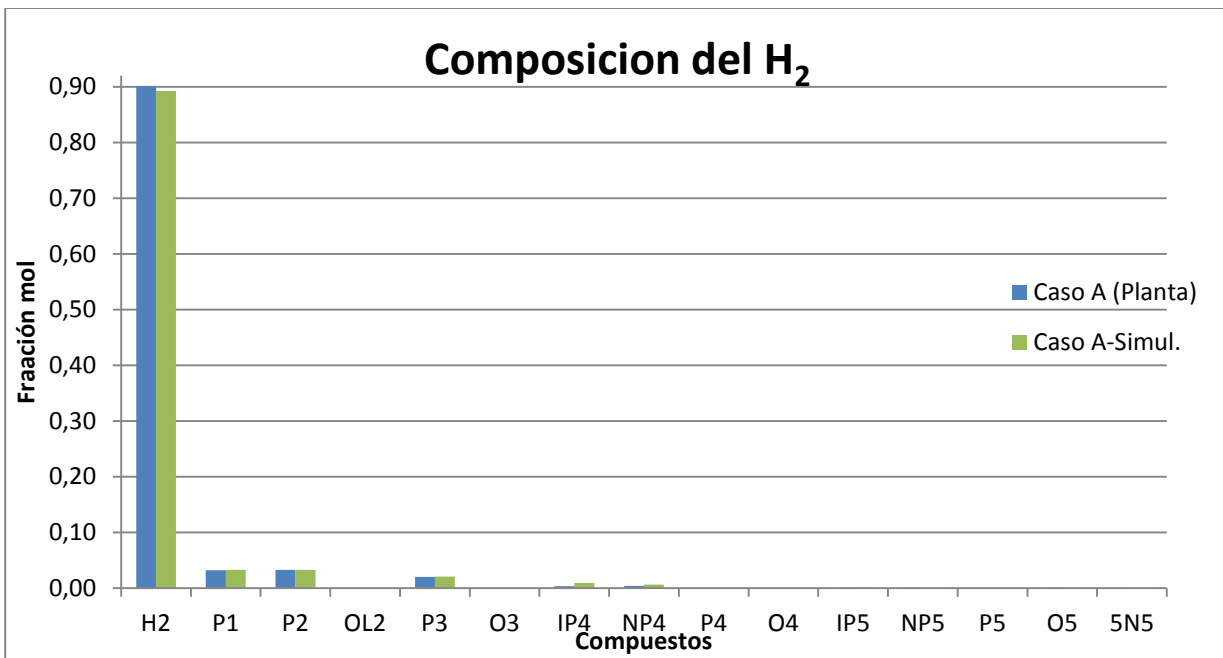
Grafica 3 Composiciones en el Caso A para la corriente de reformado.

En la gráfica anterior podemos observar la composición del reformado que arroja el simulador y esta es muy parecida al de los datos reales. Aunque hay algunos valores que no se acercan, por ejemplo hay muchos compuestos C₄ y N₇, mientras que se tienen pocos de C₅ y C₆.



