



UNIVERSIDAD DE MATANZAS "CAMILO CIENFUEGOS"
FACULTAD DE INGENIERIAS QUÍMICA-MECÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

*Optimización de la operación del reformador catalítico de nafta
instalado en la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos.*

**Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías
de refinación de petróleo.**

Autor: Ing. Naudis García Navarro

Tutor: Dr. Luis Ernesto Arteaga Pérez.

Matanzas

2013

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo, Naudis García Navarro, me declaro como único autor del presente trabajo y autorizo a la Universidad de Matanzas y al Centro Politécnico del Petróleo a hacer el uso que estime pertinente con la información que aparece en el mismo siempre y cuando se respete nuestra autoría.

Nombre y Apellidos. Firma

RESUMEN

El presente trabajo se realiza en la refinería de petróleo “Camilo Cienfuegos”, específicamente en la planta de reformación catalítica de nafta, (sección 200), con el fin de obtener valores para las variables de operación presión, temperatura, flujo de inyectos y flujo de gas de reciclaje del proceso de obtención de nafta reformada, mediante simulación y posterior optimización, que garanticen un número de octano de 90.5 en el producto final. Para ello se lleva a cabo una búsqueda bibliográfica acerca del proceso de reformación catalítica, las propiedades del reformado, características de los reactores catalíticos y los tipos de catalizadores utilizados.

A partir de las ecuaciones físico químicas que rigen el proceso de reformación catalítica de nafta y las características de los reactores utilizados, se construye un modelo matemático capaz de reproducir la operación de la unidad de reformación.

Utilizando una amplia gama de datos experimentales se obtienen correlaciones empíricas del proceso caso de estudio mediante el *software* STATGRAPHICS Plus que brindan una caracterización detallada de la operación específica y son utilizadas en el modelo matemático implementado para la simulación.

La simulación se realiza para la etapa de reformación utilizando el software profesional PSI. Se realizan seis casos de estudio a partir de datos experimentales y se comparan los resultados de los parámetros rendimiento de reformado, rendimiento de aromáticos y número de octano con los obtenidos en el proceso real observándose desviaciones menores que 5%. Adicionalmente se observa el comportamiento adecuado de las variables operacionales concentración de aromáticos, naftenos, parafinas, gases e hidrógeno, además de la temperatura y la presión según lo descrito en la bibliografía consultada y lo observado en el proceso real.

Se lleva a cabo la optimización de la operación de la unidad de reformación obteniéndose un número de octano de 90.5 en el producto final con un ahorro de \$ 95983,18 para un mes de operación.

SUMMARY

This work is done in oil refinery "Camilo Cienfuegos", specifically in catalytic reforming plant (section 200) to obtain values for the variables operating pressure, temperature, flow and gas flow injected recycle the process of obtaining reformed naphtha, subsequent simulation and optimization to ensure an octane number of 90.5 in the final product. This is performed a literature search on the catalytic reforming process, the properties of the reformed catalytic reactors characteristics and types of catalysts used.

From the physical equations governing chemical catalytic reforming process of naphtha and characteristics of the reactors used, it builds a mathematical model capable of reproducing operation of the reforming unit.

Using a wide range of experimental data obtained empirical correlations of the case study process by STATGRAPHICS Plus software that provide a detailed characterization of the specific operation and are used in the mathematical model for simulation implemented.

The simulation is performed for the reforming step using professional software PSI. Are performed six case studies from experimental data and compared the results of performance parameters renovated aromatic yield and octane number with those obtained in the actual process observed deviations below 5%. Additionally suitable behavior is observed operational variable concentration of aromatics, naphthenes, paraffins, hydrogen and gases, in addition to temperature and pressure as described in the literature and noted in the actual process.

It carries out optimization of the operation of the reforming unit to obtain an octane number 90.5 in the final product with a savings of \$ 95,983.18 for one month of operation.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: Análisis bibliográfico	4
1.1 Proceso de refinación del petróleo	4
1.1.1 Destilación atmosférica y al vacío	4
1.1.2 Principales productos del petróleo.....	5
1.2 Generalidades de la nafta.....	6
1.2.1 Componentes de la gasolina.....	6
1.2.2 Características de la gasolina.....	7
1.2.3 Índice de octano.....	7
1.2.4 Composición química.....	8
1.3 Reformación catalítica.....	8
1.3.1 Proceso de reformación catalítica	9
1.3.2 Química del proceso de reformación catalítica.....	10
1.3.2.1 Deshidrogenación.....	10
1.3.2.2 Isomerización.....	10
1.3.2.3 Craqueo con hidrógeno (<i>Hydrocracking</i>).....	11
1.3.2.4 Hidrogenólisis.....	11
1.3.2.5 Alquilación.....	11
1.3.2.6 Transalquilación.....	12
1.3.2.7 Coquificación.....	12
1.3.3 Termodinámica de las Reacciones de Reformación.....	13
1.4 Catalizadores.....	14
1.4.1 Características y tipos de catalizadores.....	14
1.4.2 Actividad, selectividad y estabilidad	16
1.4.3 Propiedades del reformado	16
1.4.4 Caracterización de la alimentación al reformador.....	17
1.4.5 Operación del Proceso.....	18
1.5 Procesos de reformación catalítica.....	20
1.6 Tipos de Reactores.....	23
1.6.1 Reactor radial.....	23
1.6.2 Reactor Cilíndrico Axial.....	23
1.6.3 Reactor esférico axial.....	23
1.7 Simulación de procesos.....	24
1.8 Optimización de procesos de reformación.....	24
1.8.1 Modelos de reformadores de nafta.....	24

1.8.2	Optimización de un reformador catalítico de nafta.....	25
1.9	Métodos de optimización.....	26
1.9.1	<i>Patern search</i> (Búsqueda de patrones).....	26
1.9.2	Método SIMPLEX.....	28
1.9.3	Método del gradiente conjugado.....	29
1.9. 3.1	Descripción del método.....	30
1.9.3.2	Método de gradiente conjugado como un método exacto.....	30
CAPÍTULO 2: Metodología de investigación.....		32
2.1	Descripción del proceso de reformación catalítica de nafta.....	32
2.2	Análisis de variabilidad operacional del proceso mediante el Índice de	33
2.3	Construcción del modelo matemático	35
2.3.1	Ecuación de velocidad de reacción.....	35
2.3.2	Grupos cinéticos.....	36
2.3.3	Modelo dinámico.....	37
2.3.4	Condiciones de frontera para el elemento de volumen del reactor	39
2.4	Modelo del reactor reformador.....	39
2.4.1	Balace de masa de cada componente.....	39
2.4.2	Ecuación de energía.....	41
2.4.3	Discretización de las fracciones molares de los componentes de la	42
2.4.4	Estimación de parámetros cinéticos.....	43
2.5	Obtención de correlaciones empíricas entre parámetros y variables del	
2.6	Modelación del proceso de reformación catalítica mediante la utilización del	
2.6.1	Ajuste del parámetro Ac utilizado en el modelo del proceso.....	47
2.7	Optimización del proceso caso de estudio.....	56
2.8	Análisis económico.....	48
CAPÍTULO 3: Análisis de resultados.....		50
3.1	Resultados del cálculo del índice de capacidad para el proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos..	50
3.2	Resultados de la determinación de correlaciones empíricas para el proceso caso de estudio.....	51
3.2.1	Selección de las correlaciones empíricas a utilizar en la elaboración del modelo matemático para la simulación del proceso caso de estudio.....	53
3.3	Resultados de la simulación del proceso de reformación catalítica de nafta...	57
3.3.1	Resultados del ajuste del parámetro Ac utilizado en el modelo del caso de estudio.....	57

3.3.2	Resultados de la validación del modelo obtenido para la simulación del caso de estudio.....	58
3.3.3	Resultados del análisis de sensibilidad.....	62
3.3.3.1	Comportamiento de la concentración de hidrógeno.....	67
3.3.3.2	Comportamiento de la temperatura.....	67
3.3.3.3	Comportamiento de la presión.....	68
3.3.3.4	Comportamiento de cada pseudocomponente.....	69
3.3.4	Análisis de la eficiencia catalítica.....	71
3.4	Resultados de la determinación del óptimo operacional.....	72
3.5	Resultados del análisis económico.....	73
3.6	Conclusiones parciales.....	77
	CONCLUSIONES.....	78
	RECOMENDACIONES.....	79
	BIBLIOGRAFIA.....	80
	ANEXOS.....	

INTRODUCCIÓN

El proceso de reformación catalítica es uno de los más importantes para la mayoría de las refinerías modernas. Su objetivo es mejorar las naftas de bajo octanaje obtenidas de la destilación primaria del petróleo crudo y así obtener compuestos de mayor octanaje mediante la promoción catalítica de grupos específicos de reacciones químicas.

Las naftas procedentes de destilación atmosférica del petróleo crudo constituye la principal carga, aunque las naftas de desintegración catalítica y térmica, las gasolinas naturales y algunos refinados parafínicos pueden también constituir la alimentación. Las naftas o gasolinas que se derivan de las diferentes fuentes de crudo varían considerablemente en cuanto a su factibilidad para ser reformadas. Esta factibilidad está determinada principalmente por la concentración de los diferentes tipos de hidrocarburos presentes en la alimentación, tales como parafinas, naftenos y aromáticos.

Algo muy importante, es que desde el punto de vista del número de octano de la gasolina, es necesario retener los aromáticos presentes en la carga, sino también preservar los que se forman durante el proceso. Así la estabilidad de los hidrocarburos aromáticos es algo conveniente de tener, ya que el problema de la obtención es mayor al de preservar los que se encuentran en la alimentación.

Además de su importancia industrial, la reformación catalítica es un proceso donde la investigación en la ingeniería química ha encontrado diferentes aplicaciones, todas enfocadas hacia la producción de gasolinas que cumplan con los requerimientos en cuanto a la emisión de contaminantes a la atmósfera, principalmente benceno, aromáticos y plomo y la producción de aromáticos básicos para la industria petroquímica como benceno tolueno y xilenos.

A la fecha existen diferentes modelos cinéticos que describen el sistema de reacción del proceso de reformación catalítica (Krane, H, G, 1960, Smith, J, M, 1959, Ramage, M, P, 1980, Marin, G, B, 1982), los cuales proponen coeficientes cinéticos obtenidos a partir de diferentes tipos de cargas y catalizadores, así como diferentes condiciones de operación.

El uso de modelos matemáticos de simulación es de gran utilidad para estudiar el efecto de las variables de proceso y tipo de carga, optimizar condiciones de operación, diseño de nuevas unidades y como consecuencia incrementar la eficiencia del mismo.

Introducción.

Problema científico

Existe variación en los parámetros de operación que provoca inestabilidad en la propiedad número de octano de la gasolina que se obtiene a partir del proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.

Hipótesis

Es posible minimizar la inestabilidad en los valores de la propiedad número de octano de la gasolina que se obtiene a partir del proceso de reformación catalítica de nafta de la refinería Camilo Cienfuegos determinado parámetros de operación adecuados mediante modelación y optimización.

Objetivo general

Obtener valores óptimos para los parámetros de operación que rigen el proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos que garanticen un número de octano de 90.5 en el producto final.

Objetivos específicos

1. Realizar un estudio bibliográfico del proceso de reformación catalítica de nafta definiendo las variables de proceso y sus características específicas.
2. Realizar un estudio bibliográfico acerca de los antecedentes de la optimización de procesos de reformación catalítica.
3. Realizar un diagnóstico operacional del proceso de reformación catalítica de nafta.
4. Determinar correlaciones empíricas entre parámetros y variables del proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.
5. Construir y resolver el modelo de simulación del proceso de reformación catalítica de nafta.
6. Validar el modelo de simulación del proceso de reformación catalítica de nafta.
7. Realizar un análisis de sensibilidad del modelo de simulación del proceso de reformación catalítica de nafta.
8. Determinar el criterio de optimización y especificar la función objetivo.
9. Aplicar un método de optimización adecuado para resolver el problema formulado.

Análisis Bibliográfico.

En este capítulo se hace referencia al proceso de refinación de petróleo, se brinda información detallada acerca de las características generales de la nafta, gasolina y el proceso de reformación catalítica. Por otra parte se brindan nociones sobre el software de simulación PSI y métodos de optimización de procesos de refinación de petróleo.

1.1. Proceso de refinación del petróleo.

El petróleo crudo no es directamente utilizable, salvo a veces como combustible. Para obtener sus derivados es necesario refinarlo, de donde resultan, por centenares, los productos acabados y las materias químicas más diversas. El petróleo crudo es una mezcla de diversas sustancias, las cuales tienen diferentes puntos de ebullición. Su separación se logra mediante el proceso llamado "destilación fraccionada". Esta función está destinada a las "refinerías", factorías de transformación y sector clave por definición de la industria petrolífera, bisagra que articula la actividad primaria y extractiva con la actividad terciaria. El refinado se reviste de tres operaciones:

- Separación de los productos petrolíferos unos de otros, y sobre la destilación del crudo (topping).
- Depuración de los productos petrolíferos unos de otros, sobre todo su desulfuración.
- Síntesis de hidrocarburos nobles mediante combinaciones nuevas de átomos de carbono y de hidrógeno, deshidrogenación, isomerización o ciclado, obtenidos bajo el efecto conjugado de la temperatura, la presión y catalizadores apropiados.

Una refinería comprende una central termoeléctrica, un parque de reservas para almacenamiento, bombas para expedición por tubería, un apeadero para vagones-cisterna, una estación para vehículos de carretera para la carga de camiones cisterna. Es, pues, una fábrica compleja que funciona 24 horas diarias con equipos de técnicos que controlan por turno cada parámetro de operación.

En la industria de transformación del petróleo, la destilación es un proceso fundamental, pues permite hacer una separación de gamas de hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. (Cerutti, 1979).

1.1.1. Destilación atmosférica y al vacío.

El petróleo se calienta en equipos especiales y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferencia de volatilidad de los componentes, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, gas licuado de petróleo (*LPG*), nafta, queroseno (*kerosene*), gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

En una segunda columna de destilación que opera a condiciones de vacío, se logra la vaporización adicional de un producto que se denomina gasóleo de vacío, y se utiliza como materia prima en otros procesos que forman parte de las refinerías para lograr la conversión de este producto pesado en otros ligeros de mayor valor. En este proceso, el petróleo se separa en fracciones que después de procesamientos adicionales, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado. (El petróleo y su proceso de refinación, www.Monografias.com).

1.1.2. Principales productos del petróleo.

Gasolina ligera: Destilada a partir del petróleo crudo, debe separarse del butano y del propano, y luego neutralizar los compuestos sulfurados malolientes y corrosivos con ayuda de un catalizador y de un reactivo adecuado.

Gasolina pesada: Debe ser reformada para hacerla apta como combustible en motores de explosión. Esta operación se efectúa en presencia de un catalizador de platino a 500°C y a una presión de 35 Kg/cm². El proceso se llama reformación catalítica y convierte a los alcanos y los cicloalcanos procedentes de la destilación del petróleo en hidrocarburos aromáticos, contribuyendo a proveer materias primas para la síntesis en gran escala de otra amplia gama de compuestos.

Gasolina de aviación: Se obtiene por síntesis a partir de hidrocarburos gaseosos. Esta operación, conocida con el nombre de alquilación, utiliza el ácido fluorhídrico como catalizador.

Queroseno: Durante muchos años fue el único producto obtenido por destilación del petróleo. Los querosenos no tratados contienen hidrocarburos aromáticos que los hacen fuliginosos y deben ser sometidos a un refino especial con ácido sulfúrico, anhídrido sulfuroso o cualquier procedimiento de desaromatización.

Gasóleo: Es el carburante propio para motores diesel rápidos. Debe ser desulfurado por hidrogenación catalítica. Puede ser sometido a una operación de cracking a 500°C en presencia de un catalizador de cobalto/molibdeno, proceso del que se obtienen en gasolinas de excelente calidad.

Fuel-oil industrial: Son los residuos pesados de la destilación.

Aceites, parafinas y betunes: Proviene de una destilación al vacío del residuo de la primera destilación y del desasfaltado de este residuo al vacío. Estas materias deben ser tratadas con la ayuda de un disolvente (fenol o furfurool), para extraer de ellas los

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

compuestos inestables y aromáticos, desparafinados luego por filtración a -20°C por arcillas absorbentes.

Algunas refinerías amplían incluso la separación de los productos brutos hasta la obtención del llamado coque, empleado en la fabricación de elastómeros, colorantes y electrodos.

El contenido de metales, nitrógeno y azufre en el petróleo debe controlarse para obtener los productos con las especificaciones anteriormente mencionadas por lo que, además de la destilación atmosférica y al vacío, los procesos de refinación más importantes son los siguientes:

1. Hidrotratamiento.
2. Reformación de Nafta.
3. Isomerización.
4. Desintegración catalítica fluida.
5. Producción de Éteres.
6. Alquilación.

Las corrientes para la producción de estos componentes se extraen por su diferencia de punto de ebullición. El caso objeto de estudio está centrado en la fracción $70-180^{\circ}\text{C}$ obtenida por destilación directa, hidrofinada y enviada al proceso de reformación catalítica. (Jones, 2006).

1.2 Generalidades de la nafta.

El rango completo de la Nafta es la fracción de crudo ebulviendo entre 30°C y 200°C donde los constituyentes típicamente son de un 15 a 30 % masa de crudo. Esto incluye a hidrocarburos que van desde C_5 a C_{12} , algunos sulfuros y unas pequeñas cantidades de nitrógeno. Sin embargo la Nafta también se produce durante el procesamiento de las partes más pesadas del crudo (Craqueo Catalítico de Nafta, craqueo térmico de nafta, a partir del hidrotratamiento de coque). Al contrario de las corrientes directas, estas Naftas también contienen hidrocarburos olefínicos. La Nafta ligera tiene un rango de ebullición de 30°C a 90°C , contiene hidrocarburos C_5 y C_6 ; la nafta pesada está comprendida en el rango de 90°C a 200°C . El término “Nafta Media” a veces se utiliza para la fracción que ebulle por debajo de 150°C e incluye principalmente carbonos $\text{C}_7 - \text{C}_9$. (George J. and Abdullah M., 2004)

1.2.1 Componentes de la gasolina.

La gasolina se obtiene a partir de la nafta de destilación directa, que es la fracción líquida más ligera del petróleo (exceptuando los gases). La nafta también se obtiene a partir de la conversión de fracciones pesadas del petróleo (gasoil de vacío) en unidades de proceso denominadas FCC (craqueo catalítico fluidizado) o hidrocráquer. Es una mezcla de cientos de hidrocarburos

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

individuales desde C4 (butanos y butenos) hasta C11 como, por ejemplo, el metilnaftaleno. (Mcketta, 1992).

1.2.2 Características de la gasolina.

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos derivada del petróleo que se utiliza como combustible en motores de combustión interna con encendido a chispa. Tiene una densidad aproximada de 720 g/L. Un litro de gasolina tiene una energía de 34,78 mega Joule, aproximadamente un 10 % menos que el gasoil, que posee una energía de 38,65 mega julios por litro de carburante. Sin embargo, en términos de masa, la gasolina tiene una energía de 48,31 MJ/Kg frente a los 45,47 MJ/Kg del gasóleo. (www.clico.com.ar/gasolinaonafta664_225171.html)

La especificación más característica es el índice de octano (MON, (*motor octane number*), RON (*research octane number*) o el promedio de los anteriores llamado PON (*pump octane number*), que indica la resistencia que presenta el combustible a la [detonación](#) por efecto de la presión.

Hoy en día en una gasolinera encontramos varios tipos de gasolina dependiendo de su locación: Regular, Especial, Super, Euro Super sin plomo y Super Plus sin plomo. La gasolina se usa en motores de combustión interna de baja, mediana y alta compresión. (Fong, 2005).

1.2.3. Índice de octano.

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. El número de octano requerido depende directamente de la relación de compresión del motor. Con el nivel de octanaje adecuado se evita la detonación y se logra un solo foco de llama dado para el encendido en el momento preciso, con lo cual se logra una combustión pareja y efectiva.

El exceso de octanaje por sobre lo requerido por un motor no agrega mayores beneficios ni en términos de potencia, ni de rendimiento. Sino tan solo un costo adicional innecesario en dinero para los consumidores y puede generar una mayor contaminación al medio ambiente.

En la actualidad se pueden hacer mezclas de gasolinas con índices de octano mayores que el del iso-octano puro, o sea hasta de 110. Esto se logra agregando a la mezcla de gasolina compuestos llamados antidetonantes. En el mundo, a partir de la década del 20, a la gasolina se le adicionan estos compuestos antidetonantes a base de plomo (Pb) y manganeso (Mn), debido a mayores requerimientos de los motores de explosión, derivados del aumento de compresión para mejorar su rendimiento. (www.gratiszona.com/motor/tipos_gasolina.htm)

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

1.2.4. Composición química

Normalmente se considera nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 28 y 177 °C (umbral que varía en función de las necesidades comerciales de la refinería). A su vez, este subproducto se subdivide en nafta ligera (hasta unos 100 °C) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con número de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante reformado catalítica, proceso químico por el cual se obtiene también hidrógeno, a la vez que se aumenta el octanaje.

Además de la nafta reformada y la nafta ligera, otros componentes que se usan en la formulación de una gasolina comercial son la nafta de FCC, la nafta ligera isomerizada, la gasolina de pirólisis desbencenizada, butano, butenos, MTBE, ETBE, alquilato y etanol. Las fórmulas de cada refinería suelen ser distintas (incluso perteneciendo a las mismas compañías), en función de las unidades de proceso de que dispongan y según sea verano o invierno.

La nafta que se obtiene por el proceso llamado *fluid catalytic cracking* FCC (a veces denominada gasolina de FCC) de gasoil pesado, si no está refinada puede tener hasta 1000 ppm de azufre. Tiene alrededor de un 40 % de aromáticos y 20 % de olefinas. Sus números de octano (MON/RON) están en torno a 80/93.

La nafta ligera isomerizada (isomerato) se obtiene a partir de la nafta ligera de destilación directa, mediante un proceso que usa catalizadores sólidos en base platino/aluminio o zeolíticos. Es un componente libre de azufre, benceno, aromáticos y olefinas, con número de octano (MON/RON) en torno a 87/89.

La gasolina de pirólisis desbencenizada se obtiene como subproducto de la fabricación de etileno a partir de nafta ligera. Está compuesta aproximadamente por un 50 % de aromáticos (tolueno y xilenos) y un 50 % de olefinas (isobuteno, hexenos). Tiene en torno a 200 ppm de azufre. El benceno que contiene en origen suele ser purificado y vendido como materia prima petroquímica. Sus números de octano (MON/RON) están en torno a 85/105.

Tampoco tiene azufre, benceno, aromáticos ni olefinas. Su número de octano (MON/RON) está en torno a 94/95. (www.clico.com.ar/gasolinaonafta664_225171.html).

1.3. Reformación catalítica.

El reformado catalítico de la nafta pesada es un proceso clave en la producción de la gasolina. Los componentes principales de naftas son las parafinas, naftenos y los aromáticos., donde la cantidad relativa de cada uno de estos dependen del origen del petróleo crudo. El contenido aromático de la alimentación del reformado está por debajo del 20 % de los hidrocarburos totales, mientras que las parafinas y los naftenos varían entre el 10 y el 70 % dependiendo en el origen del petróleo crudo.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

El objetivo del reformando catalítico es transformar, en lo posible, hidrocarburos con octano bajo a hidrocarburos con alto índice de octano. Las reacciones químicas que llevan a estos cambios son favorecidas por un catalizador bajo condiciones de operación bien definidas. Se utilizan altas temperaturas (480-530 °C), presiones moderadas (10-25 bar) y catalizadores sólidos de platino y otros metales nobles soportados sobre alúmina (Parkash, 2003).