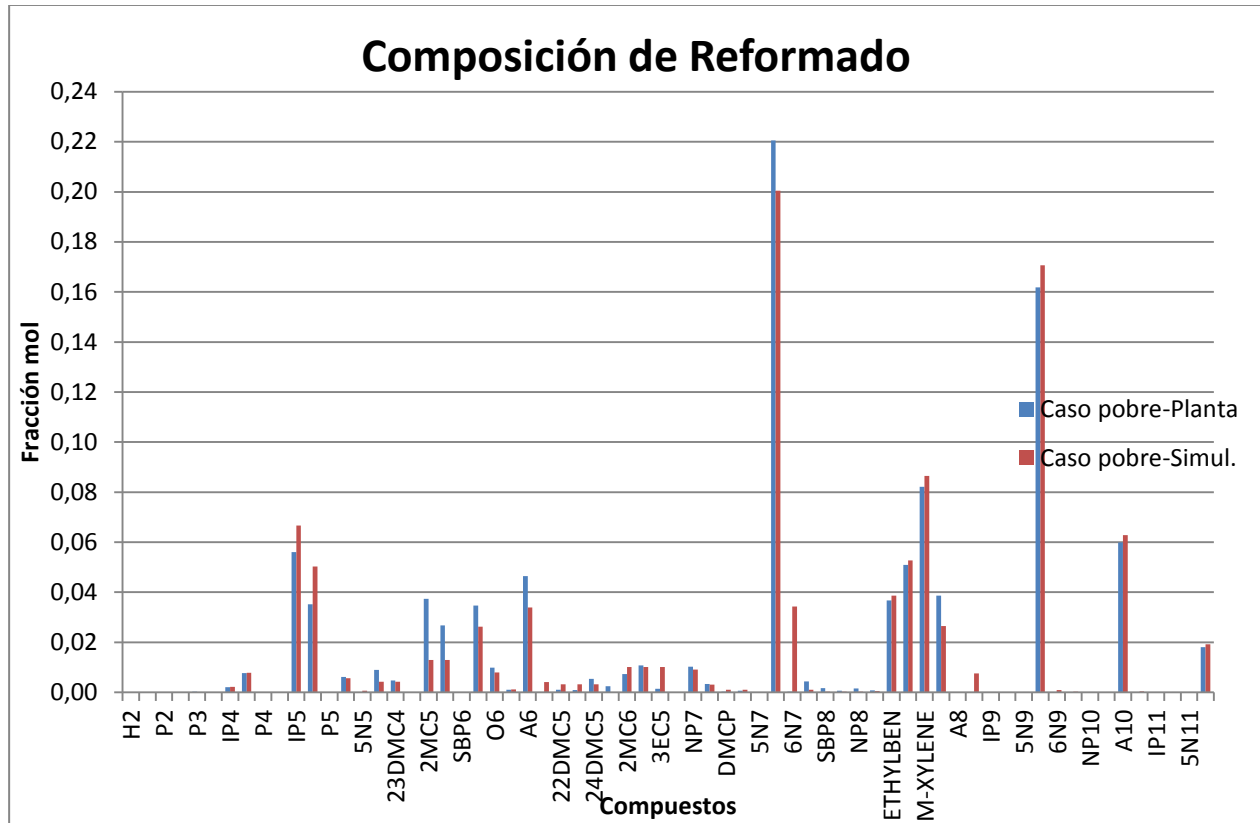
Grafica 4 Composiciones en el Caso A para la corriente de Gas LP.

En el caso de LPG se observa que los valores son muy cercanos hasta antes de C₄, en C₄ se tiene una alta composición y de C₅ en adelante ya no se obtienen compuestos. Aun a pesar de estas diferencias el LPG cumple con las especificaciones para su comercialización.



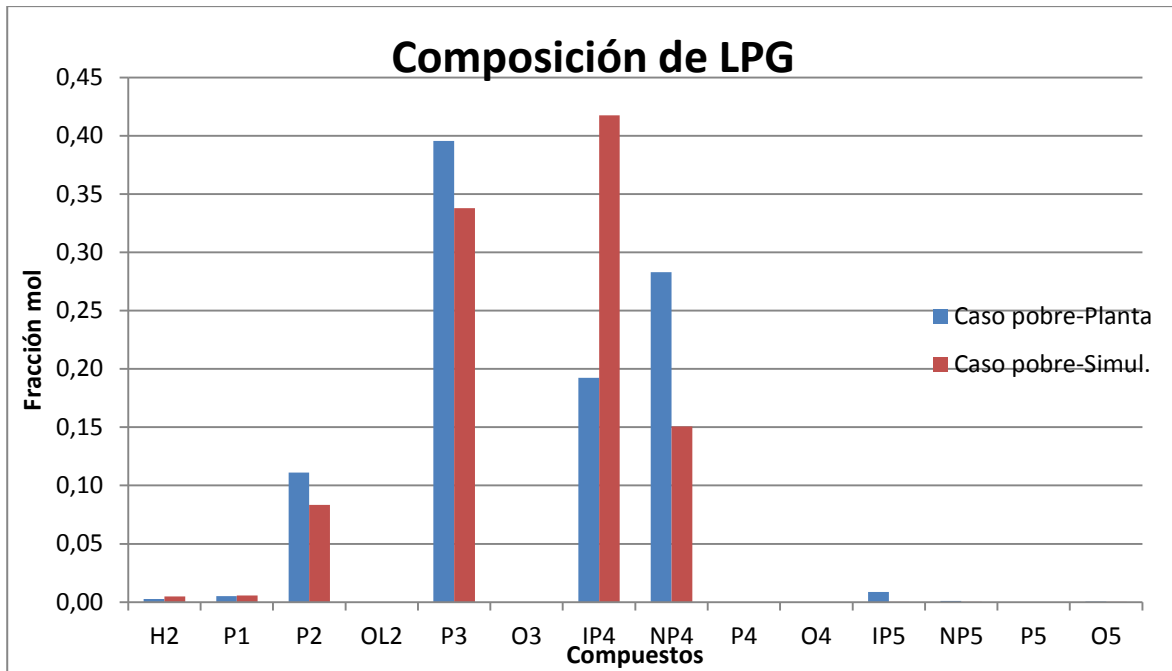
Grafica 5 Composiciones en el Caso A para la corriente de H₂.

En el caso de la corriente H₂ se observa que es la corriente que mejor se ajusta a los datos reales, esto nos dice que el H₂ tiene la pureza necesaria para que una parte se use para otros procesos y la otra parte se recircule a la sección de reacción.



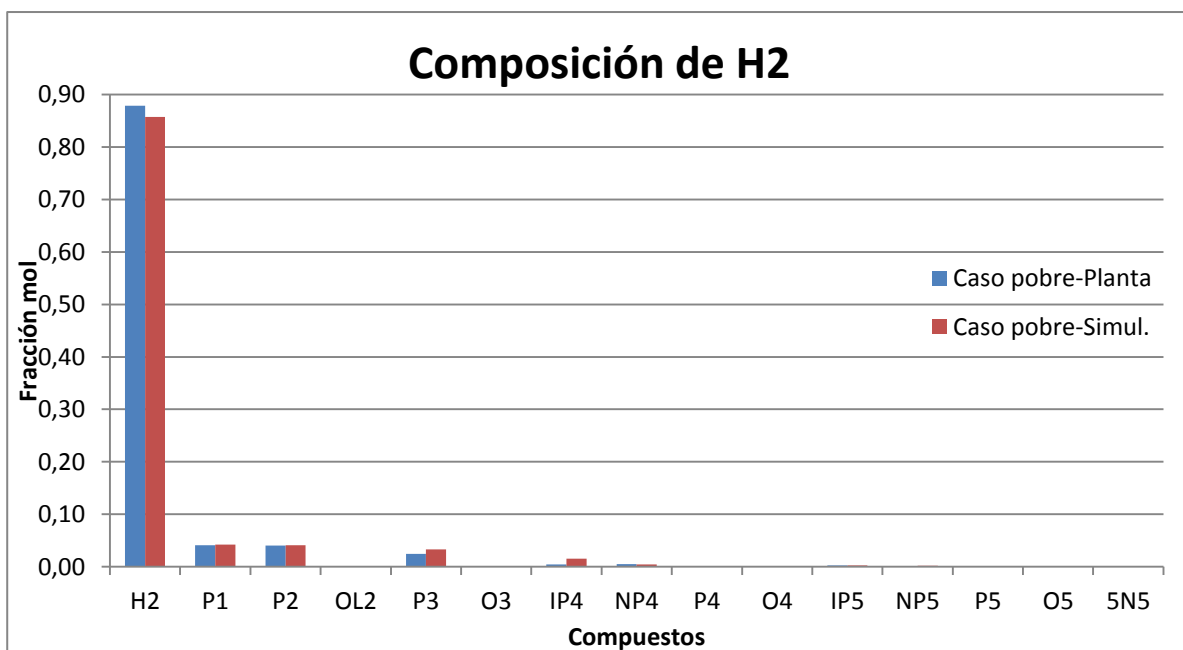
Grafica 6 Composiciones en el Caso pobre de la corriente de Reformado

En la gráfica de la corriente de reformado se observa que los datos en general se ajustan lo suficiente a los datos reales, pero al igual que en el Caso A, el Caso pobre también hay componentes que se están produciendo de más por ejemplo los compuestos C₅ y C₇, mientras que se producen menos de C₆.



Grafica 7 composición en el Caso pobre de la corriente de Gas LP

Para la corriente de LPG también se tiene una gran variación se está obteniendo mucho i-C₄ y se produce menos C₂, C₃ y n-C₄. En general esta corriente de LPG también cumple con las condiciones necesarias para así poder ser comercializado.