1.3.1. Proceso de reformación catalítica

Es un proceso mediante el cual se deshidrogenan alifáticos (alcanos) tanto de cadena abierta como cíclicos para obtener aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos (BTX), empleando catalizadores de platino -renio -alúmina. Es de gran importancia para elevar el octanaje en las gasolinas sin aditivos antidetonantes.

En la reformación catalítica el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Por ejemplo, el ciclohexano se transforma en benceno. No obstante, el proceso es algo más complicado. Es posible convertir ciclohexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como el n-heptano se convierten en tolueno y también los ciclopentanos sustituidos pueden experimentar una expansión en el anillo y convertirse en aromáticos. Cuando se emplean naftas pesadas como carga, se forman metilnaftalenos. Al igual que la desintegración catalítica, la reformación catalítica es una reacción a través de iones carbonio, sin embargo, se ven favorecidas las reacciones de producción de aromáticos. En la figura 1.1 se muestran los principales tipos de cadenas que intervienen en el proceso de reformación catalítica.

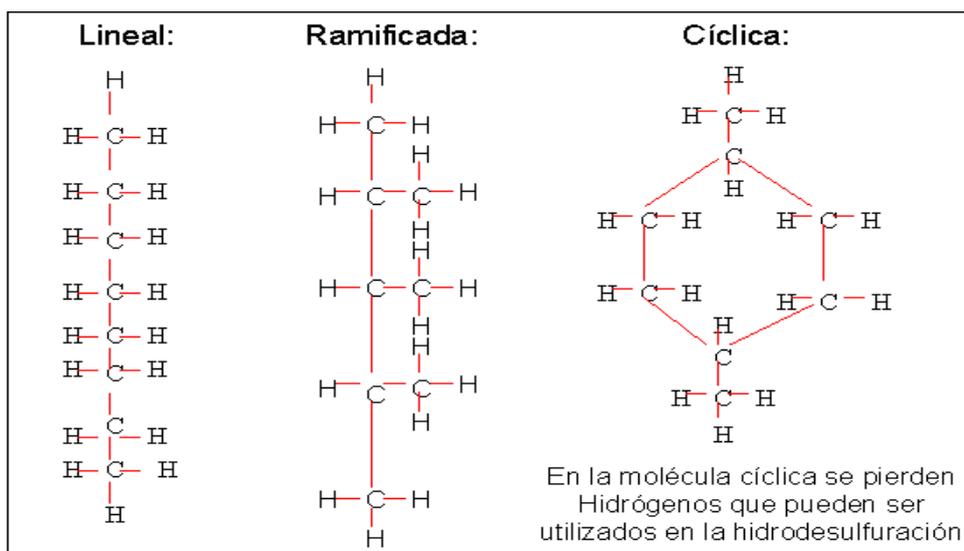


Figura 1.1 Cadenas típicas encontradas en el proceso de reformación catalítica.

1.3.2. Química del proceso de reformación catalítica

En los procesos de reformación las reacciones más importantes que ocurren son las de deshidrogenación, isomerización, deshidrociclización y la desintegración de las moléculas (*Hydrocracking*) de las naftas alimentadas, que bajo la influencia de la composición de los catalizadores y las condiciones de operación favorecen o inhiben dichas reacciones. A continuación se realiza la descripción de cada una de estas reacciones.

1.3.2.1. Deshidrogenación

Termodinámicamente la reacción es altamente endotérmica y es favorecida por la alta temperatura y baja presión. Además a mayor número de átomos de carbono, mayor será la producción de aromáticos en equilibrio.

A medida que la reacción progresa da lugar a un descenso de la temperatura, poseen las velocidades de reacción más elevadas de las reacciones de reformado lo que hace preciso el uso de intercambiadores de calor entre los lechos catalíticos, para mantener un perfil de temperatura constante y suficientemente alto para que las reacciones tengan lugar a velocidades adecuadas.

Las reacciones de deshidrogenación principales son:

- a).- Deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos.
- b).- Deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos.
- c).- Hidrociclización de parafinas a aromáticos.

Son reacciones Químicas deseadas que llevan hacia un incremento en el número de octano y producción de hidrógeno de alta pureza.

Dentro de estas reacciones, la deshidrogenación de los derivados del ciclohexano es una reacción muchos más rápida que las que cualquiera de las reacciones de deshidroisomerización de alquilciclopentanos ó deshidrociclización de parafinas. Por otro lado, se debe mencionar que este tipo de reacciones se llevan a cabo en la parte metálica del catalizador (Parte activa Pt, Re, etc.) a las temperaturas antes descritas.

1.3.2.2. Isomerización

La isomerización de parafinas y ciclopentanos dan lugar a productos de más bajo octanaje que el obtenido con su conversión a aromáticos. Sin embargo hay un aumento sustancial

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

sobre el de los compuestos no isomerizados. Son reacciones rápidas y con pequeños efectos caloríficos.

- a) Isomerización de parafinas normales a isoparafinas.
- b) Isomerización de alquilciclopentanos a ciclohexanos, con su subsecuente conversión a benceno.

La isomerización de parafinas resulta en un ligero incremento del número de octano. Desde un punto de vista cinético, la alta temperatura favorece la isomerización pero la presión parcial del hidrógeno no tiene efecto. Estas reacciones son promovidas por la función ácida de la base catalítica.

1.3.2.3. Craqueo con hidrógeno (*Hydrocracking*).

Son las reacciones Químicas Indeseadas que conducen hacia un decrecimiento en el número de octano y disminución de la pureza del hidrógeno o disminución en el rendimiento de los productos. Estas son las reacciones que se deben minimizar. Estas reacciones son exotérmicas dando lugar a productos más ligeros y productos gaseosos. Son reacciones relativamente lentas y por lo tanto estas tienen lugar en la última sección del reactor. Las principales reacciones de *hydrocracking* implican el craqueo y la saturación de parafinas. Para la obtención de rendimientos y calidad de productos elevados, es necesario controlar cuidadosamente las reacciones de craqueo y aromatización además de supervisar cuidadosamente la temperatura del reactor para controlar la extensión de cada una de estas reacciones. El hidrocraqueo afecta tanto las parafinas (normales o isoparafinas) y naftenos. Esto involucra tanto las funciones metálicas como las ácidas del catalizador. Es una reacción paralela a la deshidrociclización de parafina.

1.3.2.4. Hidrogenólisis

Esta reacción indeseada tiene alguna semejanza con el hidrocraqueo ya que involucra el consumo de hidrógeno y el rompimiento de cadenas.

Pero es promovido por su función metálica del Catalizador y lleva al aumento de hidrocarburos C1 + C2 – aún de menos valor que el LPG (C3 + C4) bajando el rendimiento en gasolinas.

1.3.2.5. Alquilación

La alquilación es una reacción de condensación que adiciona una molécula de olefinas a un anillo aromático. Esta reacción, promovida por la función metálica del catalizador y no

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

consume hidrógeno. Pero lleva a moléculas más pesadas que pueden aumentar el punto final del producto. Además, los hidrocarburos con elevado peso molecular tienen una alta tendencia a formar coque.

1.3.2.6. Transalquilación

Esta reacción, promovida por la función metálica del catalizador, ocurre principalmente en condiciones muy severas de temperatura y presión.

1.3.2.7. Coquificación

La formación de coque resulta de un complejo grupo de reacciones químicas, cuyo mecanismo detallado no se conoce mucho aún. La formación de coque está ligada a productos insaturados pesados tales como aromáticos polinucleares que resultan de la alimentación o de la polimerización de los aromáticos involucrados en alguna de las reacciones (deshidrociclización, transalquilación). También, por presencia de trazas de olefinas pesadas o diolefinas.

Las reacciones son llevadas a cabo en series de tres o cuatro reactores y ya que sus reacciones son endotérmicas, los hornos calentadores son colocados en la entrada de cada reactor. El hidrógeno es reciclado para prevenir formación de carbón de coque que luego se deposita en la superficie del catalizador neutralizando los centros activos.

Todas las reacciones de reformación catalítica producen grandes cantidades de hidrógeno. Ya que varios de estos reformadores son regenerados, se utiliza un gas inerte y reciclado. Las aplicaciones para un sistema de adsorción son: secar y purificar hidrógeno reciclado, secar el gas inerte de regeneración, secar gas de regeneración reciclado y purificar el hidrógeno producido durante la reformación para venta u otra aplicación de refinería.

Los procesos catalíticos comerciales pueden ser ampliamente clasificados como de lecho en movimiento, lecho fluido, y lecho fijo. La cama fluida y cama en movimiento mezclan catalizadores de óxido de metal no preciosos en unidades equipadas con instalaciones separadas de regeneración. Los procesos de lecho fijo usan predominantemente catalizadores que tienen platino en unidades acondicionadas por ciclo, ocasional, o ninguna regeneración. (Raseev, 2003). En la tabla 1.1 se muestra un resumen de los principales factores que inciden en las reacciones de reformación y el efecto de estas últimas sobre las características más importantes del producto reformado.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

Tabla 1.1 Factores que favorecen o desfavorecen las reacciones de reformado catalítico de naftas.

Reacción	Velocidad de reacción	Efectos de presión alta	Efectos de Temperatura alta	Efecto de velocidad esp. alta	Efecto sobre el hidrógeno	Efecto sobre el rendimiento	Efecto sobre el octanaje
Hidrocracking	Más baja	A favor	A favor	Se opondrá	Absorbe	Varia	Aumento
Isomerización	Rápida	Ninguno	A favor	Se opondrá	Ninguno	Ligero aumento	Aumento
Ciclación	Baja	Se opondrá	A favor	Se opondrá	Desprende	Descenso	Aumento
Isomerización de naftenos	Rápida	Ninguno	A favor	Se opondrá	Ninguno	Ligero descenso	Ligero descenso
Deshidrogenación de naftenos	Muy rápida	Se opondrá	A favor	Se opondrá	desprende	Descenso	aumento

1.3.3. Termodinámica de las Reacciones de Reformación.

Las reacciones de deshidrogenación son la fuente de la cañería maestra de producto del reformado se considera que es la mayor parte de reacciones importantes en el reformado. Estas son reacciones altamente endotérmicas y precisan una gran cantidad de calor para mantener operando la reacción. Por esta razón tres reactores son usualmente usados en el proceso de reformado con calentar el producto de cada reactor antes de entrar en el otro.

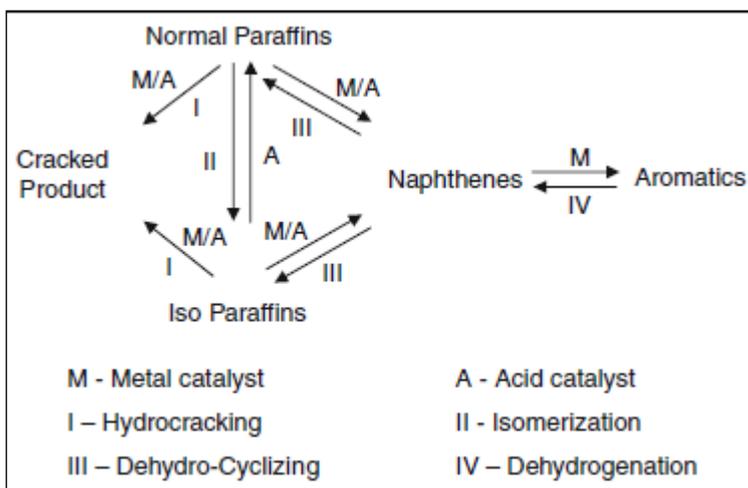


Figura 1.2 Red de reacción de reformación.

Las reacciones de deshidrogenación son reversibles y el equilibrio es establecido basado en la temperatura y la presión. Es usualmente importante el cálculo de la conversión de equilibrio para cada reacción. En el reformado es requerida, una alta temperatura alrededor de 500° C (932 °F) y una baja presión de hidrógeno. (M.A.Fahim, 2010)

1.4. Catalizadores.

1.4.1. Características y tipos de catalizadores.

Un catalizador ideal convertiría de forma selectiva y rápidamente, todos los otros hidrocarburos a aromáticos; las parafinas son más difícil de convertir, a más baja severidad, solo una pequeña cantidad se convierte en aromáticos. Una alta severidad se incrementa la conversión de las parafinas, pero aun lentas e ineficientes.

Los más utilizados son los catalizadores que contienen platino. El platino actúa como agente deshidrogenante soportado en una base de alúmina; y el otro componente, ácido, puede ser cloro o flúor como agente de isomerización.

La elección del catalizador está dictada por la naturaleza de la alimentación. Una propiedad muy importante es la estabilidad frente al envenenamiento.

El platino del catalizador de doble función es el agente deshidrogenante; la parte ácida, cloro y flúor, activa especialmente las reacciones de isomerización.

Los catalizadores utilizados en el proceso de reformado constan de metales como Platino, Iridio, Germanio y Renio soportados en una base de sílice o de alúmina – sílice. En muchos casos existen combinaciones de estos metales para formar un catalizador bimetalico más estable. Los catalizadores utilizados, como resultado de su composición, realizan dos funciones (catalizadores bifuncionales): la parte metálica del catalizador está diseñada para que sea en ese sitio donde se lleven a cabo las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. En el soporte (alúmina clorada), que es una zona ácida, suceden las reacciones de isomerización, ciclización y *cracking*.

La actividad de un catalizador de reformado es función del área, del volumen del poro y del contenido de los metales activos. Por lo general la actividad de los catalizadores se reduce durante el funcionamiento por los depósitos de coque y pérdidas de cloruros. La regeneración de los catalizadores se realiza por la oxidación a altas temperaturas seguida de una cloración. Generalmente el catalizador se puede regenerar tres veces antes de ser reemplazado. (Fahim, 2010)

Los catalizadores para reformado bimetalicos de platino soportado sobre alúmina son los más utilizados en la industria, las principales características de estos catalizadores son:

- Soporte de alúmina de alta pureza con gran resistencia mecánica.
- Alta selectividad y estabilidad debido al platino asociado con renio.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

- Alta regenerabilidad.

La combinación de estas cualidades ofrecen las siguientes ventajas:

- Alto rendimiento del reformado.
- Alto rendimiento de hidrógeno.
- Alto factor de corriente (duración cíclica larga).
- Bajos volúmenes de catalizador.

Los reactores de la estación de reformación catalítica caso de estudio están cargados con catalizador RG 682. Este es un resultado de la tecnología nanométrica de la firma Axens, la cual asegura la óptima integración entre el promotor Platino y Renio.

El RG-682 es un catalizador semi-regenerativo; promovió la nueva generación que desarrolló los reformadores catalíticos de Platino-Renio para producir una gasolina de alto octanaje. Puede ser usado en reformación semi-regenerativa trabajando en un amplio rango de presión de 10-30 bars (9.87-29.6 atm). En el anexo 3 se muestra la ficha técnica de este producto. (Deves, 2001).

Muchos que más ejemplos podrían darse. Ellos todos involucran la transferencia de masa interfacial combinada con la reacción química. Los reactantes de fase de gaseosa son adsorbidos hacia la superficie del sólido, reacciona, y los productos son desorbidos. La mayoría de los catalizadores sólidos se proporciona como las pelotillas cilíndricas con las longitudes y diámetros en el rango de 2–10 mm. Más complejo pueden usarse formas y monolitos cuando es importante minimizar la caída de presión. El catalizador es el micro poroso con rango de poros que van en el diámetro de unos angstromes a unos micrómetros. El área de la superficie interior, accesible a través de los poros, es enorme, hasta 2000 m² por gramo de catalizador. El área de la superficie interior de las pelotillas, área externa y cuenta para la mayor actividad catalítica. Los sitios catalizadores son átomos o moléculas en la superficie interior. La estructura del material de la partícula del catalizador es a menudo un óxido como la alúmina (Al₂O₃) o sílice (SiO₂). El material estructural puede proporcionar los sitios catalíticos directamente o puede apoyar un más la substancia cara como el platino finamente dividido. Cuando la transferencia de calor es importante, las pelotillas del catalizador se condensan al azar las de diámetro pequeño (el 10-50-mm) tubos que son a menudo bastante largo (2–10 m). Una cama fluidizada de tamaño (50-µm) las partículas del catalizador pueden también se usadas. Si el cambio de temperatura adiabática es pequeño, las pelotillas se condensan en los vasos del gran diámetro. Los reactores de flujo anulares se usan cuando es importante para minimizar la

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

presión de salida. Otro acercamiento es al flujo de gas a través del laberinto de un catalizador monolítico, como en los sistemas de descarga de automóvil. Sin tener en cuenta la geometría específica usada para el contacto del gas y el sólido, todos estos esquemas requieren un el complejo sistema de transferencia de masa y pasos de reacción, normalmente acompañada por transferencia de calor. (Wiley, 2008).

1.4.2. Actividad, selectividad y estabilidad.

Las principales características diferentes de las características físicas y mecánicas de un catalizador son:

Actividad: expresa la capacidad del catalizador para incrementar la velocidad de las reacciones investigadas. Esta se mide a la temperatura a la cual el catalizador debe operar para producir un reformado de un número de octano dado, para condiciones de alimentación y operación dadas.

Selectividad: expresa la habilidad del catalizador para favorecer unas reacciones ante otras. Es medida por el reformado de C5+ y el rendimiento de hidrógeno, para condiciones de alimentación, operación y un número de octano dados.

Estabilidad: caracteriza el cambio, con tiempo de ejecución de la catálisis, de la actividad y la selectividad manteniendo estables las condiciones de operación y alimentación. El depósito de coque es el que principalmente afecta la estabilidad mediante la inhibición de la acidificación del catalizador y disminución del área de contacto con el metal. Las trazas de metal en la alimentación también afectan la estabilidad de forma adversa. La estabilidad es generalmente medida por la cantidad de alimentación tratada por unidad de masa de catalizador (m^3 de alimentación por Kg de catalizador).(Deves, 2001).

1.4.3. Propiedades del reformado.

Para aplicaciones motoras de combustible, el número de octano es el parámetro dominante en la calidad del producto. Un número de octano superior refleja una tendencia inferior del hidrocarburo para experimentar una detonación rápida, ineficiente en un motor de explosión, así que el octano representa la calidad antidetonante de una gasolina. Los números de octanos de combustible son medidos en bajas velocidades (RON) del motor o en altas velocidades (MON) del motor. En la tabla 1.1 se muestran valores de estas propiedades para hidrocarburos puros.

Tabla 1.2. Número de octano investigativo y motor de hidrocarburos puros.

	RON	MON
<i>Paraffins</i>		
<i>n</i> -heptane	0	0
2-methylhexane	42.4	46.3
3-ethylpentane	65.0	69.3
2,4-dimethylpentane	83.1	83.8
<i>Aromatics</i>		
Toluene	120.1	103.2
Ethylbenzene	107.4	97.9
Isopropylbenzene	113.0	99.3
1-methyl-3-ethylbenzene	112.1	100.0
1,3,5-trimethylbenzene	>120	>120

Otras especificaciones propias del reformado incluyen volatilidad o presión de vapor a menudo dado en términos de Reid, el punto final, el color, etc. (Parkash, 1976)

1.4.4. Caracterización de la alimentación al reformador.

La alimentación es caracterizada por el factor de caracterización de Watson (K), naftenos (N) % vol y aromáticos % vol (A) en el cual $(N + 2A)$ debe estar definido. En adición, los puntos de ebullición iniciales (IBP) y puntos finales (EP) deben ser caracterizados.

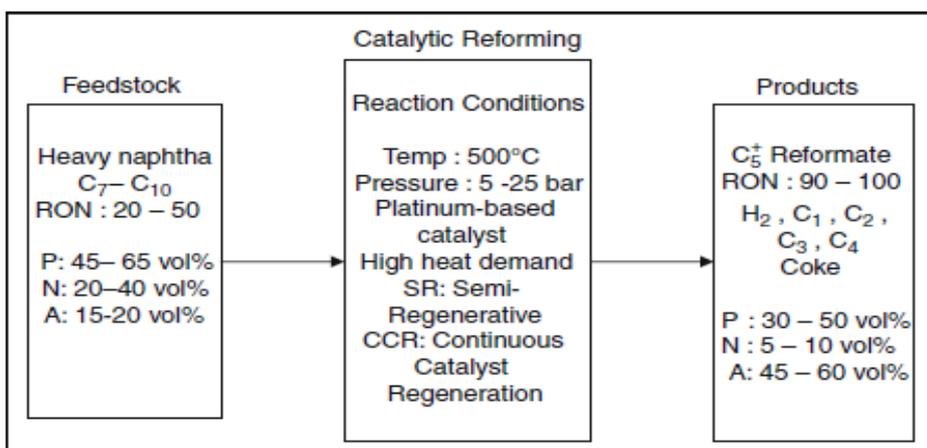


Figura 1.3. Características generales de la alimentación, proceso y productos de reformación catalítica.

Las alimentaciones pueden ser también caracterizadas por la familia de hidrocarburo y su número de átomos de carbono. En la alimentación los naftenos dan un rendimiento muy superior que las parafinas en cuanto a número de octano en el producto. (Fahim, 2010)

1.4.5. Operación del Proceso.

Los procesos en las unidades de reformación presentan una configuración básica repetida en muchos complejos de refinación siguiendo el esquema general que se muestra en la figura 1.2.



Figura 1.4. Esquema general de los procesos en las unidades de reformación.

Cada etapa del esquema mostrado en la figura 1.1 es diseñado para las necesidades de un proceso particular ya que una unidad de reformado puede constar de 3 a 5 reactores, dependiendo de los requerimientos del proceso.

- Preparación de la alimentación:

La carga alimentada al reformador son las naftas que han sido previamente tratadas en una unidad de hidrodesulfuración, donde se remueven contaminantes como: azufre, nitrógeno, oxígenos y algunos metales. Estos contaminantes envenenan al catalizador temporal o permanentemente, son eliminados utilizando catalizadores bimetálicos cobalto - molibdeno (Co – Mo) ó níquel – molibdeno (Ni – Mo), incluyendo una alimentación de hidrógeno. Después el flujo tratado pasa a una sección de agotamiento o fraccionador que remueve el H₂S, NH₃, H₂O e hidrocarburos ligeros.

- Control de Temperatura:

Una vez lista la carga del reactor, se precalienta a la temperatura adecuada para que la reacción de reformación ocurra inmediatamente cuando la carga entre en contacto con el catalizador. Toda la carga del reactor es precalentada por un intercambio de calor con la corriente de salida del último reactor y por hornos colocados entre uno y otro reactor.

El flujo de salida del último reactor tiene una temperatura de 470 – 550 °C y debe ser enfriada a 30 – 50 °C para entrar a un separador flash.

- Reactores.

La reformación catalítica es un proceso que se realiza en fase vapor. Después que la carga pasa por los intercambiadores se tiene una alimentación 100 % vapor con la temperatura necesaria para iniciar la reacción de reformación. Por lo general en las unidades de

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

reformación se tienen de 3 – 5 reactores de diferente tamaño, donde el más pequeño se coloca en la posición No 1 y el mayor en la última posición, debido a que reacciones como la deshidrogenación es endotérmica, el primer contacto de la alimentación con el catalizador causa un rápido descenso de la temperatura, por ejemplo en el reactor No 1 se tiene que la temperatura decrece entre 25 – 50 °C, lo que causa bajas velocidades de reacción. Por esta razón las unidades de reformación están diseñadas con múltiples reactores y calentadores entre ellos.

Los reactores que se utilizan en el reformado catalítico varían en tamaño y detalles mecánicos, pero la mayoría poseen aspectos básicos que se muestran en el anexo 1. Estos tienen un recubrimiento interior refractario, el cual se instala para aislar la cubierta de las altas temperaturas y reducir el espesor del metal requerido. Las paredes metálicas expuestas a la atmósfera de hidrógeno a altas temperaturas, se construyen con acero conteniendo 5 % de cromo y 0.5 % de molibdeno, para resistir la corrosión del hidrógeno. Para la utilización máxima del volumen disponible del catalizador es necesaria una distribución apropiada de la alimentación en la entrada del reactor.

Algunos diseños de reactores incluyen flujos radiales del vapor. El aspecto más importante de la distribución del vapor es proporcionar un tiempo de contacto máximo con una pérdida mínima de presión. Las partículas del catalizador se sostienen generalmente sobre un lecho de esferas de cerámica de una profundidad aproximada de 12 a 16 pulgadas, el tamaño de las esferas varía desde 1 pulgada de diámetro en la base hasta 0.35 pulgadas de diámetro en la parte superior del reactor.

- Recuperación de productos.

El flujo proveniente del último reactor tiene una temperatura entre 470 – 550 °C es enfriado con agua y aire hasta 30 – 50 °C, entonces entra a un separador flash donde el hidrógeno y algunos hidrocarburos ligeros como el metano y el etano se separan como gas. El gas obtenido contiene 60 – 90 % de hidrógeno que a través de un compresor se recircula y se alimenta junto con las naftas que provienen del agotador. La parte líquida que contiene pequeñas cantidades de hidrógeno, metano, etano, propano y butano se bombea a un estabilizador. En la figura 1.3 se muestra el diagrama completo del proceso de reformado. (García, 2008).

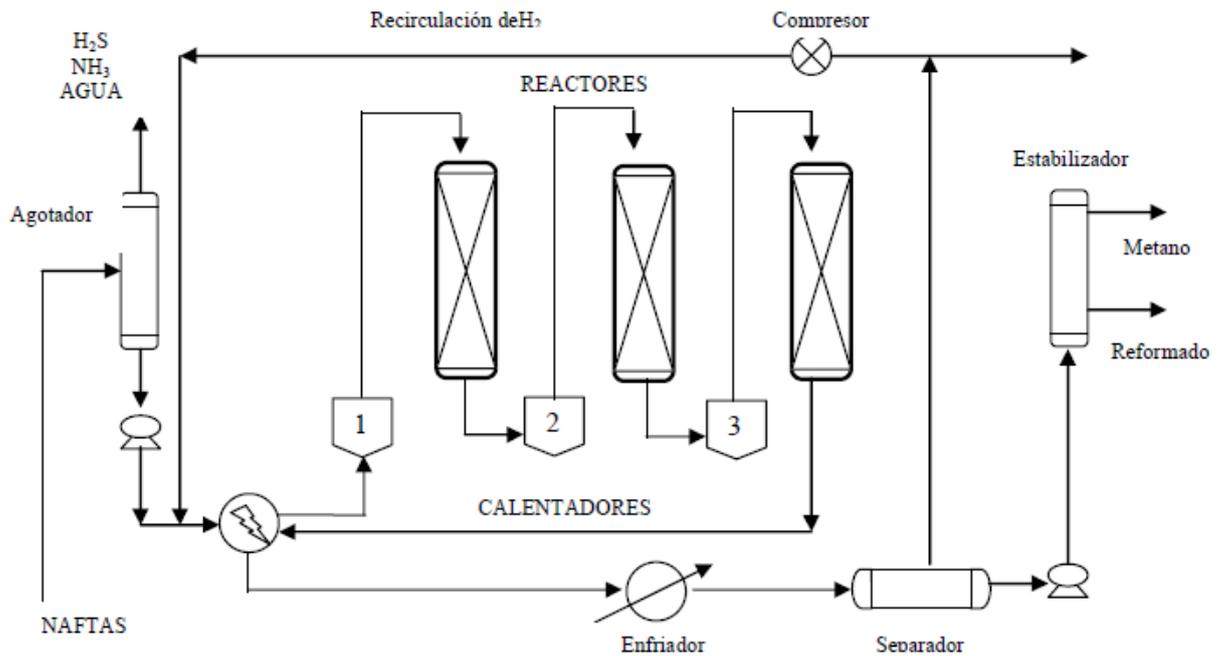


Figura 1.5 Esquema básico del proceso de reformado catalítico de naftas.

1.5. Procesos de reformación catalítica.

Las primeras unidades de reformado catalítico de lecho fijo a nivel industrial que fueron construidas para producir gasolina de alto octanaje y alto contenido de aromáticos, fueron conocidas con el nombre de Unidades Hydroforming. El óxido de Molibdeno sobre gel de alúmina era el catalizador utilizado, contenía un 9 % de Óxido de Molibdeno, presentaba gran resistencia a la desactivación y la vida útil podía llegar a los 12 meses.

Dentro de los procesos con lecho móvil tenemos al Termofor, cuyo catalizador contenía 32 % de óxido de cromo, y 68 % de alúmina, fue patentado en el año 1951 y para el 1955 ya operaba a escala industrial, este proceso podía tolerar altas concentraciones de azufre (hasta 3.5 %). Posteriormente, la necesidad de trabajar con cargas ricas en parafinas generó la necesidad de desarrollar procesos regenerativos ya que la aromatización de los alcanos requiere de presiones más bajas que en los procesos no regenerativos. Una presión más baja en la zona de reacción favorece las reacciones de deshidrociclización y las que conducen a la formación de carbono, lo que trae como consecuencia un incremento en el rendimiento de gasolina y un aumento en la producción de hidrógeno por barril procesado, pero también se tiene la desventaja que la alta formación de carbonizaciones hace indispensable la regeneración frecuente del catalizador, lo que ha obligado a construir una sección de regeneración alterna a la de operación.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

Hoy en día existen varios procesos de reformado principales en uso. Entre ellos se encuentran los procesos de *Platforming*, *Powerforming*, *Ultraforming* y *Houdriforming*. Estos procesos de reformado se clasifican dependiendo de la frecuencia de regeneración del catalizador en:

- Continuos.
- Cíclicos.
- Semiregenerativos.

Procesos continuos: El equipo para los procesos continuos está diseñado para permitir el retiro y sustitución del catalizador durante la operación de reformado. Como resultado el catalizador puede regenerarse continuamente y mantenerse en un alto nivel de actividad. Puesto que los depósitos de coque y el equilibrio termodinámico hacia el rendimiento en el reformado se favorecen con las presiones de operación bajas. La principal ventaja de una unidad de tipo continuo es la posibilidad de mantener actividades altas del catalizador, mediante la regeneración continua del mismo. Las necesidades cada vez mayores de hidrocarburos aromáticos para la industria petroquímica de mayor octanaje en las gasolinas debido a las restricciones legales en el uso del TEP (Tetra etilo de Plomo) y el desarrollo de nuevos catalizadores bimetálicos, los catalizadores Pt-Sn / Al₂O₃, los cuales tienen una excelente capacidad para recuperar su actividad catalítica después de ser regenerados y que no necesitan ser presulfhidratados para reducir su fuerza de desintegración como en el caso de los catalizadores con Pt, permitieron la aparición de los procesos con regeneración continua.

El catalizador regenerado se recircula a la zona de reacción, con lo que esencialmente se estará reformando con catalizador fresco, o sea una alta actividad y alta selectividad.

La unidad semiregeneradora, es para minimizar los depósitos de coque a niveles aceptables y consecuentemente la pérdida de actividad del catalizador, es necesario el proceso de regeneración. Durante este proceso, la unidad se encuentra fuera de servicio. La regeneración se realiza en períodos de entre 3 y 24 meses dependiendo del rigor de la operación.

Proceso semiregenerativo con catalizador de lecho fijo: La aparición de los catalizadores bimetálicos (Pt-Sn / Al₂O₃) trajo un nuevo cambio de estrategia en los procesos industriales de RC ya que estos nuevos catalizadores presentan una alta resistencia a la desactivación por carbón (esto es, corridas más largas a presiones parciales de H₂

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

relativamente bajas), mayor estabilidad en la dispersión del metal y una capacidad superior de recuperación de sus propiedades después de la regeneración, lo que permite que se recupere su máxima actividad para el inicio de cada nuevo ciclo de operación.

Algunos datos de la literatura mencionan el hecho de que un catalizador Pt-Sn / Alúmina ha operado en condiciones industriales por espacio de 10 años sin que tenga que remplazarse. Por tales motivos aparecieron los procesos semiregenerativos, los cuales permiten la regeneración ocasional del catalizador (aproximadamente de 8-10 meses) poniendo fuera de operación la unidad y realizando el quemado de carbón y el rejuvenecimiento del catalizador en todos los reactores, por lo tanto un reactor de reserva no es necesario. Los procesos semiregenerativos con catalizador bimetálicos, por lo general, usan como carga gasolina primaria o mezcla de esta gasolina con la proveniente de los procesos térmicos, con límites de destilación entre 70-420 °C, pero cualquiera que sea la alimentación, ésta debe ser hidrotratada para eliminar compuestos organometálicos, de azufre, de nitrógeno, de oxígeno e insaturados. Los catalizadores con dos o más metales exigen niveles de contaminantes mucho más bajos que en el caso de los catalizadores monometálicos.

El catalizador puede ser contaminado por venenos temporales (a veces llamado inhibidores) y los venenos permanentes.

Los venenos temporales son los que pueden ser removidos del catalizador sin una parada. Estos venenos perjudican la actividad y selectividad del catalizador, solo es restablecida una vez que el contaminante desaparece. El efecto se puede ver en una disminución temporal del rendimiento. Los venenos más comunes de carácter temporal (inhibidores) de la reformación catalítica son el azufre, nitrógeno orgánico, agua, oxígeno y halógenos orgánicos.

Venenos permanentes son los que provocan una pérdida de actividad que no pueda ser recuperada, incluso con una regeneración y que es tan grave que el catalizador debe ser sustituido. Para los catalizadores convencionales de lecho fijo, así como para la regeneración de catalizadores de forma continua, los principales venenos permanentes son el arsénico, plomo, cobre, hierro, níquel, cromo, mercurio, sodio y potasio. Con el fin de garantizar el uso óptimo del catalizador, un buen diseño deberá incluir la eliminación de los venenos de los alimentos antes de su introducción a la unidad. (David & Pujadó, 2006)

1.6. Tipos de Reactores.

1.6.1. Reactor radial.

La filosofía de carga para un reactor radial prueba ser algo más compleja que para el reactor axial. La mayor preocupación para un reactor radial es el desvío parcial del catalizador (camino preferenciales en el catalizador). Para prevenir esto debe hacerse un estimado de la sedimentación que tendrá lugar durante la corrida, llamada estimación de colapso. Después el catalizador debe ser cargado a un nivel tal que, independientemente del tipo de paso la alimentación irá a la tubería central, siempre atravesará un mínimo de grosor de un lecho. Esto es llamado estimación de secado. La estimación de colapso se determina tomando el 5 % de la altura del fondo. Por tanto, la profundidad total del lecho del catalizador es igual: $(1.05 \times \text{la profundidad básica del catalizador}) + \text{asignación de sellado}$. La estimación de sellado usualmente proporciona la mitad del radio de espesor del lecho por encima de la varilla de los orificios en la tubería central.

Durante la carga del catalizador, se debe tener mucho cuidado de no coger ninguna materia inerte o catalizador en los bordes del embudo. Este se acumulará en la parte inferior de los bordes del embudo y causará una mala distribución de la corriente.

1.6.2. Reactor Cilíndrico Axial.

De los tres tipos de reactores comúnmente empleados en el servicio de reformador, el de la descarga o (axial) es el menos complicado para cargar. Para un sistema existente, se determina el volumen disponible permisible, y el catalizador es cargado al nivel requerido. Una capa mínima de 100 mm, de 20 mm de bolas de alúmina debe ser permitida en la parte superior del catalizador. Debe ser permitido un mínimo de 450 mm entre la parte superior de la capa inerte y el lecho de la entrada del distribuidor.

1.6.3. Reactor esférico axial.

La dificultad al cargar un reactor esférico se convierte en una consideración práctica. Es muy difícil para nivelar el fondo debido a los grandes diámetros que típicamente se encuentran, especialmente al nivel de una gran circulación de la esfera. Ya que usualmente se desea cargar simétricamente por encima y debajo de la gran circulación de la esfera, el reactor esférico requiere muchas bolas de alúmina de 20 mm en el lecho del reactor. (Deves, 2001).

1.7. Simulación de procesos.

La simulación es esencial para cualquier empresa que pretenda maximizar la operatividad, seguridad y productividad de las plantas que se diseñan u operan. Existen varias herramientas computacionales que nos permiten simular procesos químicos. En este trabajo se utiliza PSI para modelar matemáticamente el comportamiento de la sección de reformación catalítica de nafta. PSI es un software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado con un lenguaje de programación propio. Está disponible para las plataformas Unix, Windows y Mac OS X. Entre sus prestaciones básicas se hallan: la manipulación de matrices, la representación de datos y funciones y la implementación de algoritmos.

La utilización de esta herramienta de simulación nos permite evaluar, en términos de los balances de masa y de energía, procesos químicos o de otra índole pudiendo ser utilizado para analizar operatividad y control de procesos, evaluación de seguridad en planta, análisis de problemas operacionales o diseño de equipos.

A partir de un modelo completo en PSI se pueden generar resultados rápidos, lo que permite evaluar el proceso y seleccionar las alternativas más efectivas, con un costo mínimo y ninguna intervención en el proceso.

1.8. Optimización de procesos de reformación.

La optimización de los procesos de la industria del petróleo es un campo que se amplía cada vez más. Dado que las normas ambientales se vuelven más estrictas y el costo del petróleo crudo aumenta, los márgenes de beneficio se hacen más pequeño. El desarrollo de modelos rigurosos es esencial para que la rentabilidad de los procesos pueda ser maximizada forzando a cambiar las condiciones de operación.

1.8.1. Modelos de reformadores de nafta.

Uno de los primeros modelos de reformadores de nafta fue desarrollado por Smith (1959), que considera que la nafta se compone de solamente tres componentes; parafinas, naftenos y aromáticos. Las propiedades de los números de carbono en cada componente se promediaron, sólo se consideraron cuatro reacciones químicas y no se tuvo en cuenta como un factor la acumulación de coque en el catalizador. Esto resultó en una aproximación rudimentaria del proceso. Bommannan et al. (1989) desarrollaron un modelo de un reformador utilizando valores reportados por Smith, y que incluye la acumulación de

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

coque en el catalizador, multiplicando las ecuaciones de velocidad de las reacciones químicas por un factor de actividad del catalizador. Este modelo de desactivación del catalizador se constituyó sobre la base de información cualitativa de una planta real.

El modelo de Mobil, desarrollado por Ramage (1987), fue construido a partir de estudios llevados a cabo en un reformador escala de planta piloto y se detalla bastante, contiene 34 componentes químicos. Las ecuaciones de velocidad químicas consideradas en este modelo eran las más detalladas hasta ese entonces ya que incluye efectos internos de difusión debido al catalizador. Los nuevos avances en el modelo de Mobil fueron reportados por Stijepovic (1984); más relevante, ahora había sido considerado el efecto de la desactivación del catalizador.

Al mismo tiempo que se desarrolló el modelo de Mobil, Marin y Froment (1982) realizaron experimentos a escala de laboratorio para determinar la cinética implicada en las reacciones de reformado de C6. Usaron las ecuaciones de velocidad de Hougen-Watson para determinar la adsorción en la superficie del catalizador. Van Trimpont (1988) repite los experimentos, esta vez para determinar la cinética que participan en las reacciones de reformado de C7. Además, también considera los mecanismos de formación de coque sobre el catalizador y determina los parámetros cinéticos para estas reacciones.

Existen dos modelos de reformadores catalíticos de nafta desarrollados por Taskar y Riggs (1997) y por Padmavathi y Chaudhuri (1997). Cada uno de estos modelos contiene un complejo esquema de componentes y reacciones químicas. Taskar y Riggs en su modelo consideran un esquema de 35 componentes y 36 reacciones, por otro lado, Padmavathi y Chaudhuri consideran un esquema de 27 componentes y 47 reacciones. Ambos modelos simulan los reactores, un separador flash y un divisor para separar los gases ligeros del reformado. También incluyen una corriente de gas de reciclaje que permite variar la composición y el flujo del gas a medida que cambia el producto reformado. Los modelos anteriores habían simplificado este paso utilizando un flujo constante de hidrógeno. Los modelos que rigen la acumulación de coque están en función del tiempo. El modelo de coque utilizado por Taskar y Riggs incorpora la información de velocidad de coquización cinética determinada por Van Trimpont, mientras que los parámetros en la función coquización utilizados por el modelo de Padmavathi y Chaudhuri son determinados a partir de datos experimentales de coque vs tiempo.

1.8.2. Optimización de un reformador catalítico de nafta.

Kugelman (1976) determinó las composiciones de equilibrio para hidrocarburos desde C6 a C8 para una gama de temperaturas de reacción y presiones parciales de hidrógeno. Se produjeron líneas de tendencia que muestran cómo el rendimiento de compuestos aromáticos cambia con las variaciones en la temperatura del reactor y la presión parcial de hidrógeno. Concluyó que el rendimiento de aromáticos aumenta con el número de carbonos del componente y disminuye al bajar la temperatura y aumentar la presión parcial de hidrógeno.

Taskar y Riggs (1997) realizaron un estudio de optimización en el modelo desarrollado por ellos. En este se optimiza la temperatura de entrada a los reactores y la relación molar hidrógeno-hidrocarburo (H/HC) para un período operativo de 8000 horas. Estos parámetros fueron optimizados utilizando programación cuadrática secuencial (SQP). Los resultados detallados del estudio de optimización están disponibles en Taskar (1996).

El proceso Penex, desarrollado por Bayer *Oil*, es similar a un reformador de nafta. La diferencia es que en vez de producir aromáticos para aumentar el número de octano, el proceso Penex se centra en la producción de isoparafinas. Estas también tienen un número de octano alto y se puede utilizar en mezclas de gasolinas. Besl (1998) llevó a cabo un estudio de optimización del proceso Penex en una refinería en Ingolstadt, Alemania. Conociendo los efectos de la temperatura de reacción en el número de octano, un optimizador puede determinar la temperatura de reacción que resultaría en el número de octano y cantidad de producto requerido para mezclar en un producto final. El objetivo era determinar si era mejor para ejecutar los reactores a temperaturas altas, para producir una cantidad menor de producto de alto octanaje, o a temperaturas más bajas para producir una mayor cantidad de un producto de número de octano moderado.

1.9. Métodos de optimización.

1.9.1. *Pattern search* (Búsqueda de patrones).

El nombre, *Pattern search* , fue acuñado por Hooke y Jeeves, 1961. Según Davidon, 1991, se resume el algoritmo de la siguiente forma:

Un modelo de búsquedas de patrones, (*Pattern search*) minimiza una función de valor real $f(x)$, donde $x \in \mathbb{R}^n$.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

Suponga la diferenciabilidad continua de la función en un entorno abierto del conjunto de nivel compacto $L(x_0) \subset \mathbb{R}^n$ donde $L(x_0) = \{x : f(x) \cdot f(x_0)\}$, y x_0 es el punto inicial en el que comienza la búsqueda. Los problemas para los que búsquedas de patrones sería más aplicable incluyen aquellos para los que no se puede conseguir información derivada fiable.

El algoritmo del método patrón de búsqueda se enfoca en encontrar un mínimo a través de un patrón que contiene al menos $n + 1$ puntos por iteración, donde los vectores que representan la dirección y la distancia de cada punto con respecto a la iteración actual constituyen una base positiva (Yu, 1979) en \mathbb{R}^n . Cualquier conjunto de vectores positivamente independientes que abarcan de manera positiva el espacio de búsqueda proporciona una base positiva. Otros vectores pueden ser incluidos en el patrón de prueba como pasos además de los que forman la base positiva, lo que permite una buena flexibilidad en el diseño de un patrón de búsqueda. Además, la iteración de un algoritmo de búsqueda de patrón puede necesitar tan sólo una función de evaluación debido a que la búsqueda solo requiere disminución para aceptar un nuevo punto.

Las longitudes de los pasos de ensayo pueden cambiar entre las iteraciones, pero la ubicación de un paso respecto a otro debe mantener una estructura particular. Es decir, cada punto de ensayo en el modelo se encuentra en un vértice de una cuadrícula racional, así como la iteración actual. El término cuadrícula racional refleja el requisito de que la distancia entre los vértices, sea un factor racional de la longitud de la etapa inicial de búsqueda, Δ_0 , especificado por el usuario. De esta manera, las restricciones de los pasos de prueba sustituyen las condiciones de disminución suficiente generalmente impuestas para probar la convergencia global para métodos de optimización.

Cada iteración del algoritmo del método patrón de búsqueda requiere una comparación de los valores de la función objetivo de por lo menos un subconjunto de los puntos en el patrón para el valor de la función en la iteración actual.

Al comparar cada iteración, si muestra una mejora (disminución simple) en el valor de la función objetivo, este valor se convierte en base para la siguiente iteración. En este caso, el factor de escala de la red se reduce de modo que la siguiente iteración continúa la búsqueda en una cuadrícula más fina. Normalmente, este proceso continúa hasta que la resolución de la cuadrícula se considera lo suficientemente fina.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

1.9.2. Método SIMPLEX.

El método Simplex es un procedimiento iterativo que permite ir mejorando la solución a cada paso. El proceso concluye cuando no es posible seguir mejorando más dicha solución.

Según Dantzig, 2004, partiendo del valor de la función objetivo en un vértice cualquiera, el método consiste en buscar sucesivamente otro vértice que mejore al anterior. La búsqueda se hace siempre a través de los lados del polígono (o de las aristas del poliedro, si el número de variables es mayor). Como el número de vértices (y de aristas) es finito, siempre se podrá encontrar la solución.

El método Simplex se basa en la siguiente propiedad: si la función objetivo, f , no toma su valor máximo en el vértice A , entonces hay una arista que parte de A , a lo largo de la cual f aumenta.

Deberá tenerse en cuenta que este método sólo trabaja para restricciones que tengan un tipo de desigualdad " \leq " y coeficientes independientes mayores o iguales a 0, y habrá que estandarizar las mismas para el algoritmo.

- Construcción de la primera tabla: En la primera columna de la tabla aparecerá lo que llamaremos base, en la segunda el coeficiente que tiene en la función objetivo cada variable que aparece en la base (llamaremos a esta columna C_b), en la tercera el término independiente de cada restricción (P_0), y a partir de ésta columna aparecerán cada una de las variables de la función objetivo (P_i). Para tener una visión más clara de la tabla, incluiremos una fila en la que pondremos cada uno de los nombres de las columnas. Sobre ésta tabla que tenemos incluiremos dos nuevas filas: una que será la que liderará la tabla donde aparecerán las constantes de los coeficientes de la función objetivo, y otra que será la última fila, donde tomará valor la función objetivo. Nuestra tabla final tendrá tantas filas como restricciones.

Tabla 1.3. Constantes de los coeficientes de la función objetivo

Tabla						
			C_1	C_2	...	C_n
Base	C_b	P_0	P_1	P_2	...	P_n
P_{i1}	C_{i1}	b_{i1}	a_{11}	a_{12}	...	a_{1n}
P_{i2}	C_{i2}	b_{i2}	a_{21}	a_{22}	...	a_{2n}
...
P_{im}	C_{im}	b_{im}	a_{m1}	a_{m2}	...	a_{mn}
Z		Z_0	$Z_1 - C_1$	$Z_2 - C_2$...	$Z_n - C_n$

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

Los valores de la fila Z se obtienen de la siguiente forma: El valor Z_0 será el de sustituir C_{im} en la función objetivo (y cero si no aparece en la base). El resto de las columnas se obtiene restando a este valor el del coeficiente que aparece en la primera fila de la tabla.