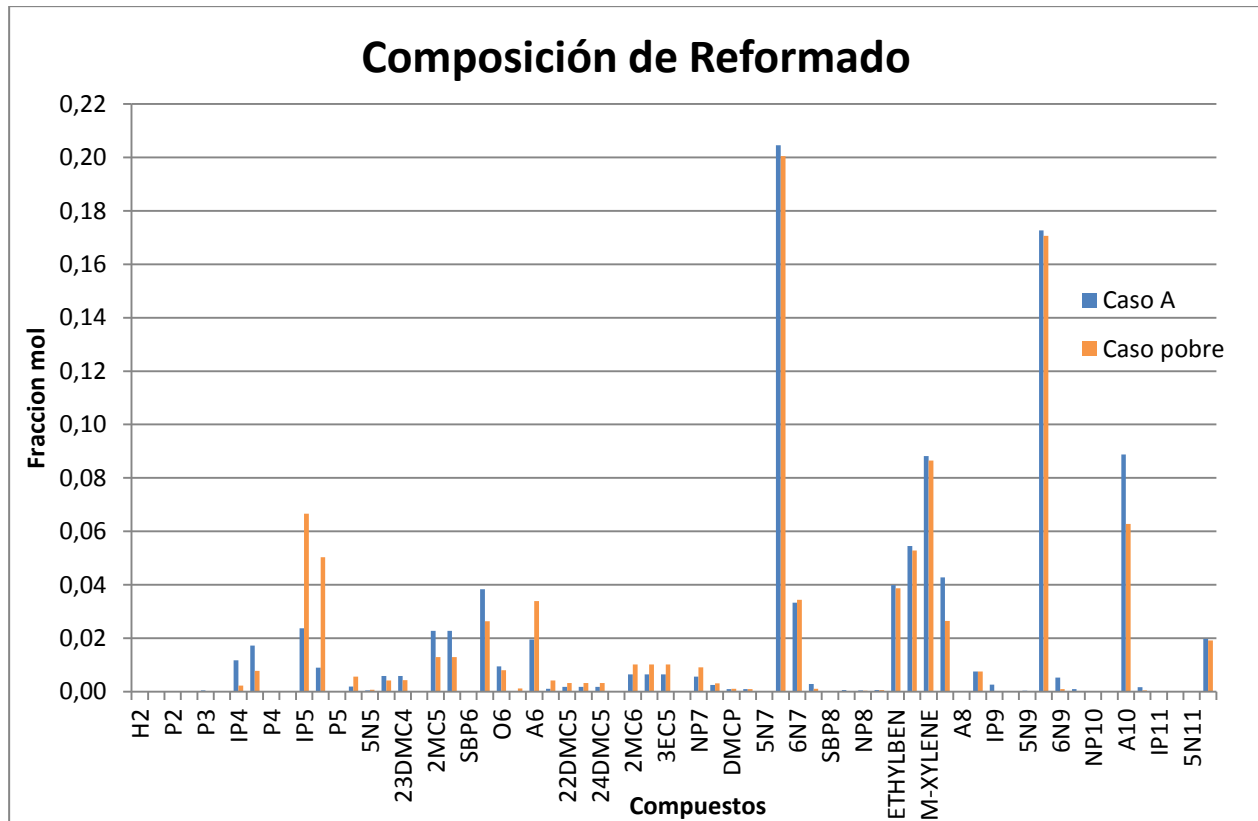


Grafica 8 Composición en el Caso pobre de la corriente de H₂

En este Caso al igual que en Caso pobre, la composición y pureza del H₂ es la requerida como para usarse en el proceso.