Se observará al realizar el método Simplex, que en esta primera tabla, en la base estarán las variables de holgura.

- Condición de parada: Comprobaremos si debemos de dar una nueva iteración o no, que lo sabremos si en la fila Z aparece algún valor negativo. Si no aparece ninguno, es que hemos llegado a la solución óptima del problema.

- Elección de la variable que entra: Si no se ha dado la condición de parada, debemos seleccionar una variable para que entre en la base en la siguiente tabla. Para ello nos fijamos en los valores estrictamente negativos de la fila Z, y el menor de ellos será el que nos de la variable entrante.

- Elección de la variable que sale: Una vez obtenida la variable entrante, obtendremos la variable que sale, sin más que seleccionar aquella fila cuyo cociente P_0/P_j sea el menor de los estrictamente positivos (teniendo en cuenta que sólo se hará cuando P_j sea mayor de 0). La intersección entre la columna entrante y la fila saliente nos determinará el elemento pivote.

- Actualización de la tabla: Las filas correspondientes a la función objetivo y a los títulos permanecerán inalterados en la nueva tabla. El resto deberá calcularse de dos formas diferentes:

1. Si es la fila pivote cada nuevo elemento se calculará:

$$\text{Nuevo Elemento Fila Pivote} = \text{Elemento Fila Pivote actual} / \text{Pivote.}$$

2. Para el resto de elementos de filas se calculará:

$$\text{Nuevo Elemento Fila} = \text{Elemento Fila Pivote actual} - (\text{Elemento Columna Pivote en la fila actual} * \text{Nuevo Elemento Fila}).$$

1.9.3. Método del gradiente conjugado.

El método del gradiente conjugado es un algoritmo para resolver numéricamente los sistemas de ecuaciones lineales cuyas matrices son simétricas y definidas positivas. Es un método iterativo, así que se puede aplicar a los sistemas dispersos que son demasiado grandes para ser tratados por métodos directos como la descomposición de Cholesky. Tales sistemas surgen frecuentemente cuando se resuelve numéricamente las ecuaciones en derivadas parciales.

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

El método del gradiente conjugado se puede utilizar también para resolver los problemas de optimización sin restricciones como la minimización de la energía.

El método del gradiente biconjugado proporciona una generalización para matrices no simétricas. Varios métodos del gradiente conjugado no lineales buscan los mínimos de las ecuaciones no lineales

1.9.3.1 Descripción del método.

Supongamos que queremos resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (1.1)$$

donde la matriz \mathbf{A} es simétrica ($\mathbf{A}^T = \mathbf{A}$), definida positiva ($\mathbf{x}^T \mathbf{Ax} > 0$ para todos los vectores no cero \mathbf{x} en \mathbb{R}^n , y pertenece a los reales.

Denotamos la única solución de este sistema por \mathbf{x}_* .

1.9.3.2. Método de gradiente conjugado como un método exacto.

Decimos que dos vectores no cero \mathbf{u} y \mathbf{v} son conjugados con respecto a \mathbf{A} si

$$\mathbf{u}^T \mathbf{Av} = 0. \quad (1.2)$$

Ya que \mathbf{A} simétrica y definida positiva, el lado izquierdo define un producto interior.

$$\langle \mathbf{u}, \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{A}} := \langle \mathbf{A}^T \mathbf{u}, \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{Au}, \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{u}, \mathbf{Av} \rangle = \mathbf{u}^T \mathbf{Av}. \quad (1.3)$$

Así, dos vectores son conjugados si son ortogonales con respecto a este producto interior.

La conjugación es una relación simétrica: si \mathbf{u} es conjugado a \mathbf{v} , entonces \mathbf{v} es conjugado a \mathbf{u} . Nótese que esta noción de conjugación no se relaciona con la de conjugación compleja.

Supongamos que $\{\mathbf{p}_k\}$ es una secuencia de n direcciones mutuamente conjugadas. Entonces los \mathbf{p}_k forman una base de \mathbb{R}^n , por lo tanto podemos extender la solución \mathbf{x}_* de $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ en esta base:

$$\mathbf{x}_* = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{p}_i \quad (1.4)$$

Los coeficientes se están dados por:

$$\mathbf{b} = \mathbf{Ax}_* = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{Ap}_i. \quad (1.5)$$

$$\mathbf{p}_k^T \mathbf{b} = \mathbf{p}_k^T \mathbf{Ax}_* = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{p}_k^T \mathbf{Ap}_i = \alpha_k \mathbf{p}_k^T \mathbf{Ap}_k. \quad (1.6)$$

$$\alpha_k = \frac{\mathbf{p}_k^T \mathbf{b}}{\mathbf{p}_k^T \mathbf{Ap}_k} = \frac{\langle \mathbf{p}_k, \mathbf{b} \rangle}{\langle \mathbf{p}_k, \mathbf{p}_k \rangle_{\mathbf{A}}} = \frac{\langle \mathbf{p}_k, \mathbf{b} \rangle}{\|\mathbf{p}_k\|_{\mathbf{A}}^2}. \quad (1.7)$$

Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.

Esto da el siguiente método para resolver la ecuación $Ax = b$. Primero encontramos una secuencia de n direcciones conjugadas y luego computamos los coeficientes α_k . (Kendell, 1988).

1.10. Conclusiones parciales.

1. Las variables de proceso que mayor incidencia tienen en la reformación catalítica de nafta son presión, temperatura y flujo de inyector.
2. Uno de los modelos más acertados en la descripción del proceso de reformación catalítica de naftas es el construido por Padmavathi y Chaudhuri en el año 1997.

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.

2.1. Descripción del proceso de reformación catalítica de nafta.

En la sección de reformación se procesa la fracción 70-180°C proveniente de la destilación atmosférica. La fracción estable, luego de ser hidrofinada, sale desde el fondo de la torre estabilizadora T-201 ubicada en el bloque de hidrofinación por la carcasa del intercambiador E-202 a 145°C y presión de 12 Kgf/cm², por los tubos de este cruza la fracción 70-180°C inestable. La temperatura de salida del E-202 es observada a través del 02TI-066. De allí es succionada por la bomba de inyector P-204/R y descargada al bloque de reacción de reformación. En este ocurre la reformación catalítica de las fracciones de nafta en presencia del catalizador polimetálico.

La materia prima es alimentada a través del nudo de mezcla donde se une hidrogenado estable proveniente de la descarga de la bomba P-204/R, con gas hidrogenado de circulación (86740-117970 Nm³/h) proveniente del separador B-210 (Tambor de descarga de los compresores 1,2C-202/R). Este gas hidrogenado viene a una temperatura de 90°C y una presión de 23 Kgf/cm².

Después del nudo de mezcla el hidrofinado estable con gas hidrogenado a temperatura de 97°C y presión de 23 Kgf/cm² es precalentado en los intercambiadores 3, 2,1-E-203, los cuales trabajan en serie. Este producto pasa por la carcasa y a contracorriente por los tubos el flujo de retorno (reformado inestable) que viene del reactor de reformación R-204. Esta mezcla sale de este tren de intercambiadores a temperatura de 437°C y presión de 21 Kgf/cm² y va hacia la primera cámara del horno F-203, entrando primero a la zona de convección, seguido sale hacia el reactor R-202. (Primer reactor de reformación).

En la salida de la Primera cámara del horno se controla la temperatura adecuada que debe tener el producto para entrar al primer reactor R-202. La salida del reactor R-202 se dirige a la primera etapa de la segunda cámara del horno F-203 y posteriormente a la segunda etapa, luego al reactor R-203 (Segundo reactor de reformación). La salida del reactor R-203 se dirige a la tercera cámara del horno F-203 y posteriormente hacia el reactor R-204. (Tercer reactor de reformación). Finalmente la mezcla de reformado inestable y gas sale del reactor R-204, a temperatura de 515°C y presión de 15 Kgf/cm² al tren de intercambiadores 1, 2, 3E-203, entrando por los tubos, sale a temperatura de 160°C y presión de 14 Kgf/cm² al enfriador por aire 1,2A-204, posteriormente, a temperatura de 50°C al intercambiador por agua E-208, (mezcla de reformado y gas por la carcasa y agua de enfriamiento por los tubos). Saliendo del intercambiador la mezcla, ya enfriada hasta

Capítulo 2: Metodología de Investigación

40°C y con una presión de 12 Kgf/cm² va al separador B-204 donde, por el tope sale gas hidrogenado a recirculación y por el fondo se obtiene el reformado inestable que va al bloque de estabilización.

El proceso de reformación tiene lugar en los reactores R-202/203/204, cuyo lecho catalítico se encuentra en una distribución de 1/2,5/5 relación de volumen respectivamente. Es un catalizador polimetálico, sobre un soporte de alúmina que requiere adición de un compuesto orgánico de cloro (dicloroetano). La relación molar de hidrógeno materia prima es de 7 a 1, lo que equivale a 1100-1300 Nm³/m³ de materia prima. La velocidad espacial en los reactores es de 1,5 h⁻¹. La presión del sistema se controla a través del PIC-006 ubicado a la salida del reactor R-204 a 15 Kgf/cm².

El gas hidrogenado separado en el tambor B-204, sale a temperatura de 40°C y presión de 12 Kgf/cm² hacia el separador B-205 de succión de los compresores C-202A/B/C donde se realiza la separación del gas hidrogenado con arrastre del catalizado estable.

El catalizado inestable entra por la carcasa del intercambiador E-204 e intercambia con el catalizado estable proveniente del fondo de la Torre estabilizadora T-202 que entra por los tubos y va hacia el bloque de estabilización.

2.2. Análisis de variabilidad operacional del proceso mediante el Índice de Capacidad.

El Índice de Capacidad es una medida de la capacidad que tiene un proceso de cumplir con las especificaciones de calidad de un producto. Este indicador es muy aplicado actualmente para el control de la calidad total en las esferas de la producción y los servicios (Seborg Edgar, 2004). El mismo viene expresado en función del comportamiento medido o inferido de la variable aleatoria x , cuyo valor es representativo de la calidad del proceso en cuestión. La siguiente expresión resulta ser la más común a la hora de expresar este indicador:

$$C_p = \frac{USL - LSL}{6\sigma} \quad (2.1)$$

C_p es el índice de Capacidad, USL y LSL son los límites superior e inferior que son especificados, dentro de los cuales debe encontrarse la variable x , a fin de cumplir con las exigencias de la calidad del producto, servicio u otra actividad del proceso en cuestión. Sigma (σ) es la desviación estándar, la cual es un parámetro de la función de distribución de densidad de probabilidades de x y una medida de su variabilidad. El numerador de la

Capítulo 2: Metodología de Investigación

expresión de C_p significa el ancho máximo de la gama de valores permitido para x y el denominador el ancho dado por la variabilidad de x . Si C_p es igual a 1 y x está normalmente distribuida, el 99,73% de las mediciones satisfarán los límites establecidos con un 95% de confianza. Cuanto mayor sea C_p por encima de uno, la distribución estará más cerrada entorno al valor medio, si C_p es menor que uno se incumplirán las especificaciones de calidad. Se aconseja un C_p de 1,5-2 o mayor, para alcanzar la excelencia en prácticas de calidad, un C_p de 1,33-1,5 para buenas prácticas y un C_p entre 1-1,33 para prácticas aceptables de calidad.

Otra expresión válida para C_p , en este caso denominada C_{pk} , es utilizada cuando el proceso no está centrado, es decir el valor medio de x (\bar{x}) es diferente de T , donde T es el valor deseado para x o meta a alcanzar (*Target value*). T es un valor que lógicamente debe encontrarse dentro de los límites máximo y mínimo especificados. La expresión para C_{pk} es la siguiente:

$$C_{pk} = \frac{\min[\bar{x} - LSL, USL - \bar{x}]}{6\sigma} \quad (2.2)$$

De igual forma un valor inferior a 1 es indicador de incumplimiento y superior a 1 de satisfacción. El C_{pk} es más certero que C_p , toda vez que también puede utilizarse cuando solo existe un límite unilateral y/o cuando $\bar{x} \neq T$, o sea la distribución no está centrada. Esto es precisamente lo que sucede en el caso de estudio en cuestión.

Diferentes *softwares* modernos permiten la determinación de este indicador de manera confiable y rápida. En este trabajo se utiliza STATGRAPHICS V.I. esta herramienta utiliza la nomenclatura de P_p o P_{pk} , en vez de C_p o C_{pk} , cuando el método utilizado para determinar sigma (σ) es más riguroso.

Se tomaron 1849 lecturas de la temperatura de entrada y salida de los 3 reactores de reformación catalítica, espaciadas cada una hora, utilizando la interface computacional Exaquantum en un período donde el perfil de temperatura se mantuvo en 476 °C, adicionalmente se analizó el RON en ese período.

Para llevar a cabo el análisis de capacidad de proceso se toma como punto de mira la variable temperatura, ya que, de acuerdo a la literatura y la práctica industrial, posee una incidencia directa en los resultados de número de octano y rendimiento de reformado. Por otro lado, aprovechando la susceptibilidad de la operación a cambios en este parámetro, es la variable a manipular en la operación real para buscar estándares de calidad deseados.

2.3. Construcción del modelo matemático

En la mayoría de los casos de interés industrial no es posible obtener una solución analítica de la ecuación o sistema de ecuaciones con los que puede simularse un proceso, por lo que es necesario utilizar procedimientos numéricos para resolver el problema. La simulación puede realizarse con diferentes niveles de sofisticación utilizando modelos matemáticos aplicados al sistema estudiado.

En el caso del proceso de reformación catalítica se tienen reactores de flujo pistón con un lecho fijo de catalizador; la simulación de estos se realiza dividiendo la longitud de cada reactor en intervalos pequeños, con lo que se obtienen los perfiles de composición de la nafta.

Para representar el esquema de reacción y construir el modelo de simulación se toman en conjunto correlaciones empíricas entre parámetros de operación y características en los productos obtenidas a partir de datos reales y las etapas de reacción resumidas en las ecuaciones de velocidad de los pseudo componentes conformados por los grupos de reacciones más importantes que rigen el proceso de reformación catalítica de nafta.

2.3.1. Ecuación de velocidad de reacción

La ecuación de velocidad de reacción nos brinda la expresión de la velocidad de transformación o agotamiento de un reactante o la formación de un producto deseado en un proceso químico dado. La velocidad de transformación, conversión o desaparición de un reactante i para formar el producto j a través de las reacciones de reformación 1 a 4, $(-r_{ij})_{1-4}$, (alimentación convertida por unidad de alimentación fresca por unidad de tiempo) en el reactor reformador manteniendo una reacción elemental de primer orden está dada por:

$$(-r_{i,j}) = K_{i,j} y_i^n \phi_{i,y} \quad (2.3)$$

Puesto que la desactivación del catalizador es despreciable, la función $\phi_{i,y}$ se suspende en el modelo de velocidad. El modelo se escribe entonces en función de la presión parcial de los componentes en la fase de vapor en los reactores de reformado.

$$(-r_{i,j}) = K_{i,j} p_i^n \quad (2.4)$$

Entonces tenemos:

Capítulo 2: Metodología de Investigación

$$(-r_{i,j}) = \left(\frac{dN_i}{dt} \right)_{1 \rightarrow 4} = K_{i,j} P_i^n \quad (2.5)$$

Donde:

$K_{i,j}$ = constante de velocidad para la reacción i,j (s-1)

$(-r_{i,j})$ = velocidad de reacción

y_i^n = fracción masa del componente i en la alimentación

N_i = fracción mol del componente i en la alimentación

n = orden de reacción i,j

$\phi_{i,j}$ = desactivación de la reacción

La dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$K_{i,j} = A_{oi,j} e^{-E_{i,j}/RT} \quad (2.6)$$

Donde:

$K_{i,j}$ = constante de velocidad para las cuatro reacciones

$A_{oi,j}$ = constante Arrhenius

$E_{i,j}$ = energía de activación de la reacción

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

2.3.2. Grupos cinéticos

Oboho, (2005) planteó que las reacciones que tienen lugar en los reactores de reformación siguen el esquema cinético como se muestra en la figura.

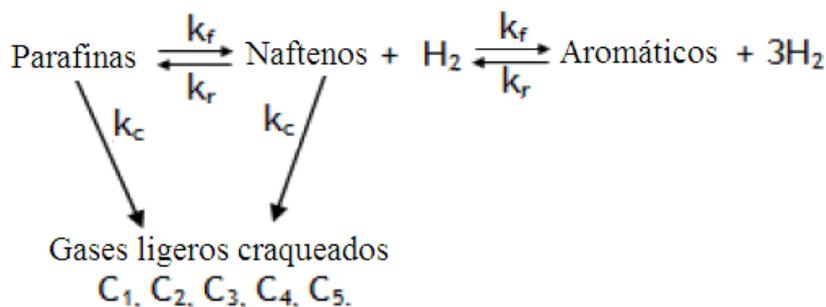


Figura 2.1. Grupo de reacciones postuladas por Oboho, 2005 para un modelo de reformador

En este esquema se identifican cuatro grupos fundamentales de reacciones cinéticas. Las ecuaciones de velocidad para cada grupo de reacciones se derivan con respecto a los componentes de la nafta de alimentación que son parafinas, naftenos, aromáticos, hidrógeno y gases craqueados. Éstos son los componentes del esquema de formación

Capítulo 2: Metodología de Investigación

tenidos en cuenta para la investigación.

- Deshidrogenación de naftenos para formar aromáticos e hidrógeno.
- Deshidrogenación de parafinas para formar naftenos.
- Hidrocraqueo de naftenos a gases.
- Hidrocraqueo de parafinas a gases.

Cada uno teniendo en cuenta el efecto de la temperatura y la presión.

2.3.3. Modelo dinámico

Para el estudio en cuestión se considera el comportamiento de los reactores de reformación como un sistema de reactor de flujo pistón típico. Las derivaciones a continuación representan las ecuaciones que conforman el modelo matemático para un reactor de flujo pistón.

$$\frac{V}{F_{AO}} = \int \frac{1}{(-R_A)} d\alpha \quad (2.7)$$

En términos de concentración:

$$F_{AO} = v_o C_{AO} \frac{m^3}{\text{sec}} \cdot \frac{\text{moles}}{m^3} \quad (2.8)$$

Sustituyendo la ecuación 2.8 en 2.7 se obtiene:

$$\frac{V}{v_o C_{AO}} = \int \frac{1}{(-R_A)} d\alpha \quad (2.9)$$

Puesto que:

$$\frac{V}{v_o} = \tau = C_{AO} \int \frac{d\alpha_A}{(-R_A)} \quad (2.10)$$

Aplicando diferencial a la ecuación (2.10) tenemos:

$$d\tau = C_{AO} \frac{d\alpha_A}{(-R_A)} \quad (2.11)$$

Reorganizando la ecuación (2.10),

$$\frac{d\alpha_A}{d\tau} = \frac{(-R_A)}{C_{AO}} \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) es la ecuación de reactor en forma diferencial para un régimen de flujo de pistón.

Por otra parte, teniendo en cuenta el hecho de que la investigación se centra en la simulación de un reactor reformador de un proceso existente, el modelo de ecuaciones apropiadas que tenga en cuenta las especies químicas complejas que intervienen en el

Capítulo 2: Metodología de Investigación

proceso de agotamiento es primordial. Por lo tanto, la ecuación anterior se diferencia para obtener una ecuación resumida (2.12) en forma diferencial que sustituyendo los términos $(-r_i)$ para las especies componentes principales i de los procesos de agotamiento y los efectos de la temperatura se conforma la red principal de un sistema de ecuaciones no lineales diferenciales parciales para la simulación del reactor.

Por consiguiente, indicando el balance de materiales para el elemento de volumen del reactor reformador, utilizando la figura 3 a continuación, tenemos:

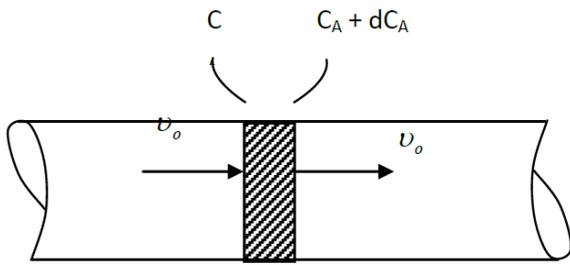


Figura 2.2. Balance de materiales para un elemento de volumen del reactor reformador.

Matemáticamente,

$$v_o C_A - v_o (C_A + dC_A) - (-r_A) dV = 0 \quad (2.13)$$

$$-v_o dC_A - (-r_A) dV = 0 \quad (2.14)$$

Reorganizando la ecuación 2.13 tenemos:

$$\frac{dV}{v_o} = - \frac{dC_A}{-r_A} \quad (2.15)$$

Puesto que,

$$d\tau = - \left(\frac{dC_A}{-r} \right) \quad (2.16)$$

Donde,

$$\tau = \frac{V}{v_o} \quad (2.17)$$

Diferenciando la ecuación 2.17 tenemos:

$$d\tau = \frac{dV}{v_o} \quad (2.18)$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(-r_A) \quad \text{o} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = (-r_A) \quad (2.19)$$

La ecuación 2.19 se utiliza para sustituir los valores de la $(-r_i)$ y obtener el balance de diversos componentes para las reacciones con respecto al número de moles de las especies en los reactores.

Capítulo 2: Metodología de Investigación

$$\frac{d N_{\text{N}}}{d \tau} = K_f P_N - \frac{K_{f1}}{K_{p1}} P_A P_{H_2}^3 + K_{p2} P_N P_{H_2} - \frac{K_{f2}}{K_{p2}} P_P + K_3 \frac{P_N}{P_T} \quad (2.20)$$

donde, el lado derecho de la ecuación (18) es el balance del modelo cinético requerido para la especie con respecto a naftenos.

2.3.4. Condiciones de frontera para el elemento de volumen del reactor reformador.

Para derivar la ecuación de balance de materiales se aplica la ecuación de balance de materiales para el componente nafteno NN, considerando un elemento de volumen por unidad de tiempo y el volumen del uno de los reactores de flujo en pistón.

2.4. Modelo del reactor reformador.

Las ecuaciones de balance de continuidad y energía se utilizan principalmente para desarrollar modelos matemáticos aplicados para el estudio de la reformación de los compuestos hidrocarburos y los efectos de las condiciones de operación en el proceso. Los reactores de reformación catalítica caso de estudio se modelan como un reactor adiabático de flujo en pistón dispuestos en serie.

2.4.1. Balance de masa de cada componente.

En el proceso los componentes de hidrocarburos (C5, C6, C7, C8) se transforman en productos aromáticos estables, este comportamiento es monitoreado por la aplicación de la ley de conservación de masa y energía en un elemento de volumen diferencial de los reactores reformadores.

La ley de conservación de la masa para la reacción de los componentes se aplica a un elemento diferencial de volumen de un reactor y se muestra como:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de flujo del} \\ \text{componente i entrando} \\ \text{al elemento diferencial} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de flujo del} \\ \text{componente i saliendo} \\ \text{del elemento diferencial} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de flujo del} \\ \text{componente i debido} \\ \text{a la reacción química en} \\ \text{el elemento diferencial} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{del componente i en el} \\ \text{elemento diferencial} \end{array} \right]$$

Capítulo 2: Metodología de Investigación

Tabla 2.1. Representación matemática de los términos de la ecuación del balance de masa

Descripción	Unidades	Matemáticamente
Flujo del componente <i>i</i> que entra al elemento diferencial de volumen a través de la frontera (L)	(kg s ⁻¹)	$F_A \cdot \rho_i$
Flujo del componente <i>i</i> que sale del elemento diferencial de volumen a través de la frontera (L+ dL)	(kg s ⁻¹)	$F_{AO} (\rho_i + d\rho_i)$
Velocidad de cambio del componente <i>i</i> debido a la reacción química en el elemento diferencial de volumen	(kg s ⁻¹)	$(-r_i) \rho_i dv \equiv (-r_i) \rho_i A dL$
Velocidad de acumulación del componente <i>i</i> en el elemento diferencial de volumen	(kg s ⁻¹)	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i A dL)$

Combinando estos términos obtenemos la ecuación de balance del caso de estudio,

$$F_{AO} \rho_i = F_{AO} \rho_i + \partial \rho_i + (-r_i) \rho_i A dL + A \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dL \quad (2.21)$$

Reorganizando la ecuación 2.7 tenemos:

$$-A \frac{\partial \rho_i}{\partial t} - F_{AO} \frac{\partial \rho_i}{\partial L} = (-r_i) \rho_i A \quad (2.22)$$

Luego,

$$y_i = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{Alimentación}}} \quad (2.23)$$

y,

$$U_F = \frac{F_{AO}}{A} = \frac{v_o}{A} \quad (2.24)$$

Donde,

U_F = Velocidad superficial (moles/s)

v_o = Flujo molar (moles/s)

A = Area de la sección transversal del reactor

Sustituyendo la ecuación 2.24 en la ecuación 2.22 tenemos:

$$- \frac{\partial y_i}{\partial t} - U_F \frac{\partial y_i}{\partial L} = (-r_i) \quad (2.25)$$

pero,

$$- \frac{\partial y_i}{\partial t} - U_F \frac{\partial y_i}{\partial L} = (-r_i) \quad (2.26)$$

$$\partial L = U_F \cdot \partial \tau \quad (2.27)$$

Capítulo 2: Metodología de Investigación

$$-\frac{\partial y_i}{\partial t} - U_F \cdot \frac{\partial y_i}{U_F \cdot \partial \tau} = (-r_i) \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial y_i}{\partial \tau} = -(-r_i) \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{\partial y_i}{\partial \tau} + (-r_i) = 0 \quad (2.30)$$

$$-\frac{\partial y_i}{\partial t} - \frac{\partial y_i}{\partial \tau} = (-r_i) \quad (2.31)$$

La ecuación anterior es la ecuación del modelo dinámico para los reactores de reformado que describen la conversión fraccional del reactivo i o el rendimiento del producto j a lo largo de los tres reactores en serie.

Por consiguiente, las ecuaciones del modelo dinámico quedan como sigue:

$$-\frac{\partial y_i}{\partial t} - \frac{\partial y_i}{\partial \tau} = (-r_i) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -\frac{\partial y_i}{\partial \tau} - (-r_i) \quad (2.33)$$

2.4.2. Ecuación de energía

La distribución de temperaturas a lo largo del reactor se puede controlar mediante la aplicación de la ley de conservación de la energía en un elemento diferencial de volumen del reactor como se indica a continuación:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Flujo de calor que} \\ \text{entra al elemento} \\ \text{diferencial de volumen} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Flujo de calor que} \\ \text{entra al elemento} \\ \text{diferencial de volumen} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Flujo de calor} \\ \text{absorbido o liberado} \\ \text{debido a reacciones} \\ \text{químicas en el} \\ \text{elemento diferencial de} \\ \text{volumen} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación de} \\ \text{calor en el elemento} \\ \text{diferencial de} \\ \text{volumen} \end{array} \right]$$

Estos términos para un elemento diferencial de volumen del reactor se expresan como se muestra en la tabla 2.2.

Capítulo 2: Metodología de Investigación

Tabla 2.2. Representación matemática de los términos de la ecuación del balance de energía.

Descripción	Unidades	Matemáticamente
Flujo de calor que entra en el elemento	Kj/s	$N_T C_p \rho T$
Flujo de calor que sale del elemento diferencial	Kj/s	$N_T C_p \rho (T + dT)$
Flujo de calor absorbido o liberado debido a reacciones químicas en el elemento diferencial de volumen (n=número de reacciones de reformación)	Kj/s	$(\Delta H_r) (-r_i)_{1 \rightarrow 4} = \sum_{i=1}^n ((\Delta H_r) (-r_i)) \rho A dz$
Velocidad de acumulación de calor en el elemento diferencial de volumen	Kj/s	$\frac{\partial}{\partial t} (A \rho C_p dz)$

$$N_T C_p \rho T = N_T C_p \rho (T + dT) + (\Delta H_r) (-r_i)_{1 \rightarrow 4} A C_p \rho T dz + \frac{\partial}{\partial t} (A C_p \rho T) dz \quad (2.34)$$

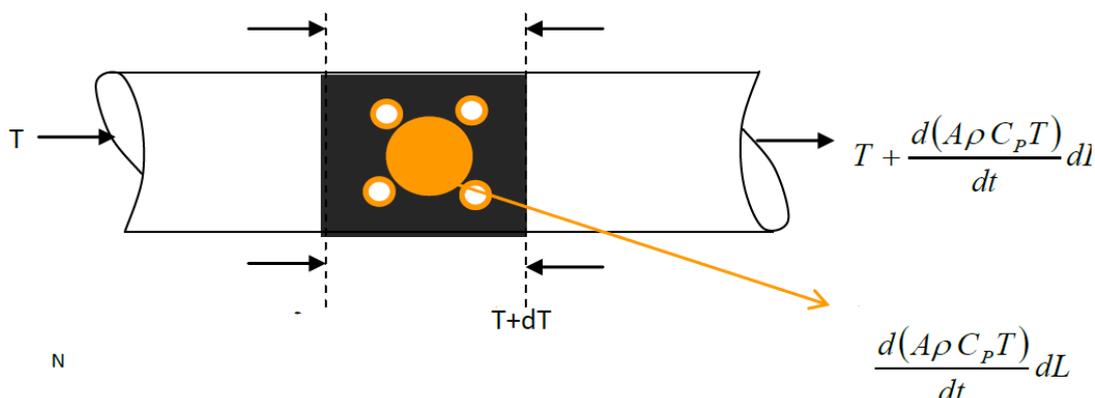


Figura 2.3. Elemento diferencial de volumen del reactor reformador para el balance de energía.

2.4.3. Discretización de las fracciones molares de los componentes de la alimentación en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

$$\frac{dN_{(0)}}{dt} = - \left(\frac{N_{0,z+1} - N_{0,z}}{\Delta L} \right) - K_{f1} N_1 P_T + \frac{K_{f1}}{K_{p1}} N_2 N_4^3 P_T^4 - K_{f2} N_1 P_T^2 N_4 + \frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_3 P_T - K_3 N_1 \quad (2.35)$$

Naftenos, N_N

$$\frac{dN_{(1)}}{dt} = - \left(\frac{N_{1,z+1} - N_{1,z}}{\Delta L} \right) - K_{f1} N_1 P_T + \frac{K_{f1}}{K_{p1}} N_2 N_4^3 P_T^4 - K_{f2} N_1 P_T^2 N_4 + \frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_3 P_T - K_3 N_1 \quad (2.36)$$

$N=1$

Aromáticos, N_A

Capítulo 2: Metodología de Investigación

$$\frac{dN_{(2)}}{dt} = \left(\frac{N_{2,z+1} - N_{2,z}}{\Delta L} \right) + \frac{K_{f1}}{K_{p1}} N_2 N_4^3 P_T^4 - K_{f1} N_1 P_T \quad (2.37)$$

N=2

Parafinas

$$\frac{dN_{(3)}}{dt} = - \left(\frac{N_{3,z+1} - N_{3,z}}{\Delta L} \right) - \frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_3 P_T + K_{f2} N_1 N_4 P_T^2 - K_4 N_3 \quad (2.38)$$

N=3

Hidrógeno, N_{H2}

$$\frac{dN_{(4)}}{dt} = - \left(\frac{N_{4,z+1} - N_{4,z}}{\Delta L} \right) - 3 \left[\left(\frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_2 N_4^3 P_T^4 \right) + K_{f1} N_1 P_T \right] - \left(K_{f2} N_1 N_4 P_T^2 + \frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_3 P_T - \frac{n_c}{3} K_3 N_1 - \frac{n_c - 3}{3} K_4 N_3 \right) \quad (2.39)$$

N=4

Temperatura, T

$$\frac{dN_{(5)}}{dt} = \left(- N_T C_p \frac{(T_{5,z+1} - T_{5,z})}{\Delta z} \right) + 3 \left(\frac{K_{f1}}{K_{p1}} N_2 N_4^3 P_T^4 + K_{f1} N_1 P_T \right) \Delta H_1 - \left(K_{f2} N_1 N_4 P_T^2 + \frac{K_{f2}}{K_{p2}} N_3 P_T \right) \Delta H_2 - \frac{n_c}{3} K_3 N_1 \Delta H_3 - \frac{n_c - 3}{3} K_4 N_3 \Delta H_4 \quad (2.40)$$

N=5

2.4.4. Estimación de parámetros cinéticos.

Esencialmente, las ecuaciones del modelo de reactor desarrollado contienen ciertos parámetros cinéticos que son específicos para las reacciones de fracciones de petróleo. Estos son: constante de velocidad Kf, para la reacción directa, y la reacción inversa, Kr, frecuencia / factor pre - exponencial, energía de activación Ei, constante de equilibrio, Kp, constante de velocidad Kc. Estas constantes, asociadas a las ecuaciones para cada tipo de reacción, en conjunto con las correlaciones empíricas entre parámetros y variables obtenidas para el proceso caso de estudio, fueron utilizadas para la resolución del modelo matemático que describe el comportamiento del proceso de reformación catalítica de naftas instalado en la refinería Camilo Cienfuegos utilizando el *software* profesional PSI.

Capítulo 2: Metodología de Investigación

Para los valores de energía de activación E_i de cada grupo de reacciones se toman los determinados por Bommannan, et al., (1989).

El factor de frecuencia o pre-exponencial o constante de Arrhenius A_{Oij} es una función de la molaridad de la reacción, pero independiente del catalizador utilizado. Por tanto, se utilizan los valores reportados por Bommannam, et al., (1989) en este trabajo.

Otro parámetro que interviene en las reacciones reversibles es la constante de equilibrio K_p , que se puede calcular a partir de consideraciones termodinámicas. No hay diferencias significativas entre los valores reportados en la literatura (Smith, 1959), (Bommannam, Srivastava, y Saraf, 1989), (Radosz y Kramarz, 1978), y (Van der Baan, 1980). Sin embargo, los valores reportados por (Smith, 1959) se encuentran en un lugar intermedio entre los otros valores notificados por lo que se utilizan en este trabajo. Un resumen de los valores de los diferentes parámetros cinéticos utilizados en este trabajo se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros cinéticos empleados en la simulación del caso de estudio.

Reacciones	Parámetros		
	Constante de Arrhenius, A_i	Constante de equilibrio, K_{e_i}	Constante de velocidad de la reacción directa K_{f_i}
Conversión de naftenos a aromáticos	1.19×10^8	$1.0404 \times 10^6 \exp(19 - 50784/RT)$	$9.869 \times 10^{-3} \exp(30.5 - E_1/(R(T+273)))$
Conversión de parafinas a naftenos	4.170×10^{13}	$9.869 \times 10^{-3} \exp(-10.12+8823)/RT)$	$9.869 \times 10^{-3} \exp(30.5 - E_2 / (RT))$
Craqueo de naftenos	4.5881×10^{18}	-	$\exp(48 - E_3 / (R(T+273)))$
Craqueo de parafinas	4.5881×10^{18}	-	$\exp(49 - E_4 / (RT)) E_4 / (RT^2)$

Tabla 2.3 (Continuación)

Reacciones	Calor de reacción, ΔHR (Kj/Kmol de H_2 liberado)	Energía de activación E_i (Kj/Kmol)
Conversión de naftenos a	70928	1.9311
Conversión de parafinas a naftenos	- 44185	3.04422
Craqueo de naftenos	- 56508	3.01067
Craqueo de parafinas	- 51860	3.01067

2.5. Obtención de correlaciones empíricas entre parámetros y variables del proceso caso de estudio.

La manera en que influyen las variables independientes sobre el comportamiento del proceso real nos brinda una caracterización específica del proceso caso de estudio.

Para determinar el conocimiento que aportan una o varias variables independientes sobre el comportamiento de otra variable dependiente, que será una magnitud continua, se cuenta con datos experimentales obtenidos a partir análisis de laboratorio realizados a la materia prima y productos y el histórico de fichas reales del bloque de reformación catalítica registrados en la base de datos de la interface exaquantum que registra y archiva en valores numéricos el comportamiento de cada parámetro de operación para el año 2011. Realizando análisis de regresión múltiple y simple, apoyado en el programa Statgraphics Plus se determina la influencia de cada parámetro de operación sobre las principales características del producto reformado. Las correlaciones obtenidas se muestran en la tabla 3.1 del capítulo 3.

Las medias condicionadas serán función de los valores de las variables independientes, y la expresión explícita de la función que mejor ajuste al modelo, dependerá de la naturaleza de la relación existente entre las variables. Esta es la idea de un modelo general de regresión.

Para los casos que se utilizaron coeficientes de correlación para múltiples pares de variables usando la opción análisis de regresión múltiple, el coeficiente de determinación es el cuadrado del de correlación y representa el porcentaje de la variación de la variable dependiente que es explicado por la independiente. Cuando la correlación es 1 o -1 este coeficiente indica que la variable independiente explica de manera absoluta (100%) el comportamiento de la dependiente.

2.6. Modelación del proceso de reformación catalítica mediante la utilización del software profesional PSI

El comportamiento fenomenológico del proceso está descrito por las ecuaciones de balance de masa y energía que se han venido describiendo en epígrafes anteriores, estas, resumidas y compatibilizadas para ser introducidas en el *software* de simulación nos queda como sigue.

- Balance de energía para el proceso de reformación catalítica

Capítulo 2: Metodología de Investigación

$$\frac{dT_j}{dMc} = mc * \frac{(dH_4 * 2 * R_4 + dH_3 * 3 * R_3 + dH_2 * R_2 - dH_1 * R_1)}{G * cp} \quad (2.41)$$

Estas es entonces la ecuación general del balance de energía para el proceso caso de estudio, siendo:

V: volumen de reactor, N_j : flujo molar de componente j, R_i : velocidad de la reacción i, η : coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i. ΔH : entalpía de reacción, G: flujo másico de gases, cp : calor específico del gas.

- Balance de masa para el proceso de reformación catalítica

La ecuación general del balance de masa es como sigue:

$$\frac{dN_j}{dMc} = \sum_i R_i$$

Luego tenemos el balance de materiales para cada componente.

Balance de masa A (Aromáticos).

$$\frac{dN_A}{dMc} = mc * \sum_i R_i$$

Balance de masa N (Naftenos)

$$\frac{dN_N}{dMc} = mc * (-R_1 - R_2 - R_3) * (nN > 0)$$

Balance de masa P (Parafinas)

$$\frac{dN_P}{dMc} = mc * (R_2 - R_4) * (yP > 0)$$

Balance de masa H (Hidrógeno)

$$\frac{dN_H}{dMc} = mc * (3 * R_1 - R_2 - 3 * R_3 - 2 * R_4)$$

Balance de masa G (Gases)

$$\frac{dN_G}{dMc} = mc * (R_3 + R_4)$$

$$Yg = \frac{N_G}{Nt}$$

$$Pg = P * Yg$$

Capítulo 2: Metodología de Investigación

Donde:

mc= masa del catalizador, yA= concentración de aromáticos, yN=concentración de naftenos, yP= concentración de parafinas, yH= concentración de hidrógeno, yG=concentración de gases, T= temperatura, P= presión.

Caída de presión en la cama de catalizador

$$\frac{dP}{dZ} = \frac{Z \max^* (-1)^* ff^* 1e - 3 + G^{\wedge}2}{A^{\wedge}2 * den * dPa}$$

$$ff = ell(1 - ell)^{\wedge}3 * \frac{(1.75 + 4.2 * Re^{\wedge}0.83333 * ell)}{Re}$$

Donde:

ell: (1-ev) espacio lleno, Re : # de Reynol, G: flujo másico, Z: distancia, Zmax: ancho de la cama, ff: coeficiente de fricción, den: densidad del gas, dpa: diámetro de partícula de catalizador.

2.6.1. Ajuste del parámetro Ac utilizado en el modelo del proceso.

Utilizando las ecuaciones empíricas 3.9, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 determinadas aplicando regresión múltiple no lineal mediante el software Statgraphics, se ajustan los parámetros Ac y df1 para cada reactor a los datos experimentales del 07/02/2011, 08/03/2011, 23/03/2011, 05/04/2011, 16/05/2011 y 07/06/2011 resultando. El parámetro Ac esta contenido el efecto de la pérdida de actividad del catalizador y el parámetro df1 que ajusta el efecto de la temperatura sobre la reacción.

2.7. Optimización del proceso caso de estudio.

Para llevar a cabo la optimización del proceso de reformación catalítica de nafta se siguen a través de esta investigación tres pasos generales:

1. Síntesis del proceso caso de estudio
2. Simulación del caso de estudio
3. Optimización del caso de estudio

Se conocen las condiciones iniciales de la materia prima que a través de la estructura del proceso se le realizan las transformaciones para obtener productos con las especificaciones deseadas.

Las condiciones de entrada y la estructura del proceso determinan las variables de salida.

Capítulo 2: Metodología de Investigación

Hecho esto, definimos la función objetivo de forma tal que permita determinar los mejores valores de las condiciones de entrada y parámetros de operación que garanticen el valor deseado en la variable de salida.

Para darle respuesta al problema científico la investigación se centra en encontrar parámetros de operación del proceso caso de estudio tales que garanticen un número de octano investigativo de 90.5 a la salida de los reactores de reformación. En este sentido es necesario aclarar que la gasolina comercial que se obtiene en la refinería Camilo Cienfuegos debe tener un valor mínimo de octano investigativo de 90.0. Esta se obtiene mezclando nafta ligera, con un RON de 70.0 con el catalizado proveniente de la reformación catalítica, para ello este último debe tener un RON de 90.5 para lograr un producto final con la especificación deseada. Luego, la función objetivo a optimizar queda como sigue:

$$F_{obj} = 100 * ((RON_r - 90.5)/90.5)^2 + ((Fr - Fr_{ex})/Fr_{ex})^2 + ((PO - PO_{ex})/PO_{ex})^2 + ((y_{Hc} - y_{Hr})/y_{Hc})^2 \quad (2.45)$$

Donde:

RON_r = Número de octano investigativo del reformado.

Fr = Flujo de gas de recicló.

y_{Hr} = Concentración de hidrógeno en el gas de recicló.

y_{Hc} = Producción de hidrógeno de la unidad de reformación.

Fr_{ex} y PO_{ex} son calculados a partir de las ecuaciones empíricas determinadas en Statgrafic.

Las variables a optimizar son Fr, F_n, PO, T₀, yHr para obtener un número de octano investigativo de 90.5 en el producto reformado.

2.8. Análisis económico.

Teniendo en cuenta que el análisis económico se efectúa a partir de la comparación de dos variantes del proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería camilo Cienfuegos, se asume que el consumo de energía eléctrica y reactivos es el mismo en ambos casos, ya que esto depende fundamentalmente de las características de la materia prima, entonces centramos el análisis en el consumo de *fuel oil*, que completa los tres indicadores fundamentales que inciden en el costo de operación de la planta.

El análisis se centra entonces en la diferencia en el consumo de combustible *fuel oil* al aplicar la operación normal y la operación con parámetros optimizados para obtener un producto final con 90.5 número de octano. Pa ello se calcula la necesidad de energía para

Capítulo 2: Metodología de Investigación

elevar la temperatura de la alimentación de nafta al reactor R-202, R-203 y R-204 en el horno F-203 como:

$$Q=m \text{ cp } dT \quad (2.46)$$

Donde:

M= masa de nafta de alimentación

Cp= calor específico de la nafta de alimentación

dT: temperatura a elevar

El cp de cada componente se calcula aplicando las ecuaciones según Perrys, 1987, tabla 2.194.

El calor específico de la mezcla se determina por la sumatoria de los cp de cada componente multiplicado por la composición de este.

Luego, la necesidad de energía Q se divide por el poder calórico del *fuel oil* (40546 kj/kg) y obtenemos la demanda combustible que se necesita para llevar a cabo el calentamiento de la materia prima. Luego se divide esta demanda por el flujo de nafta de alimentación y se determina el índice de consumo de *fuel oil* (cantidad de *fuel oil* por unidad de alimentación). Estos pasos se repiten para cada corrida de la variante de operación normal y de la operación con parámetros óptimos. La diferencia entre el consumo de combustible en operación normal y operando con parámetros óptimos nos da la medida del ahorro o el consumo en exceso de fuel oil, mostrando el impacto económico de la aplicación de una u otra variante.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

3.1. Resultados del cálculo del índice de capacidad para el proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.

En las figuras 3.1 a la 3.6 se muestra el resultado gráfico del cálculo del índice de capacidad en las etapas medulares del proceso caso de estudio.

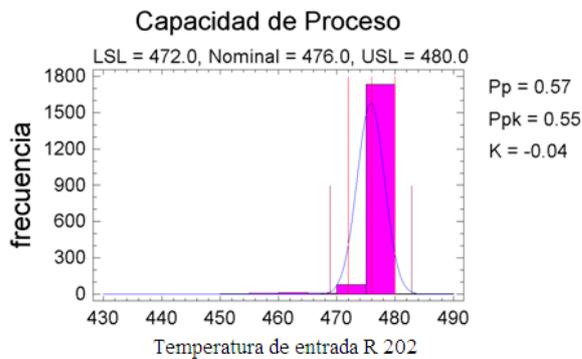


Figura 3.1. Análisis de capacidad de proceso a la entrada del reactor R 202

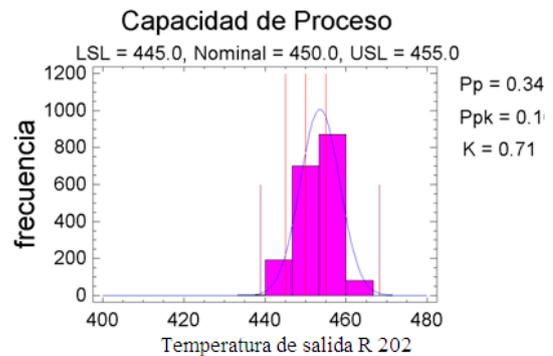


Figura 3.2. Análisis de capacidad de proceso a la salida del reactor R 202

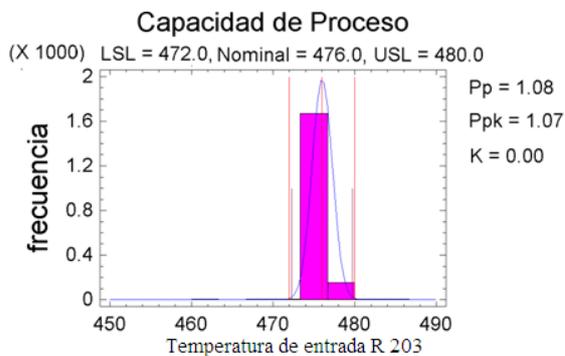


Figura 3.3. Análisis de capacidad de proceso a la entrada del reactor R 203

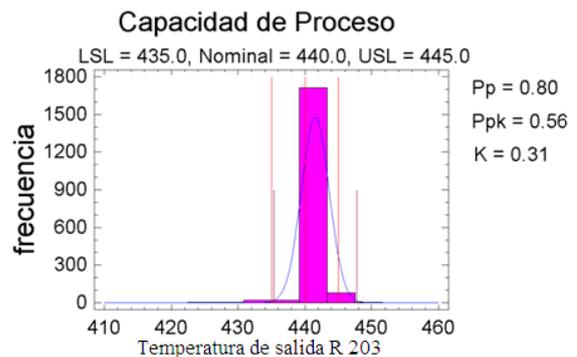


Figura 3.4. Análisis de capacidad de proceso a la salida del reactor R 203

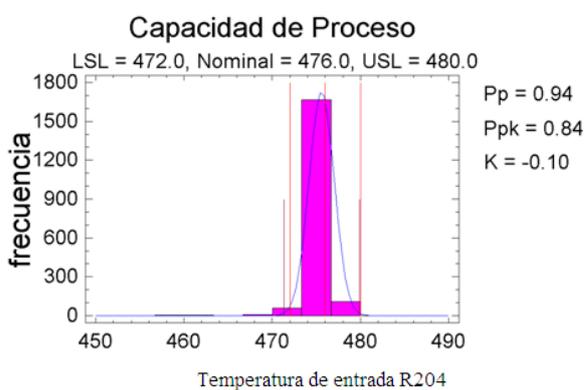


Figura 3.5. Análisis de capacidad de proceso a la entrada del reactor R 204

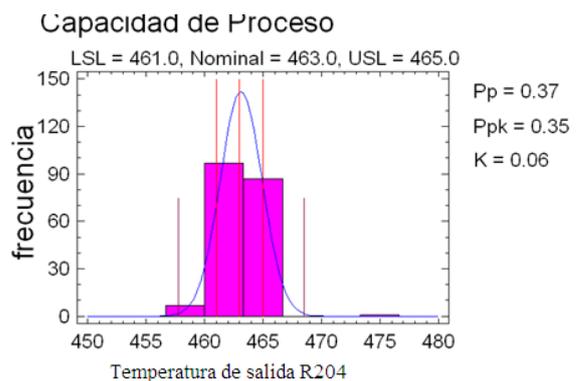


Figura 3.6. Análisis de capacidad de proceso a la salida del reactor R 204

De acuerdo con los resultados estadísticos del cálculo del índice de capacidad para la variable temperatura en la entrada y salida de cada reactor se observa inestabilidad

Capítulo 3: Análisis de resultados.

considerable de este parámetro lo que se denota que el proceso se encuentra fuera de control tecnológico, ya que, excepto para la temperatura de entrada del R-203 este indicador es menor que uno. Este resultado refuerza la hipótesis planteada para la elaboración de la presente investigación.