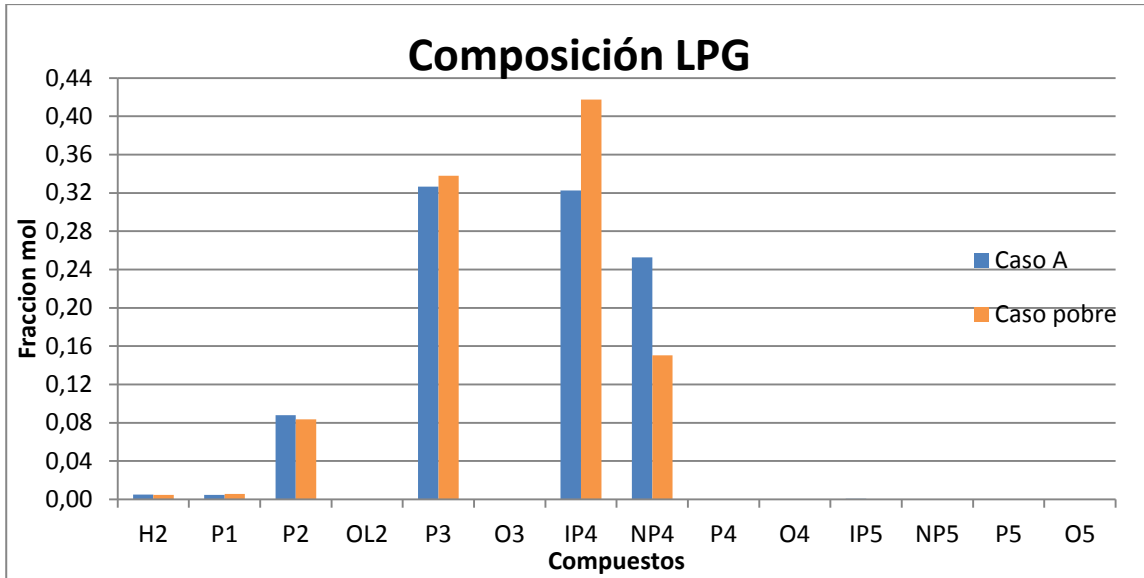
4.4 COMPARACIÓN ENTRE CASOS

Ahora se muestra una serie de graficas haciendo la comparación de la composición entre casos



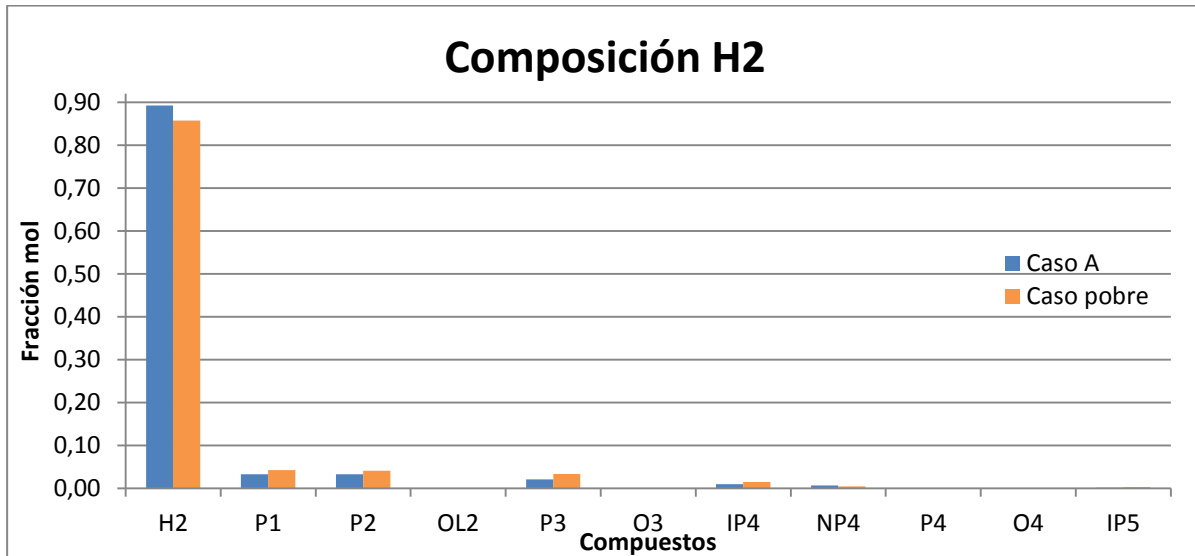
Grafica 9 Composición de la corriente de Reformado para ambos casos

Observamos que el Caso A y el Caso pobre son muy similares a la diferencia significativa entre ambos se encuentra en que el Caso Pobre contiene un alto índice de C₄ y es razonable que se obtenga esa composición ya que el Caso pobre es una nafta ligera alimentada, pero se observa que la reformadora alcanza a convertir la mayor cantidad de compuestos ligeros en pesados, lo que hace a nuestro reformado un buen producto y este se puede utilizar para la formación de la gasolina.



Grafica 10 Composición de la corriente de LPG para ambos casos

Para la corriente de LPG observamos que el caso pobre contiene mucho $i-C_4$ y poco $n-C_4$, aun así estas corrientes cumple con las características establecidas en un principio y por lo tanto el LPG se puede comercializar.



Grafica 11 Composición de la corriente de H_2 para ambos casos

En la composición de la corriente de H_2 , observamos que el hidrogeno sale más puro en el Caso A acercándose al 90 % de pureza, esto también se refleja en la cantidad de hidrocarburo que contiene cada corriente el Caso A tiene menos hidrocarburos que el Caso pobre.

A continuación se muestran los resultados energéticos de los 2 casos.