Adicionalmente, se muestra en la figura 3.7 el comportamiento, en el periodo que abarca la investigación, del parámetro principal que rige la calidad del producto final que se obtiene en la etapa de proceso caso de estudio.

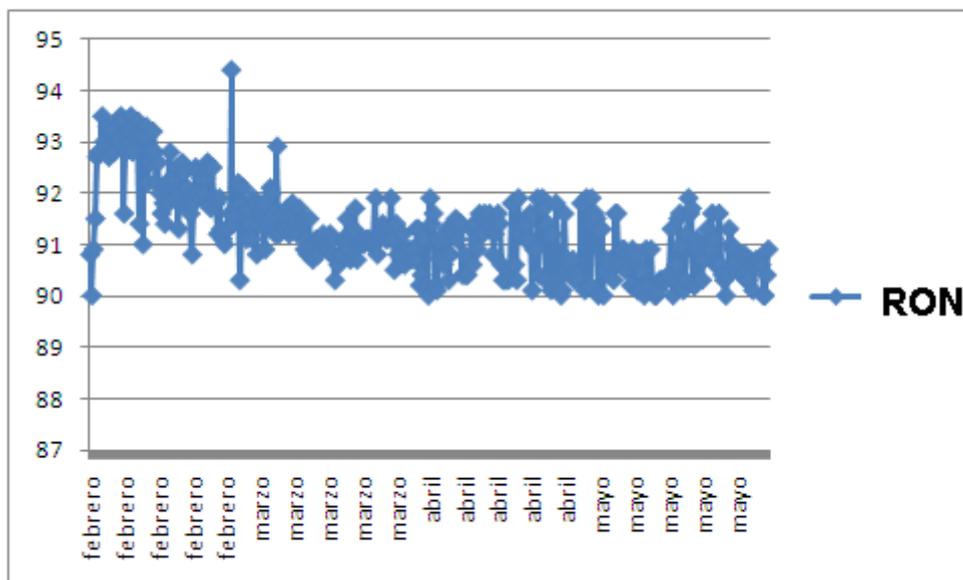


Figura 3.7. Comportamiento del número de octano del reformado en el periodo evaluado

Se observa en el número de octano obtenido a partir de análisis de laboratorio en el periodo, que aunque sigue una tendencia, lo hace de forma inestable con un grado de dispersión apreciable en los valores puntuales.

3.2. Resultados de la determinación de correlaciones empíricas para el proceso caso de estudio

En la tabla 3.1 se muestran las correlaciones determinadas para el proceso de reformación catalítica mediante el *software* Statgrafic plus que caracterizan particularmente el proceso objeto de esta investigación.

De las correlaciones obtenidas se escogen las que representan de modo más acertado el proceso de reformación catalítica de naftas instalado en la refinería Camilo Cienfuegos para ser utilizadas en el modelo matemático que describe el comportamiento de esta unidad.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.1. Correlaciones empíricas determinadas para el proceso de reformación catalítica instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.

Correlaciones	R cuadrado (%)	Ecuac.
$C_5^+(\% \text{ peso}) = -721,442 + 2,88889 * RON_R + 8,3251 * (N+2A)f$	100	3.1
$C_5^+(\% \text{ peso}) = 215.839 - 0.286887 * T_{WAIT} + 0.896327 * G_{Nafta} - 1.54952 * H_2/HC - 3.95367 * Kf$	83,2249	3.2
$RON(CE) = 81.1724 + 0.188302 * \% A$	81..903	3.3
$N = -792,124 + 73,1818 * Kf$	75,7576	3.4
$Aa = 770,955 - 67,2727 * Kf$	75,7576	3.5
$C_5+(\% \text{ vol}) = 13,4258 + 0,00137817 * RON_R^2 - 0,262064 * RON_R - 0,0378085 * K$	67,7152	3.6
$C_5^+(\% \text{ peso}) = -4888.17 - 0.626677 * RON_R^2 + 112.686 * RON_R - 8.32057 * K$	48,6068	3.7
$C_5^+(\% \text{ peso}) = 319,119 - 2,66092 * RON_R + 0,108959 * (N+2A)f$	44,9365	3.8
$df1 = 0.988 - 0.00529289 * db_{nafta} + 0.01932 * dH2Hc - 0.0109552 * dPef + .00441977 * dWait + 0.0115838 * PDT$	100	3.9
$df1 = 0.996485 - 0.00866696 * db_{nafta} + 0.0246089 * dH2Hc - 0.0142636 * dPef + 0.0060207 * dWait$	95.6528	3.10
$lnAc1 = -0.0227085 + 0.00353317 * df_{naf} + 0.00445576 * dH2Hc - 0.000537089 * dPEF - 0.000431468 * dwait$	99.2352	3.11
$lnAc1 = -0.015228 + 0.000629577 * df_{naf} + 0.00410396 * dH2Hc - 0.000558741 * dPEF - 0.025828 * DTP$	99.8975	3.12
$lnAc2 = 4.41452E-10 - 0.0358903 * df_{naf} + 0.0870731 * dH2Hc - 0.0558207 * dPEF + 0.0240665 * dwait - 0.0893162 * DPT03$	100	3.13
$lnAc3 = -2.97275E-10 + 0.0300423 * df_{naf} - 0.0858064 * dH2Hc + 0.0395812 * dPEF - 0.0171401 * dwait - 0.0680811 * DPT04$	100	3.14
$RON_R = 54.8181 + 0.63611 * yv_{Are}$	87,3203	3.15
$RON_R = 69.843 + 34.0791 * yv_{AR204}$	80,6393	3.16
$yv_{Are} = -12.1949 + 107.517 * yv_{AR204}$	98,7052	3.17
$renvre = -27686.7 + 351.5 * renvr$		3.18
$renvre = -96.4835 + 2.30111 * renvr$		3.19
$P0ex = (2.334 + 0.716794 * P + 0.00609717 * Fn) * 98.0665$	97,2998	3.20
$Pb204 = (3.59719 + 0.933309 * P / 98.0665 - 0.0327442 * Fn - 0.0000308411 * Fr) * 98.0665$	82.7231	3.21
$POP = 21.07 * 98.0665 / Pb204$	82,7231	3.22
$Frex = \exp(11.3086 + 2.08655 * \ln(POP) - 0.238184 * \ln(T))$		3.23
$\ln Q = 11.3086 + 2.08655 * \ln P2P1 - 0.238184 * \ln T(B-204)$	43,7417	3.24

Donde, C5+% peso = rendimiento de reformado en % peso; renvre= rendimiento volumétrico de reformado; RONr = número de octano del reformado; N = por ciento

Capítulo 3: Análisis de resultados.

volumen de naftenos; A = por ciento volumen de aromáticos; K = factor de caracterización ($K_f = T_{br} * 0.333 / S_p$); T_{br} = temperatura media absoluta de la alimentación ($^{\circ}R$); S_p = gravedad específica de la alimentación; H_2/HC = relación hidrogeno/ hidrocarburo; RON (CE) = número de octano del catalizado estable; A_c = coeficientes de actividad relativa (o eficiencia) del catalizador; d = días desde que arrancó el reactor, luego de regenerado el catalizador; f_{nafta} = flujo de nafta de inyector; $F_{reciclo}$ = flujo de gas de reciclo; df_1 = parámetro de ajuste de la ecuación de balance de energía; y_{vARe} = concentración volumétrica de aromáticos en el reformado (%v); y_{vAR204} = concentración volumétrica de aromáticos a la salida del R-204 (%v); y_{vNn} = concentración volumétrica de naftenos en la alimentación; y_{vAn} = concentración volumétrica de aromáticos en la alimentación; P_0 presión de Entrada al reactor R-202; P_{mn} = peso molecular de la nafta hidrofinada; $T(B-204)$ = Temperatura de salida del tambor B-204.

3.2.1. Selección de las correlaciones empíricas a utilizar en la elaboración del modelo matemático para la simulación del proceso caso de estudio.

Para llevar a cabo la construcción del modelo matemático que describe el proceso de reformación catalítica instalado en la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos se escogen las correlaciones que mejor explican la influencia de cada variable específica sobre una característica determinada.

Ecuación 3.16: ($RON_R = 69.843 + 34.0791 * y_{vAR204}$)

Para la obtención de esta correlación se utilizan datos experimentales de número de octano en el reformado (RON_R) y concentración de aromáticos a la salida del reactor R-204 (y_{vAR204}) reportados en la planta para los meses comprendidos de febrero a septiembre del año 2011. El modelo aplicado para este caso es de regresión lineal múltiple. En el gráfico de la figura 3.7 se muestra como varia esta relación.

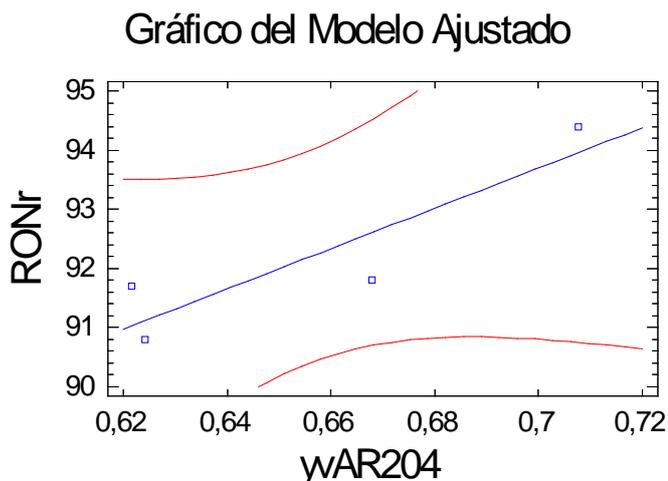


Figura 3.7. Correlación entre número de octano del reformado y la concentración de aromáticos a la salida del reactor R-204.

La curva que representa la variabilidad del número de octano con la concentración de aromáticos presenta un coeficiente de correlación de 0.957994 garantizando una relación moderadamente fuerte entre las variables por lo que es aplicable a los efectos de la presente investigación.

Ecuación 3.20: $P_{0ex} = (2.334 + 0.716794 * P + 0.00609717 * F_n) * 98.0665$

Esta correlación se ajustó a un modelo de regresión lineal múltiple y describe la relación que existe entre la presión de entrada al reactor R-202 y las variables independientes presión de salida del compresor C-202 y flujo de inyect. Para la obtención de esta correlación se utilizan 1058 datos experimentales obtenidos de reportes de laboratorios para el año 2011, explicando el modelo un 97.2998% de la variabilidad en la presión de entrada del reactor R-202. En el gráfico de la figura 3.8 se muestra este comportamiento.

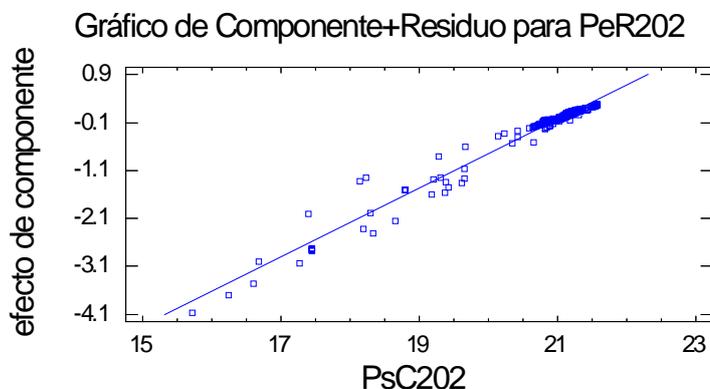


Figura 3.8. Relación entre las variables independientes presión de salida del compresor C-202 y flujo de inyect con la presión de entrada al reactor R-202.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

En el gráfico se puede apreciar que hay cierta dispersión en los datos, pero es preciso señalar que existe una región donde están agrupados una gran parte de estos por lo que el comportamiento se puede considerar satisfactorio. Esta correlación explica un 97.2898% de la variabilidad en la presión de entrada al reactor R-202.

$$\text{Ecuación 3.22: } Pb_{204} = (3.59719 + 0.933309 * P / 98.0665 - 0.0327442 * Fr - 0.0000308411 * Fr) * 98.0665$$

Para la determinación de esta correlación se utilizó un análisis de regresión múltiple que describe la relación de la presión de salida del tambor separador B-204, ubicado a la salida del tercer reactor de reformación, con tres variables independientes: presión de salida del reactor R-204, flujo de inyectos y flujo de los gases de reciclo. Para ello se utilizaron 1058 datos experimentales tomados de reportes de laboratorio para el año 2011. El parámetro estadístico R cuadrado nos indica como el modelo explica un 92.7231% la variabilidad en la presión de salida del tambor separador B-204.

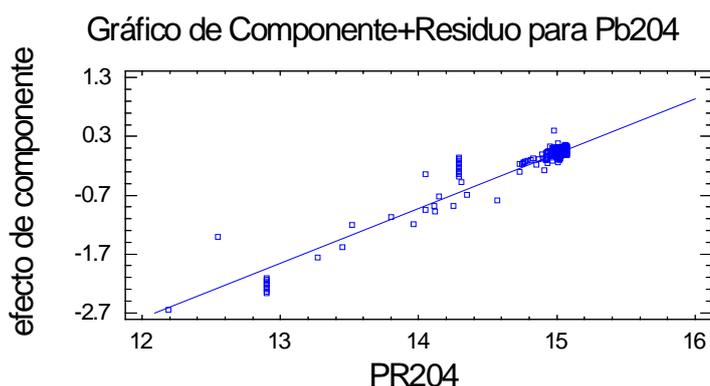


Figura 3.9. Relación entre la presión de salida del tambor separador B-204 y las variables independientes presión de salida del reactor R-204, flujo de inyectos y flujo de los gases de reciclo.

En el gráfico de la figura 3.9 se observa la dispersión en algunos de los valores tomados, aunque el grueso de los datos se encuentran relativamente sobre la línea y el coeficiente de correlación presenta un valor de 0.974456 por lo que se tomó esta correlación para emplearla en la elaboración del modelo matemático para el proceso de reformación catalítica caso de estudio.

Ecuaciones 3.11, 3.12, 3.13, 3.14: (lnAC)

Estas correlaciones se realizan con el fin de relacionar la actividad catalítica en los reactores R-202, 203 y 204 como variable dependiente respecto a las tres variables

Capítulo 3: Análisis de resultados.

independientes; días por WAIT, días con igual relación hidrógeno hidrocarburo y días con igual flujo de nafta hidrofinada desde que arranca limpio el reactor.

Los datos se ajustaron a un modelo de regresión múltiple obteniendo excelentes resultados estadísticos ya que el modelo explica un 99.2352 % de variabilidad del logaritmo neperiano de la actividad catalítica para cada caso.

$$\ln Ac1 = -0.0227085 + 0.00353317 * dfnaf + 0.00445576 * dH2Hc - 0.000537089 * dPEF - 0.000431468 * dwait$$

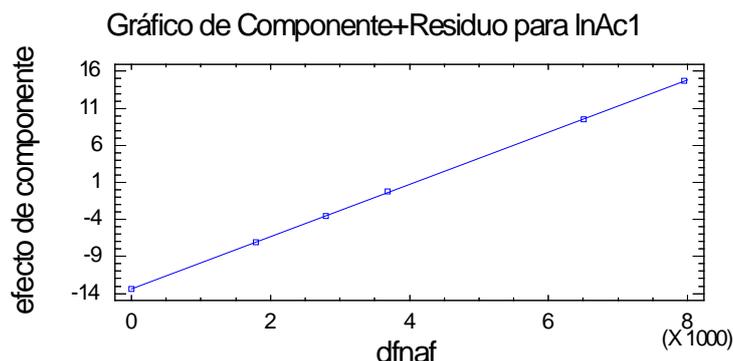


Figura 3.10. Efectos de los componentes relación hidrógeno / hidrocarburo, presión de entrada, perfil de temperatura en el reactor y logaritmo neperiano de la actividad catalítica col el flujo de inyectó.

Los resultados se ajustaron a un modelo de regresión múltiple obteniendo excelentes resultados estadísticos ya que el modelo explica un 99.8975 % de variabilidad del logaritmo neperiano de la actividad catalítica para cada caso.

$$\ln Ac1 = -0.015228 + 0.000629577 * dfnaf + 0.00410396 * dH2Hc - 0.000558741 * dPEF - 0.025828 * DTP$$

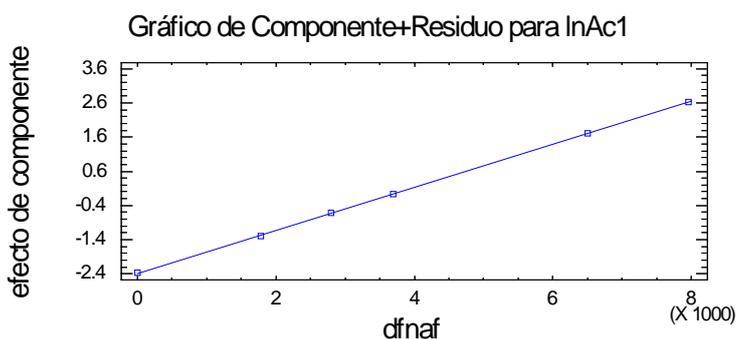


Figura 3.11. Efectos de los componentes (Relación hidrógeno – hidrocarburo, presión de entrada y diferencial de temperatura) y logaritmo neperiano de la actividad catalítica con el flujo de inyectó.

El modelo de regresión lineal múltiple utilizado para describir esta correlación explica 100 % de la variabilidad del lnAc2.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

$$\ln Ac2 = 4.41452E-10 - 0.0358903 * dfnaf + 0.0870731 * dH2Hc - 0.0558207 * dPEF + 0.0240665 * dwait - 0.0893162 * DPT03$$

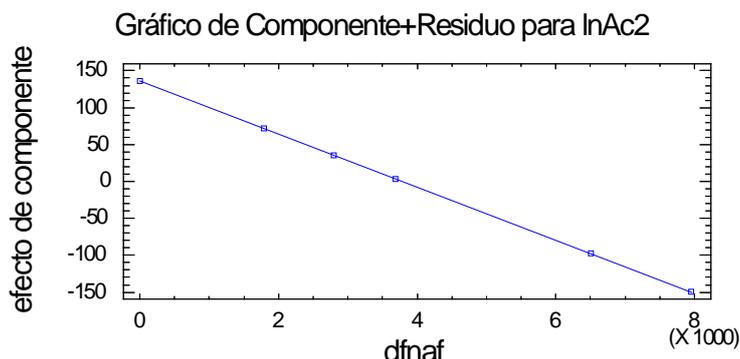


Figura 3.12. Efectos de los componentes (Relación hidrógeno – hidrocarburo, presión de entrada, perfil de temperatura y diferencial de presión) y logaritmo neperiano de la actividad catalítica con el flujo de inyector.

El modelo de regresión lineal múltiple utilizado para describir esta correlación explica 100 % de la variabilidad del lnAc3.

$$\ln Ac3 = -2.97275E-10 + 0.0300423 * dfnaf - 0.0858064 * dH2Hc + 0.0395812 * dPEF - 0.0171401 * dwait - 0.0680811 * DPT04$$

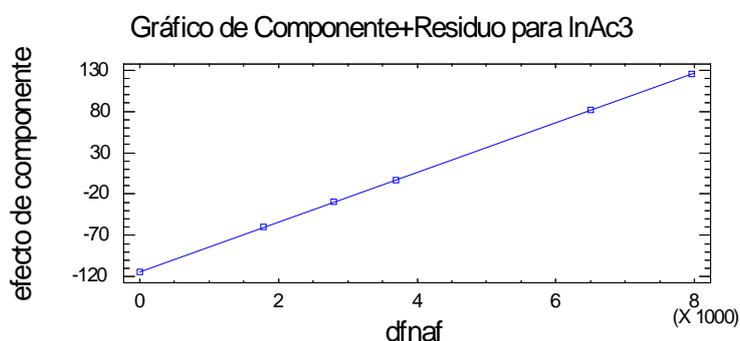


Figura 3.13. Efectos de los componentes (Relación hidrógeno – hidrocarburo, presión de entrada, perfil de temperatura y diferencial de presión) y logaritmo neperiano de la actividad catalítica con el flujo de inyector.

Como podemos observar en los gráficos de efecto de los componentes no hay dispersión en los datos, lo cual denota resultados excelentes y nos inclina a utilizar estas correlaciones en la simulación del proceso de reformación catalítica objeto de estudio.

3.3. Resultados de la simulación del proceso de reformación catalítica de nafta.

Como se detalla en el capítulo 2, el proceso de reformación catalítica es de alta complejidad y su simulación comprende la interacción del modelo químico-físico conformado a partir de las ecuaciones de velocidad y los balances de masa y energía con

Capítulo 3: Análisis de resultados.

una serie de correlaciones empíricas determinadas según se explica en el capítulo 2 que caracterizan específicamente el proceso de reformación catalítica de naftas instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.

3.3.1. Resultados del ajuste del parámetro Ac utilizado en el modelo del caso de estudio.

En la tabla 3.2 se muestran los resultados del cálculo de los parámetros de ajuste Ac y df1 determinados a partir de los datos experimentales tomados para las corridas de los días 7/2, 8/3, 23/3, 5/4, 16/5 y 7/6 de año 2011

Tabla 3.1. Parámetros Ac y df1 para las corridas de los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011

Días	Ac1	Ac2	Ac3	df1
07/02/2011	1.00	1.00	1.00	1.01
08/03/2011	0.52	0.34	0.55	0.84
23/03/2011	0.33	0.25	0.21	0.90
05/04/2011	0.34	0.34	0.60	0.81
16/05/2011	0.24	0.30	0.55	0.78
07/06/2011	0.22	0.24	0.13	0.86

Se puede apreciar en los resultados obtenidos para el parámetro Ac que este disminuye a medida que pasa el tiempo denotando la pérdida de actividad del catalizador. Entre el 23/3 y el 5/4 se observa un aumento de actividad debido a un aumento en el perfil de temperatura sucedido en ese periodo.