Tabla 4.7 Calor generado por cada corriente de producto generado

Producto	Caso A (Btu/lb prod.)	Caso Pobre (Btu/lb prod.)
Reformado	-3,461	-3,699
Gas LP	-74,746	-60,998
H ₂	-2,576	-146,044

Se observa que para producir una libra de reformado se gasta más energía en el Caso Pobre que en el Caso A, esto se debe a que el tipo de materia prima que se tiene en el Caso Pobre requiere de mayor procesamiento que en el Caso A, ya que su composiciones son diferentes. Lo mismo ocurre al producir una libra de H₂, en el Caso Pobre se consume demasiada energía para poder obtener la pureza de hidrogeno deseado, la nafta que se introduce produce más impurezas que en el Caso A. Por último el LPG del Caso A requiere de más energía que el Caso Pobre, esto se debe a que se produce más cantidad de LPG en el Caso A que en el Caso Pobre.

Tabla 4.8 Calor requerido para la reformación de la nafta en cada caso

Caso A (MMBtu/h)	Caso Pobre (MMBtu/h)
304	266

Se observa que la cantidad de energía que se requiere para reformar la nafta del Caso A es mayor a la energía necesaria en el Caso Pobre. Esto se debe a que en el Caso A se produce más reformado que en Caso Pobre, por lo tanto es claro que para procesar más materia prima se requerirá de mayor energía.

CAPÍTULO 5:
Conclusiones y
Recomendaciones

5.1 CONCLUSIONES

Se logró realizar la simulación de la unidad reformadora de naftas de la refinería de Tula Hidalgo a través del simulador ASPEN-HYSYS; a pesar de que el simulador tiene la capacidad de modelar el comportamiento completo de una reformadora continua como un solo equipo, se decidió simular solo la sección de reacción de la planta.

Se puede concluir que la planta está funcionando de acuerdo a lo establecido en los parámetros mencionados al inicio y satisface por completo las especificaciones dadas. Esto es, están produciendo cerca de 23,000 barriles/día (BPSD) para obtener un reformado con un RONC de 102, PVR 6 psia y 1% mol de C_4 aproximadamente. Hidrogeno con una pureza de 90% mol como mínimo, un LPG con 1%mol C_5^+ como máximo.

Con el análisis anterior se concluye que es preferible tener una nafta pesada como corriente de alimentación ya que esta cumple mejor a las especificaciones dadas, también se obtiene un mejor rendimiento que con el Caso pobre.

Ya que con el tiempo la calidad de petróleo que se extrae decrece y probablemente en algún momento se nos presentara el caso de tener una nafta ligera como en el Caso Pobre, si esto sucedo podemos tener la seguridad que la planta está capacitada para procesar y reformada esta nafta, no se obtendrán los mismo resultados que con una nafta pesada pero los productos están dentro del rango permitido de las especificaciones dadas.

Finalmente se puede decir que el simulador ASPEN-HYSYS es una herramienta práctica para llevar a cabo la simulación de una unidad CCR o semiregenerativa, que proporciona datos congruentes con el funcionamiento real de la planta. Además de que es una herramienta fácil y amigable de usar, nos ofrece la posibilidad de modelar una refinería completa, esto no podría suceder con otro simulador como Aspen Plus, ya que no cuenta con todas las herramientas necesarias y eso dificulta su uso.

5.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda modificar alguna de las variables de proceso, ya sea presión o temperatura de los tanques de recontacto para satisfacer mejor las condiciones de flujo que se requiere producir al día. Otra opción sería mover las condiciones de operación de la torre desbutanizadora, esto haría que se produzca menos Gas LP y más reformado.

También se recomienda variar la deposición de catalizador o la velocidad de deposición para mejorar la composición de reformado, esto hará que disminuyan los compuestos no deseados, así mismo se obtendría una corriente de H_2 más pura. Otra opción es disminuir la temperatura del reactor esto hará que se deposite menos coque en el catalizador y tendrá un mejor funcionamiento.

La otra alternativa que se tiene, es conocer más a fondo el funcionamiento de la red de reacciones con las que opera el simulador y así mover específicamente la variable que está fuera de rango, pero eso no se hizo en este caso ya que se debe tener buen conocimiento de las abreviaciones y parámetros con los que funciona el simulador, pero esto está fuera del alcance de este proyecto.

Como alternativa para mejorar la composición de la nafta del Caso Pobre se podría hacer un tratamiento previo para así obtener una nafta más pesada o cambiar las condiciones de operación del reactor para que la nafta que se procesa dentro cumpla y se acerque lo más posible a las especificaciones dadas.

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

También para tener un análisis completo de la planta de la cual se realizó la simulación podríamos introducir precios, costos y realizar un proceso de optimización en las variables más importantes que intervienen en el mismo como temperatura, relación H_2/HC , así como la distribución de los catalizadores en cada uno de los reactores.