El parámetro df1 disminuye enseguida que aparecen los primeros rastros de coque depositados sobre el catalizador.

3.3.2. Resultados de la validación del modelo obtenido para la simulación del caso de estudio.

Como vía de validación de los resultados obtenidos en la simulación del proceso de reformación catalítica, se realiza una comparación entre los resultados obtenidos por la simulación del software PSI y los datos experimentales de la planta, tomando como referencia las variables operacionales det1, 2,3: diferencia de temperatura en el reactor 1, 2,3; RendR: rendimiento de reformado; RONR: número de octano en el reformado y yva: concentración volumétrica de aromáticos para los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011. Se considera que el modelo describe el proceso caso de estudio si las desviaciones entre los valores simulados y los determinados analíticamente a partir de muestras tomadas en el proceso real son menores que 5%. A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada corrida.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

7 de febrero

Tabla 3.2. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 7/2.

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	30.04214	29.61	-1.452
det2	⁰ C	33.53124	34.87	3.843
det3	⁰ C	13.33115	13.25	0.151
RendR	% Vol.	67.17418	68.8	2.369
RONR	-----	91.37264	91.7	0.359
yva	% Vol.	63.19426	63.2	0.016

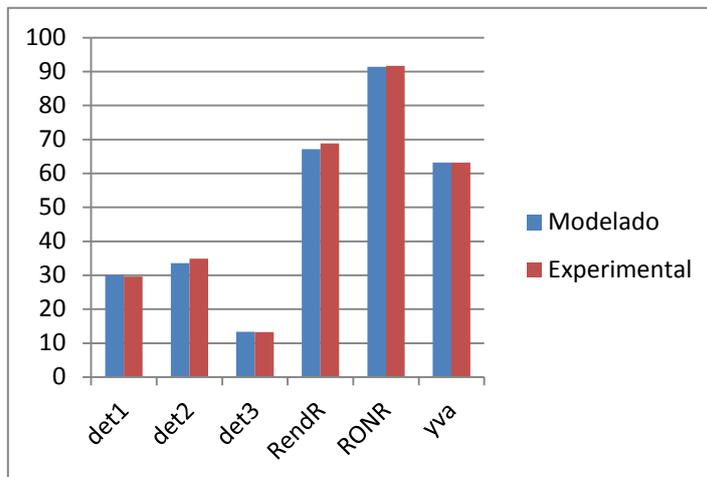


Figura 3.14. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 7/2

8 de Marzo

Tabla 3.3. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 8/3

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	24.79596	24.11	2.820
det2	⁰ C	34.36154	34.96	1.716
det3	⁰ C	10.94352	11.09	1.353
RendR	% Vol.	65.32254	68.01	3.941
RONR	-----	91.19365	91.45	0.229
yva	% Vol.	61.48125	62.63	1.836

Capítulo 3: Análisis de resultados.

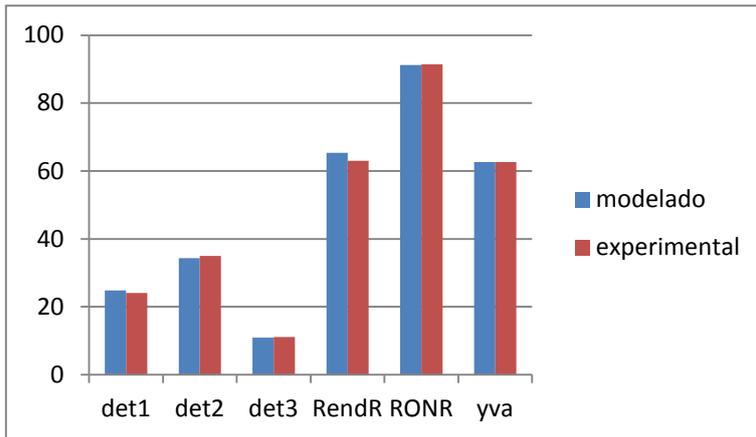


Figura 3.15. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 8/3

23 de marzo

Tabla 3.4. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 23/3

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	25.91947	24.71	-4.856
det2	⁰ C	32.68296	33.45	2.156
det3	⁰ C	11.32635	11.52	1.736
RendR	% Vol.	66.11564	65.96	-0.319
RONR	-----	92.05153	91.86	-0.027
yva	% Vol.	65.49185	65.14	-0.537

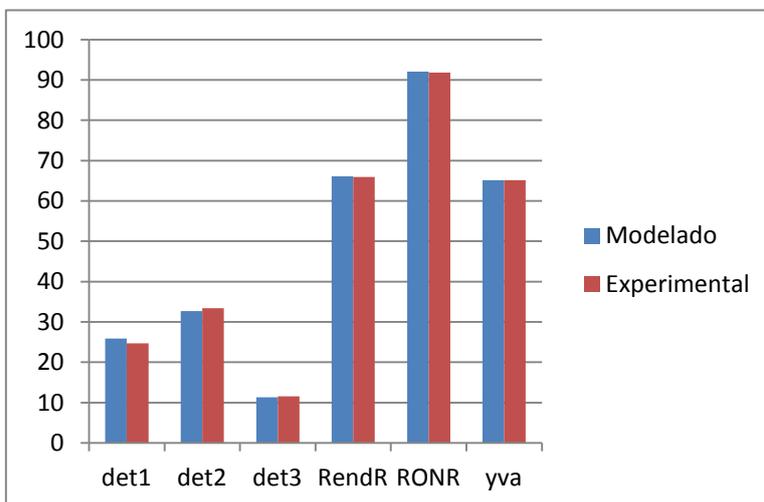


Figura 3.16. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 23/3

Capítulo 3: Análisis de resultados.

5 de Abril

Tabla 3.5. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 5/4

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	19.24185	18.92	-1.691
det2	⁰ C	33.14125	33.89	2.213
det3	⁰ C	12.19257	12.32	1.055
RendR	% Vol.	65.65358	64.78	-1.343
RONR	-----	91.91154	92.1	0.206
yva	% Vol.	64.76325	65.14	0.583

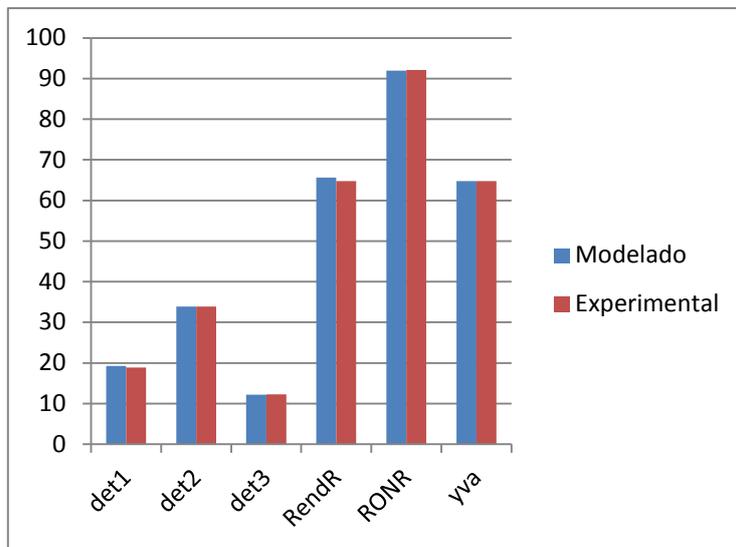


Figura 3.17. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 5/4

16 de Mayo

Tabla 3.6. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 16/5

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	14.78193	14.46	-2.213
det2	⁰ C	33.03357	33.47	1.315
det3	⁰ C	12.84153	13.10	1.985
RendR	% Vol.	65.96437	64.78	-1.822
RONR	-----	90.96282	92.1	1.238
yva	% Vol.	61.96257	64.76	4.324

Capítulo 3: Análisis de resultados.

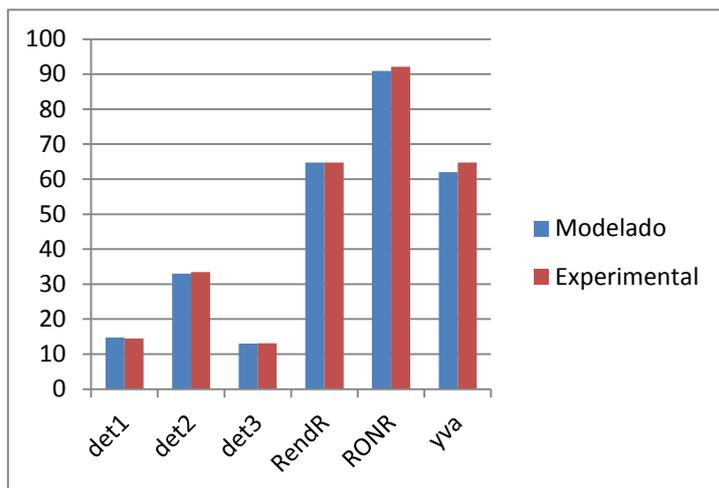


Figura 3.18. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 16/5

7 de Junio

Tabla 3.7. Resultados de la comparación de los datos experimentales y simulados para la corrida del día 7/6

Variable	U/M	Modelado	Experimental	Desviación %
det1	⁰ C	13.96054	14.47	3.525
det2	⁰ C	34.05256	33.75	-0.889
det3	⁰ C	13.69341	13.91	1.582
RendR	% Vol.	62.97294	63.42	0.710
RONR	-----	88.05257	90.7	2.922
yva	% Vol.	53.43254	53.40	-0.056

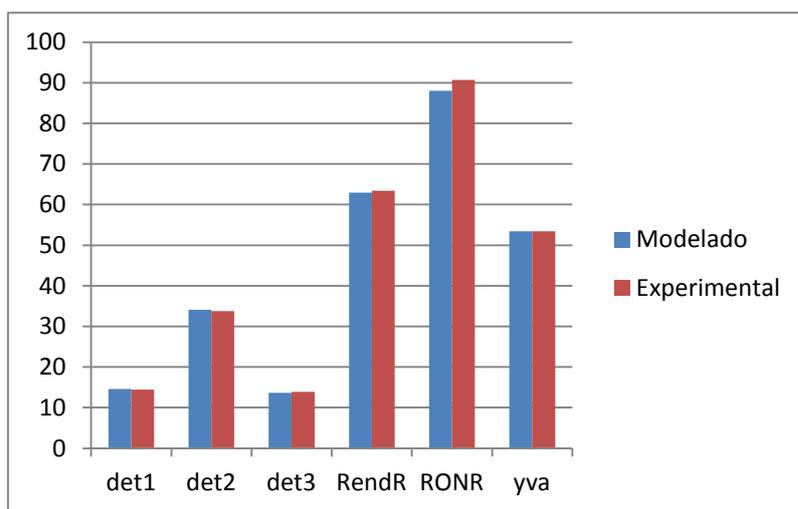


Figura 3.19. Comparación gráfica de las variables confrontadas para la corrida del día 7/6

Como se aprecia en cada uno de los resultados obtenidos de las comparaciones entre los resultados analíticos y los obtenidos a partir de la simulación, estos últimos no presentan

Capítulo 3: Análisis de resultados.

desviaciones superiores a 5% por lo que se considera que el modelo planteado para la simulación del proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos describe el comportamiento del proceso real.

3.3.3. Resultados del análisis de sensibilidad.

Para realizar el análisis de sensibilidad se efectúan corridas para los días 7/2, 8/3, 23/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011 y se verifica el rendimiento de aromáticos, naftenos, parafinas, hidrógeno y gases así como el comportamiento de la temperatura y la presión a través de los tres reactores en serie.

Tabla 3.8. Resultados de la simulación para el día 07/02/2011

Mc/Mc	yA	yN	yP	yH	yG	T °C	P
0	0.0209203	0.0202549	0.0457761	0.00593365	0.906935	468.16	17.2512
0.1	0.0290763	0.0112388	0.0438878	0.00635253	0.909269	439.82	17.2402
0.2	0.0295476	0.0107183	0.0437815	0.00637261	0.909405	451.68	16.6477
0.3	0.0295476	0.0107183	0.0437815	0.00637261	0.909405	467.53	15.9577
0.4	0.0368318	0.0031515	0.040977	0.00747938	0.911389	444.21	15.8553
0.5	0.0384015	0.0017079	0.039963	0.00797376	0.911783	438.85	15.8509
0.6	0.0390615	0.0012210	0.0392645	0.00835714	0.911925	436.83	15.8447
0.7	0.0392612	0.0011064	0.0389787	0.00852174	0.911962	444.92	15.6445
0.8	0.0392612	0.0011064	0.0389787	0.00852174	0.911962	461.17	15.2745
0.9	0.0409103	0.0010239	0.0347701	0.0110055	0.91212	465.92	15.0997
1	0.0430431	0.00090275	0.0293236	0.0142424	0.912319	462.22	15.0963
1.1	0.0444964	0.00083502	2.56E-02	0.0165029	0.912444	459.76	15.0915
1.2	0.0455845	0.00079190	2.27E-02	0.0182281	0.912532	457.97	15.0844
1.3	0.0464454	0.00076167	2.04E-02	0.0196147	0.912598	456.59	15.0741
1.4	0.0471515	0.00073881	1.85E-02	0.0207678	0.912649	455.48	15.0583

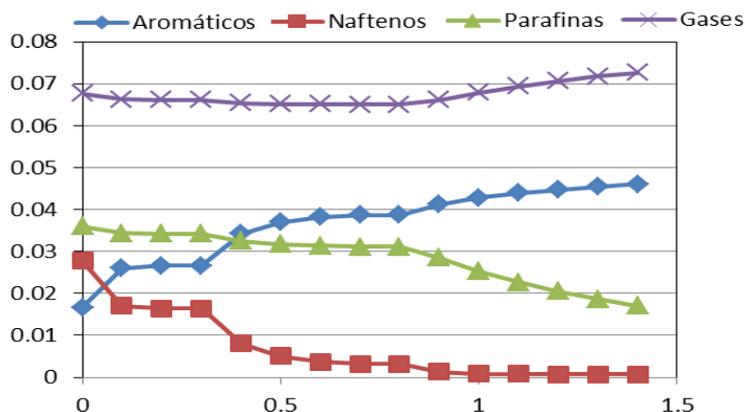


Figura 3.20. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 07/02/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.9. Resultados de la simulación para el día 08/03/2011

Mc/Mct	yA mol/mol	yN mol/mol	yP mol/mol	yH mol/mol	yG mol/mol	T °C	P kgf/cm ²
0	0.0166559	0.0276956	0.035957	0.067676	0.853095	476.2	17.98
0.1	0.0260596	0.0170764	0.034332	0.066283	0.857298	451.962	17.9651
0.2	0.0266822	0.0163749	0.034228	0.066184	0.857578	461.189	17.326
0.3	0.0266822	0.0163749	0.034228	0.066184	0.857578	473.936	16.5823
0.4	0.0342294	0.00803797	0.03246	0.065405	0.860882	455.588	16.4711
0.5	0.0369266	0.00511308	0.031749	0.065166	0.862059	448.092	16.4652
0.6	0.0382861	0.00367082	0.031319	0.065089	0.862645	444.299	16.4567
0.7	0.0387223	0.00321684	0.031162	0.065078	0.86283	451.819	16.2432
0.8	0.0387223	0.00321684	0.031162	0.065078	0.86283	468.271	15.8506
0.9	0.0412363	0.00135649	0.028559	0.066173	0.863677	470.434	15.6649
1	0.0428753	0.00086377	0.025286	0.067940	0.864034	468.004	15.6602
1.1	0.0439155	0.00078076	2.27E-02	0.069410	0.864195	466.871	15.6534
1.2	0.0447644	0.00073732	2.05E-02	0.070657	0.864316	466.003	15.6435
1.3	0.0454864	0.00070387	1.87E-02	0.071732	0.864416	465.284	15.6288
1.4	0.0461108	0.00067587	1.70E-02	0.072671	0.864499	464.676	15.6062

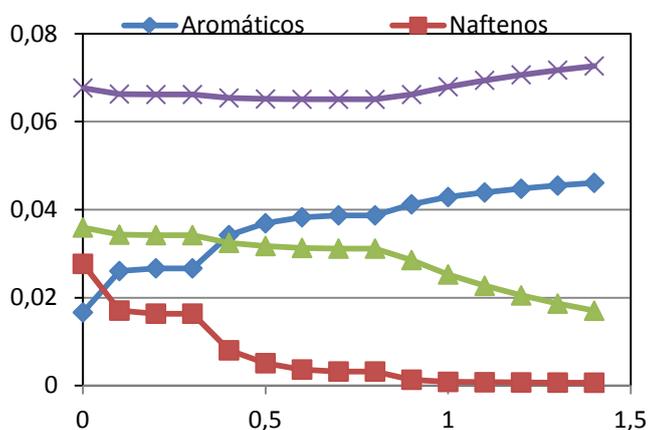


Figura 3.21. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 08/03/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

Tabla 3.10. Resultados de la simulación para el día 23/03/2011

Mc/Mct	yA mol/mol	yN mol/mol	yP mol/mol	yH mol/mol	yG mol/mol	T °C	P kgf/cm ²
0	0.0166238	0.026746	0.0347395	0.0820481	0.839841	485.69	18.06
0.1	0.0252973	0.0170112	0.0331272	0.0805364	0.844026	462.569	18.0435
0.2	0.0258998	0.0163366	0.0330188	0.0804236	0.844319	471.581	17.4042
0.3	0.0258998	0.0163366	0.0330188	0.0804236	0.844319	484.073	16.6604
0.4	0.033671	0.00784698	0.031016	0.0794847	0.847979	464.448	16.5489
0.5	0.0363795	0.00495616	0.0302079	0.0792028	0.849252	456.673	16.5424
0.6	0.037739	0.00354448	0.0297206	0.0791133	0.84988	452.76	16.533
0.7	0.0381753	0.0031023	0.0295405	0.0791004	0.850079	460.645	16.319
0.8	0.0381753	0.0031023	0.0295405	0.0791004	0.850079	477.855	15.9264
0.9	0.0399287	0.0018433	0.0276631	0.0798459	0.850717	481.868	15.7404
1	0.0414677	0.00113544	0.0251634	0.081064	0.851168	478.881	15.7352
1.1	0.0423818	0.00093696	2.32E-02	0.0821104	0.851372	477.456	15.7276
1.2	0.043088	0.00085301	2.15E-02	0.0830246	0.851508	476.471	15.7166
1.3	0.0436853	0.00080228	2.01E-02	0.0838326	0.851616	475.677	15.7003
1.4	0.0442083	0.00076408	1.88E-02	0.0845541	0.851708	474.997	15.6751

Capítulo 3: Análisis de resultados.

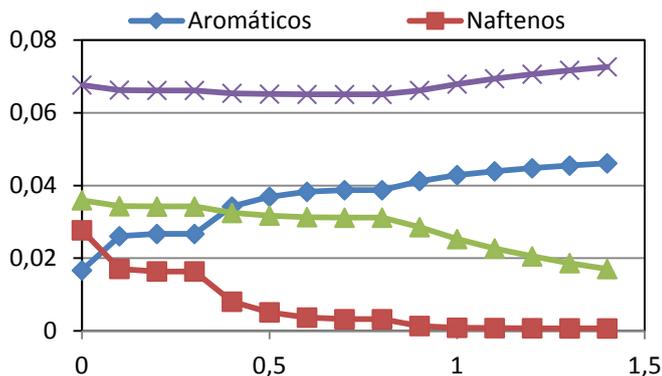


Figura 3.21. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 23/03/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

Tabla 3.11. Resultados de la simulación para el día 05/04/2011

Mc/Mct	yA mol/mol	yN mol/mol	yP mol/mol	yH mol/mol	yG mol/mol	T °C	P kgf/cm ²
0	0.0156812	0.0262293	0.0346947	0.0641656	0.859081	476.22	18.1601
0.1	0.0227386	0.0183214	0.0334904	0.0632091	0.862095	458.418	18.1442
0.2	0.0233062	0.0176864	0.0333956	0.0631277	0.862339	465	17.4615
0.3	0.0233062	0.0176864	0.0333956	0.0631277	0.862339	474.437	16.6662
0.4	0.0311953	0.00898207	0.0317218	0.0622966	0.865663	455.136	16.5473
0.5	0.0340634	0.00586151	0.0310489	0.0620144	0.866872	447.292	16.541
0.6	0.0355321	0.00428816	0.0306541	0.0619003	0.867486	443.238	16.5319
0.7	0.0360089	0.00378414	0.0305114	0.0618727	0.867683	451.1	16.3044
0.8	0.0360089	0.00378414	0.0305114	0.0618727	0.867683	468.395	15.886
0.9	0.0389987	0.00140171	0.0278654	0.0628898	0.868706	469.8	15.688
1	0.0406815	0.000837839	0.0246856	0.0645706	0.869087	467.334	15.683
1.1	0.04171	0.00075551	2.22E-02	0.0659851	0.86925	466.306	15.6757
1.2	0.0425525	0.000714582	2.00E-02	0.0671921	0.869374	465.526	15.6651
1.3	0.0432725	0.000682914	1.82E-02	0.0682373	0.869476	464.879	15.6494
1.4	0.0438972	0.000656151	1.66E-02	0.0691534	0.869563	464.331	15.6251

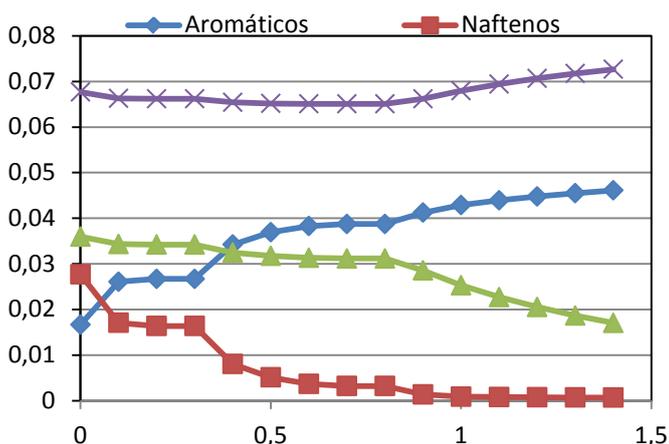


Figura 3.22. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 05/04/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.12. Resultados de la simulación para el día 16/05/2011

Mc/Mct	yA mol/mol	yN mol/mol	yP mol/mol	yH mol/mol	yG mol/mol	T °C	P kgf/cm ²
0	0.0176118	0.0267678	0.034421	0.0699306	0.851421	474.37	18.05
0,1	0.0233334	0.0202963	0.0334586	0.0690503	0.854011	460.839	18.0343
0,2	0.0238563	0.0197057	0.033372	0.0689664	0.854249	465.577	17.3826
0,3	0.0238563	0.0197057	0.033372	0.0689664	0.854249	472.609	16.6234
0,4	0.0316753	0.0109504	0.0318429	0.0679211	0.857756	454.402	16.5098
0,5	0.0347882	0.00749756	0.031196	0.067506	0.859156	446.388	16.5037
0,6	0.0364445	0.00567744	0.0308192	0.0673033	0.859899	442.059	16.4948
0,7	0.0369944	0.00507778	0.0306845	0.0672421	0.860144	449.362	16.2838
0,8	0.0369944	0.00507778	0.0306845	0.0672421	0.860144	465.845	15.8964
0,9	0.0404024	0.0019087	0.0285737	0.0677728	0.861484	465.745	15.713
1	0.0421017	0.00092208	0.026217	0.0689135	0.861987	462.791	15.7081
1,1	0.0429307	0.00077499	2.43E-02	0.0699747	0.862136	461.942	15.7009
1,2	0.0435888	0.00073287	2.27E-02	0.070935	0.862232	461.409	15.6905
1,3	0.0441689	0.00070806	2.11E-02	0.0718051	0.862311	460.969	15.675
1,4	0.0446917	0.00068756	1.98E-02	0.0725973	0.86238	460.583	15.6512