CAPÍTULO 6:
Bibliografía y Anexos

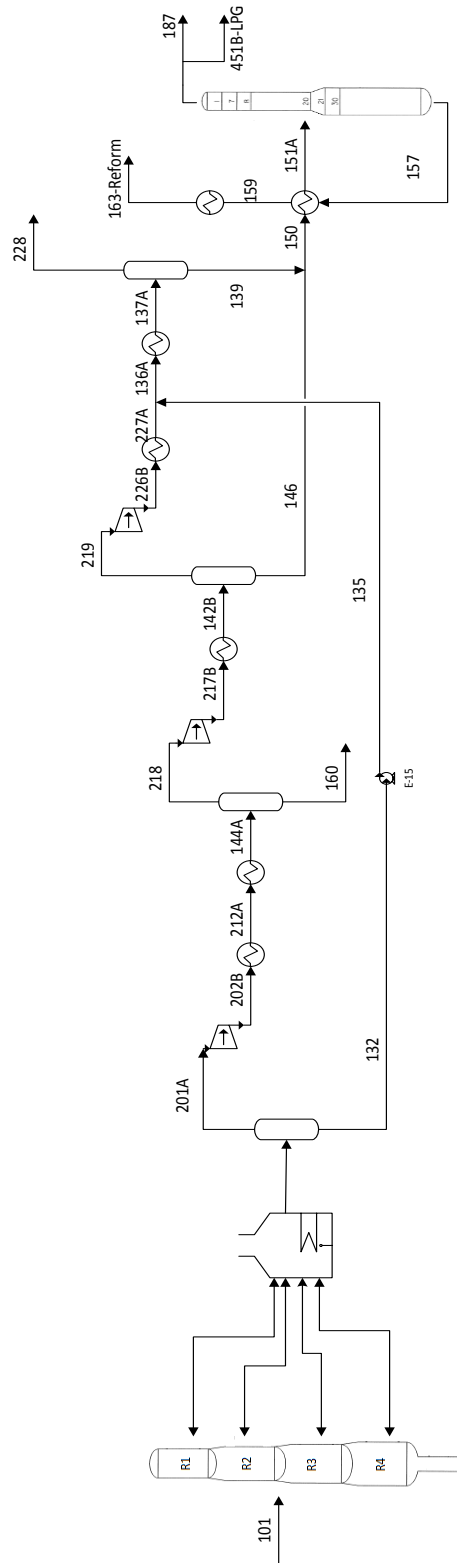
BIBLIOGRAFÍA

1. Metro, Steve. “*Ideas for Rent: The first fixed bed reforming unit history*” [en línea]. [Fecha de consulta: 13 enero 2015]. Disponible en: <http://www.uop.com/ideas-rent-fixed-bed-reforming-unit-history/?cid=953>
2. Alias Marín, Alberto. “*Análisis y Simulación de la Unidad Reformadora de Naftas CCR de la Refinería de Minatitlán, Ver.*” Tesis mención Ingeniero Químico, 2009.
3. Montesdeoca Espín, Diego Eduardo. “*Simulación de la unidad de Reformado Catalítico de la Refinería Estatal Esmeraldas*”. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
4. G.N. Maslyanskii, B.B. Zharkov, A. P. Fedorov, T.M. Klimenko, P.N. Shapiro and R.F. Pannikova. “*Catalytic Reforming of Naphtha Cuts over Polymetallic Catalysts. Chemistry and Technology of Fuels and Oils*”. Vol. 13, Number 1/ Enero de 1977.
5. Barroso Castillo, José. “*¿Qué es octanaje?*” [en línea]. [Fecha de consulta: 27 abril 2015]. Disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/que.htm>
6. “*Magna o Premium, la deferencia no solo radica en el precio*” [en línea]. [Fecha de consulta: 27 abril 2015]. Disponible en: http://www.profeco.gob.mx/encuesta/brujula/bruj_2006/pdf06/2006-03-27%20Magna%20o%20Premium%20la%20diferencia%20no%20s%C3%B3lo%20radica%20en%20el%20precio.pdf
7. Pastrana, Eduardo. “*Tipos de gasolinas*” [en línea]. [Fecha de consulta: 27 abril 2015]. Disponible en : <http://autobild.com.mx/tipos-de-gasolina/>

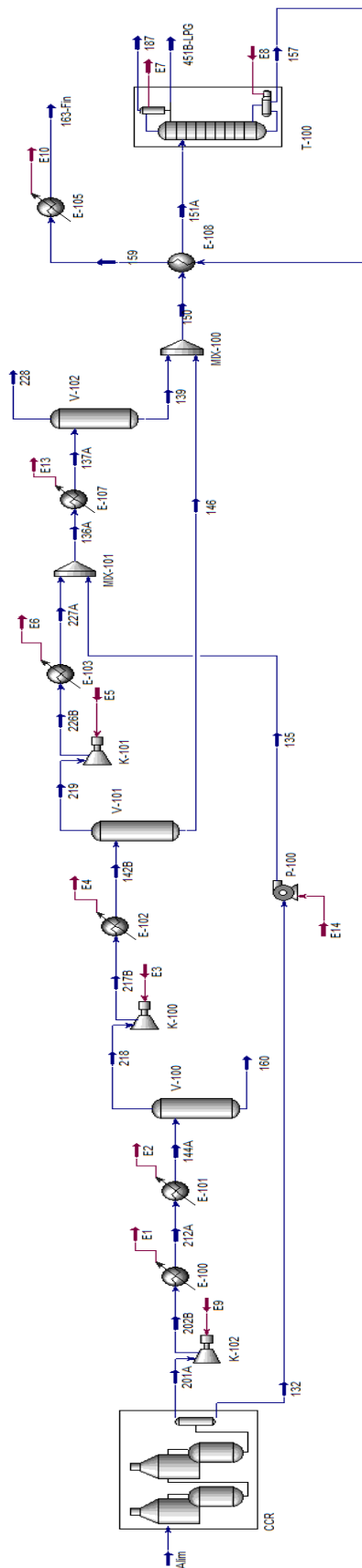
8. "El Petróleo: Historia del Petróleo" [en línea]. [Fecha de consulta: 30 abril 2015]. Disponible en : <http://trabajoquimica-petroleo.blogspot.mx/2011/07/historia-del-petroleo.html>
9. Fahim, M.A.; Al-Sahhaf, T.A.; Elkilani, A.S. "*Fundamentals of Petroleum Refining*", 1^{ra} Ed. (UK, 2010. Elsevier).
10. Garry, James H. y E., Handwerk Gleen. 2011. "*Petroleum Refining Technology and Economics*". 4^{ta} Ed. (New York, 2001. Marcel Dekker, Inc.).
11. *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005*.
12. Morales Romero, Osvaldo. "*Análisis y Simulación de la Nueva Planta CCR de la Refinería Ing. Antonio M. Amor, Salamanca.*" Tesis mención Ingeniero Químico, 2014.
13. Mazzieri, V.A., Grau, J.M., Vera, C.R., Yori, J.C., Perea, J.M. y Pieck, C.L. "*Catalizadores de reformado de naftas de pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración*". n.d. Santa Fe, Argentina.
14. Ancheyta, Jorge. "*Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*". 1^{ra} ed. (John Wiley & Sons, Inc. 2011).
15. AspenTech. Aspen Plus Reformer V7.3 User's Guide.
16. Antos, George J. y Aitani, Abdullah M. 2004. *Catalytic Naphta reforming*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.
17. Manual de operación. Regeneración Continua de Catalizador (CCR) de la Unidad Reformadora de Naftas, PEMEX, 2008.

Anexo I: Diagrama de proceso simplificado

	101	201A	132	202B	212A	144A	218	160	217B	142B	219	146	226B	227A	135	136A	137A	228	139	150	151A	187	451B	157	159	162
Caso A	38	40	40	100	57	40	40	40	123	60	60	60	177	60	41,7	57	40	40	40	36	188	38	38	242	75	38
	4	3	2	6	6	5	5	5	17	17	17	17	40	40	40	40	40	40	17	16	14	14	17	15	14	13
	146872	76202	12060	15390	33126	33126	31918	1208	35400	35400	34819	581	33030	33030	12060	15390	15390	16906	137064	14122	14122	5256	6018	129558	129558	129558
Caso Pobre	38	40	40	97	57	40	40	40	118	60	60	60	123	60	42	59	40	40	36	175	38	38	232	75	38	
	4	3	2	6	6	5	5	5	17	17	17	17	40	40	40	40	40	40	17	16	14	14	17	15	14	13
	145132	92037	115241	92037	38236	38236	36879	1357	40894	40894	40152	742	37986	37986	115241	153227	153227	3192	134731	138851	138851	6202	7642	126007	126007	126007



Anexo II: Diagrama de la simulación de la reformadora



Anexo III: Diagrama de flujo simplificado de la Sección de Regeneración Continua [17]