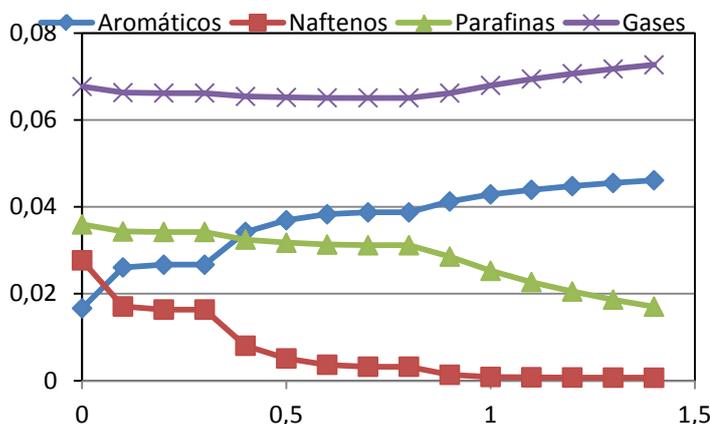


Figura 3.23. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 16/05/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

Tabla 3.13. Resultados de la simulación para el día 07/06/2011

Mc/Mct	yA mol/mol	yN mol/mol	yP mol/mol	yH mol/mol	yG mol/mol	T °C	P kgf/cm ²
0	0.0167301	0.0257748	0.0343229	0.0691485	0.854062	475.58	18.08
0,1	0.0218275	0.0200465	0.0334509	0.0683938	0.856319	462.233	18.0637
0,2	0.0223027	0.019513	0.0333713	0.0683201	0.85653	467.505	17.3899
0,3	0.0223027	0.019513	0.0333713	0.0683201	0.85653	475.168	16.6048
0,4	0.0294153	0.0115979	0.0319538	0.0674226	0.859647	457.027	16.4874
0,5	0.0324026	0.00829763	0.0313407	0.0670322	0.860963	448.569	16.481
0,6	0.034039	0.00650206	0.030984	0.0668279	0.861683	443.855	16.4718
0,7	0.0345912	0.0058993	0.0308574	0.0667626	0.861926	451.211	16.2437
0,8	0.0345912	0.0058993	0.0308574	0.0667626	0.861926	468.059	15.8254
0,9	0.0361847	0.00430669	0.0301267	0.0668491	0.862569	471.73	15.6273
1	0.0378311	0.00274832	0.0291859	0.0670585	0.863212	467.434	15.6222
1,1	0.0387471	0.00196077	2.85E-02	0.0672907	0.863549	465.155	15.6146
1,2	0.0393385	0.00151203	2.79E-02	0.0675298	0.86375	463.78	15.6036
1,3	0.0397585	0.00123958	2.74E-02	0.0677695	0.863879	462.884	15.5873
1,4	0.0400793	0.00106732	2.69E-02	0.0680072	0.863968	462.263	15.5621

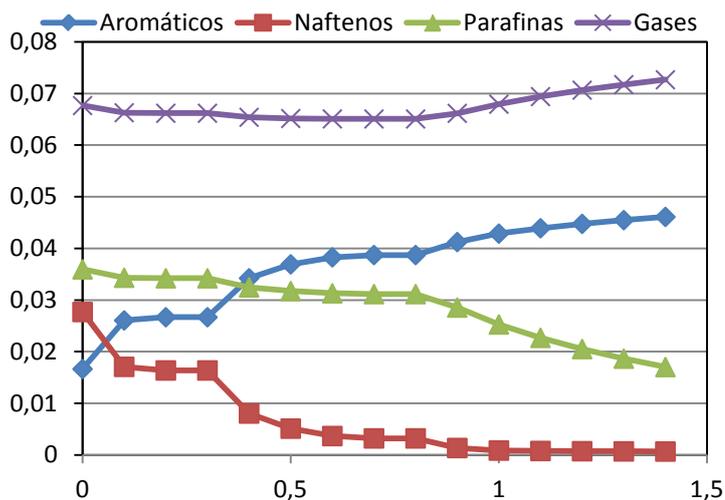


Figura 3.24. Concentración de aromáticos, naftenos y parafinas (fracción mol) para la simulación de la corrida del 07/06/2011 vs masa de catalizador adimensional en los reactores R202, R203, R204.

La concentración de las parafinas y naftenos presentan un conducta decreciente así como ascendente en el caso de los aromáticos a lo largo de los tres reactores en serie, por lo que para cada uno de los casos, según los resultados obtenidos, podemos observar un comportamiento acorde con lo referido en la literatura y el comportamiento real descrito por el proceso de reformación de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos.

3.3.3.1 Comportamiento de la concentración de hidrógeno

En el gráfico de la figura 3.25 se observa el comportamiento de la concentración de hidrógeno para cada corrida.

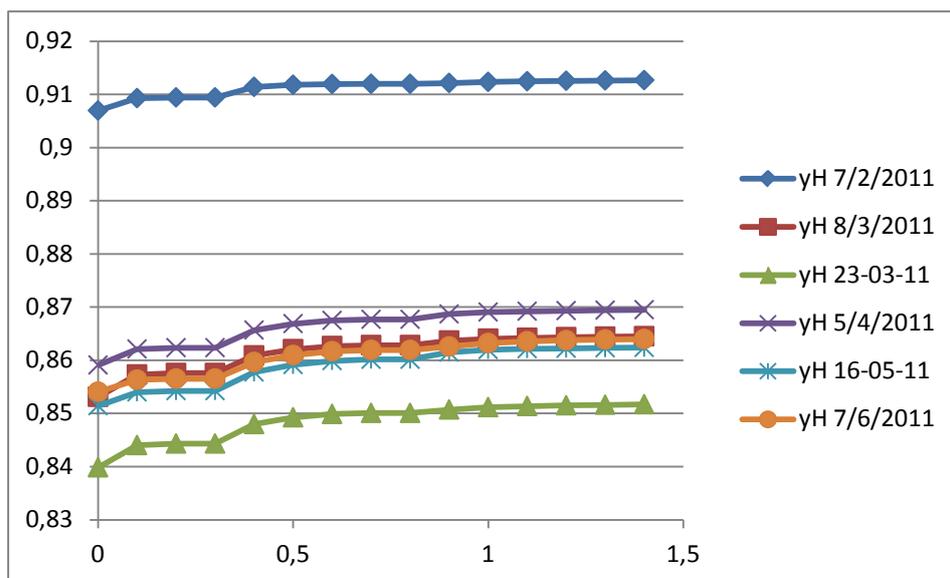


Figura 3.25. Comportamiento de la concentración de H₂ para cada corrida a lo largo del lecho catalítico

Capítulo 3: Análisis de resultados.

En una primera etapa la concentración de hidrógeno aumenta de forma relativamente rápida ya que la materia prima entra en contacto por primera vez con el catalizador y ocurren la mayoría de las reacciones de ciclización de forma vigorosa, liberándose gran cantidad de hidrógeno. Luego se estabiliza hasta permanecer casi constante en la parte final del lecho catalítico. Este comportamiento es consecuente con lo reportado en la literatura y validado por la práctica industrial.

3.3.3.2. Comportamiento de la temperatura

En el gráfico de la figura 3.26 se observan tres etapas bien definidas por la variación de temperatura en cada reactor.

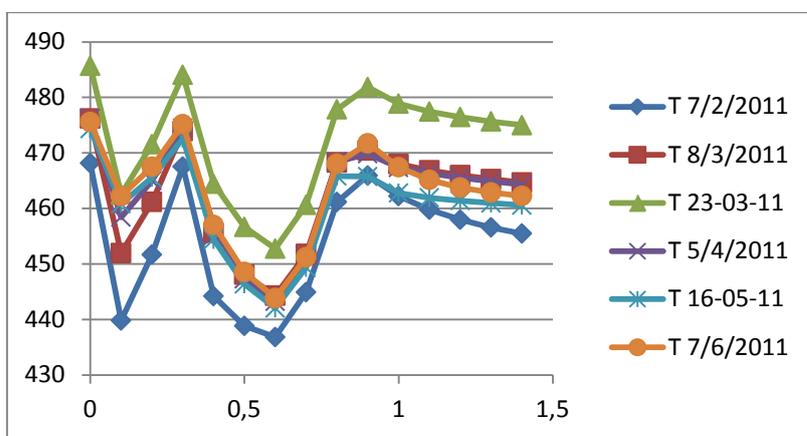


Figura 3.26. Comportamiento de la temperatura para cada corrida a lo largo del lecho catalítico

Se observa una disminución de la temperatura que denota la verificación de las reacciones de conversión de naftenos para producir aromáticos en cada reactor. Esta reacción es fuertemente endotérmica, lo que se evidencia por el valor de la entalpía de reacción, las demás reacciones son exotérmicas y en alguna medida balancean este efecto. Producto del efecto neto endotérmico aparece un valle que se encuentra luego de las cimas que se observan y que se producen debido al precalentamiento en los hornos F-203/2, y F-203/3, a la entrada de los reactores R203 y R204 respectivamente. Este comportamiento es consecuente con lo observado en el proceso real.

3.3.3.3. Comportamiento de la presión

En la figura 3.26 se observa como las curvas que representan la presión a través del lecho catalítico presentan una pendiente decreciente a medida que avanzan a través de la cama de catalizador.

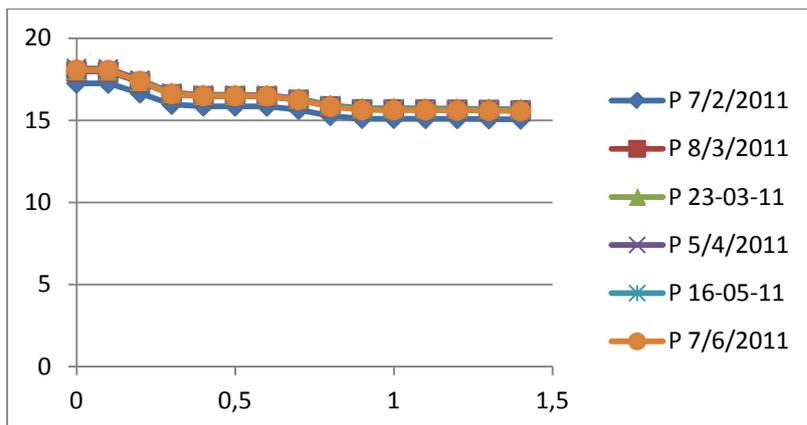


Figura 3.26. Comportamiento de la presión para cada corrida a lo largo del lecho catalítico

Este comportamiento es consecuente con el proceso real denotando la caída de presión por la disminución del área de flujo transversal y la fricción con las partículas de catalizador.

3.3.3.4. Comportamiento de cada pseudocomponente.

- Parafinas:

Al ocurrir la deshidrociclización de parafinas, proceso de pasos múltiples que se aplica tanto para las parafinas normales como para las isoparafinas, involucra una deshidrogenación con la liberación de un mol de hidrógeno, seguido de un reordenamiento molecular para formar un nafteno y la subsecuente deshidrogenación de este. El reordenamiento molecular para construir un nafteno es la reacción más difícil de promover, pero la aromatización subsecuente del nafteno produce un aumento notorio en el octano. En el gráfico de la figura 3.27 se observa el comportamiento decreciente de este pseudocomponente a lo largo del lecho de catalizador para cada corrida, consecuente con la variación obtenida en el proceso real.

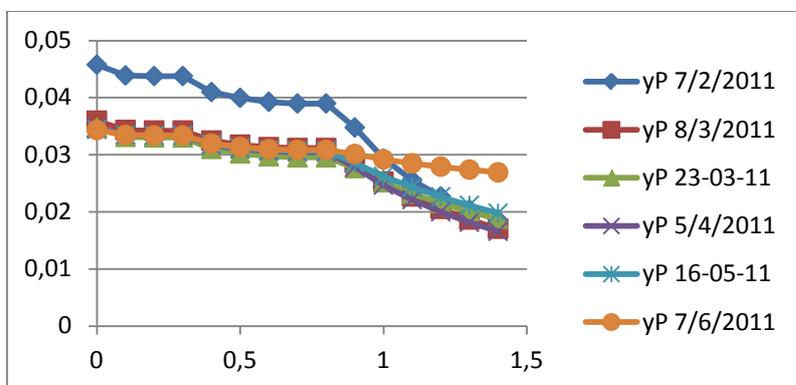


Figura 3.27. Comportamiento de la concentración de parafinas (fracción mol) para cada corrida

Capítulo 3: Análisis de resultados.

- Naftenos:

Los compuestos nafténicos, es decir, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano hasta C10 naftenos son deshidrogenados respectivamente en benceno, tolueno, xilenos, aromáticos C9 y C10 con la producción de 3 moles de hidrógeno por mol de naftenos.

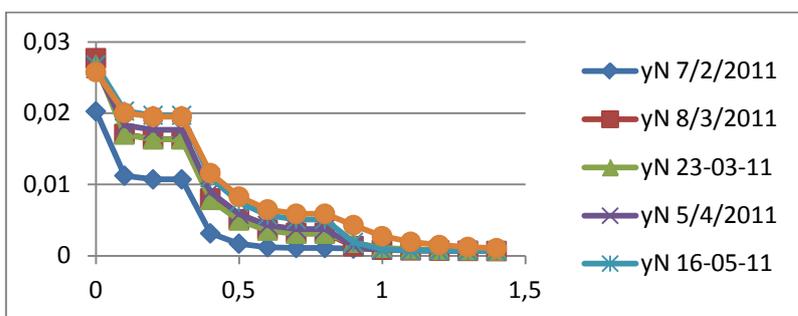


Figura 3.28. Comportamiento de la concentración de parafinas (fracción mol) para cada corrida

Como se observa en la figura 3.28, en las condiciones de operación seleccionadas la reacción es muy rápida y casi total, disminuyendo su velocidad a medida que avanza en el lecho de catalizador de cada reactor debido a la disminución de la temperatura. Este comportamiento es consecuente con lo observado en el proceso real.

- Aromáticos

Como se ha dicho, el objetivo del proceso caso de estudio es elevar el número de octano de la nafta pesada promoviendo reacciones de ciclización

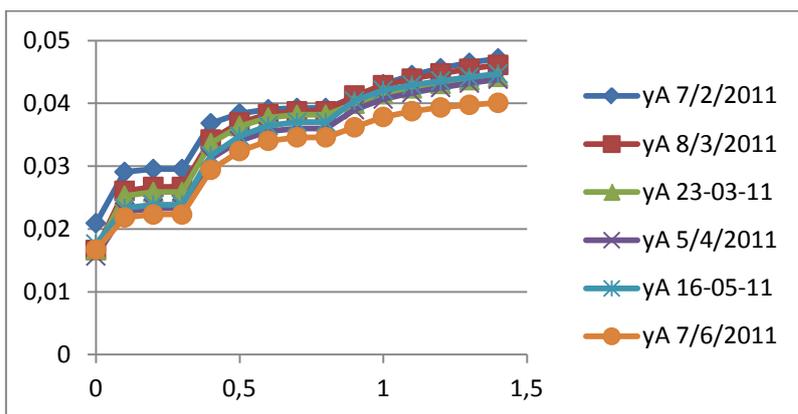


Figura 3.29. Comportamiento de la concentración de aromáticos (fracción mol) para cada corrida

Se observa en todos los casos el incremento de la concentración de los productos aromáticos al atravesar el conjunto de reactores. Al igual que para el caso de la conversión

Capítulo 3: Análisis de resultados.

de los aromáticos, se observan tres zonas bien definidas identificadas con cada reactor donde se denota la formación vigorosa de aromáticos en el primer contacto con el catalizador decreciendo a medida que disminuye la temperatura al avanzar por el lecho de catalítico.

3.3.4. Análisis de la eficiencia catalítica.

Considerando la naturaleza heterogénea del proceso de reformación catalítica, la actividad del catalizador varía con el tiempo de operación y con diferentes variables operacionales. Los gráficos a continuación muestran este comportamiento a lo largo del periodo estudiado.

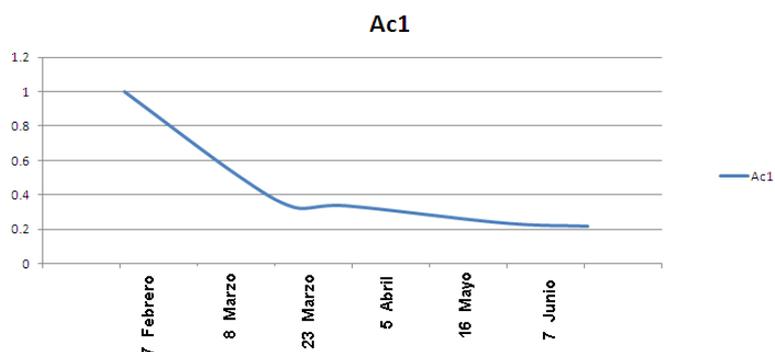


Figura 3.30. Comportamiento de la actividad del catalizador en el reactor R-202

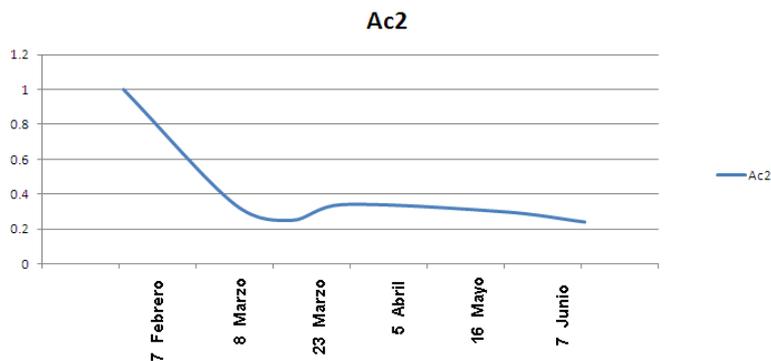


Figura 3.31. Comportamiento de la actividad del catalizador en el reactor R-203

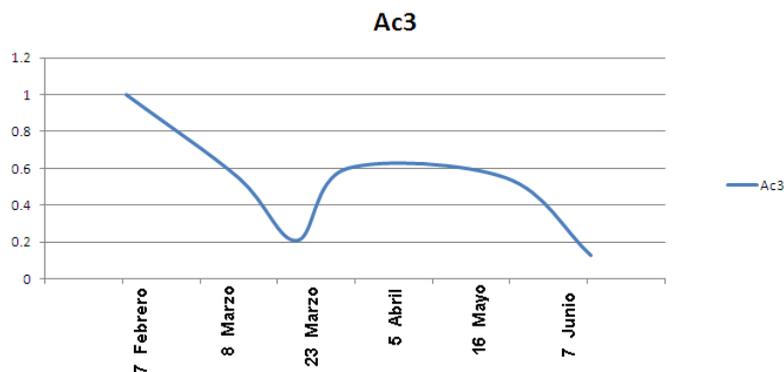


Figura 3.32. Comportamiento de la actividad del catalizador en el reactor R-204

Al observar el comportamiento de la actividad catalítica en el periodo estudiado tenemos una disminución en los tres primeros meses a partir de la arrancada del reformador, luego se observa un aumento de la actividad catalítica debido al aumento del perfil de temperatura. La regeneración normal para el catalizador de reformación se estima que deba llevarse a cabo cada nueve meses, en este periodo el perfil de temperatura se mantiene en valores tales que garanticen un valor de octano de 90.5 en el producto final de la unidad.

3.4. Resultados de la determinación del óptimo operacional

Utilizando el modelo matemático para la simulación del proceso caso de estudio confeccionado en PSI, se aplica la optimización de la operación para el período estudiado a fin de comparar los resultados con la operación normal del mismo día.

Optimizando el número de octano para los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 se obtienen los resultados que se muestran en las tablas a continuación:

Tabla 3.14. Valores óptimos de los parámetros inyector, flujo de gas de reciclo y concentración de hidrógeno en el gas de reciclo determinados para las corridas de los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011

Día	Inyector (m ³ /h)		Gas reciclo (Nm ³ /h) con 95% de pureza	
	Normal	Optimo	Normal	Optimo
07/02/2011	70.31	73.00	103767.64	92210.52
08/03/2011	69.48	73.00	111735.88	92215.54
23/03/2011	70.12	73.00	111246.54	92213.45
05/04/2011	69.96	72.99	118201.83	92211.56
16/05/2011	69.94	72.21	114957.2	92213.21
07/06/2011	70.17	50.00	118429.8	92211.26

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.15. Valores óptimos de los parámetros presión y temperatura para las corridas de los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011

Día	Presión (kPa)		Temperatura(°C)	
	Normal	Optimo	Normal	Optimo
07/02/2011	1747.54	1751.15	468.16	465.646
08/03/2011	1763.23	1745.08	476.24	471.531
23/03/2011	1756.85	1746.28	476.14	469.862
05/04/2011	1780.89	1753.91	476.22	472.984
16/05/2011	1770.14	1752.99	474.37	457.549
07/06/2011	1773.04	1745.86	475.58	480.000

Tabla 3.16. Valores óptimos obtenidos para las propiedades rendimiento, concentración de aromáticos y número de octano en las corridas de los días 7/2, 8/3, 5/4, 16/5 y 7/6 del año 2011

Día	Rendimiento (% Peso)		Conc. Aromático		RON	
	Normal	Optimo	Normal	Optimo	Normal	Optimo
07/02/2011	67.17	66.71	63.19	60.64	91.38	90.51
08/03/2011	66.11	65.29	65.15	60.72	92.05	90.54
23/03/2011	66.12	65.18	64.97	60.64	91.79	90.51
05/04/2011	65.65	64.93	64.76	60.63	91.91	90.50
16/05/2011	64.78	64.52	61.96	60.62	90.96	90.50
07/06/2011	62.97	64.27	53.43	60.63	88.05	90.50

3.5. Resultados del análisis económico

En las tablas de la 3.17 a la 3.22 se resume los resultados del cálculo de la energía que demanda la nafta procesada en la unidad de reformación catalítica operando en condiciones normales y con parámetros óptimos para elevar su temperatura hasta las condiciones de inyectar en las cuatro cámaras del horno F-103.

Tabla 3.17. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 07/02 y 08/03 del año 2011 operando en condiciones normales

	Corrida 07/02/2011			Corrida 08/03/2011		
	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico (kg/h)	52732.	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5
Delta T (K)	31.12	30.04	33.53	39.24	24.8	34.36
Cp H (kcal/kg*K)	29.795	29.797	29.793	29.795	29.812	29.799
Cp etano	98.822	98.918	98.629	98.822	100.064	99.109
Cp propano	144.20	144.338	143.940	144.205	145.910	144.602
Cp butano	188.94	189.111	188.609	188.944	191.100	189.445
Cp G (kcal/kg*K)	143.99	144.122	143.726	143.990	145.691	144.386
Cp P (kcal/kg*K)	321.07	321.349	320.529	321.076	324.580	321.893
Cp N (kcal/kg*K)	302.11	302.407	301.530	302.115	305.862	302.989

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Cp A (kcal/kg*K)	219.59	219.786	219.223	219.598	222.002	220.159
Cp (kj/kg*K)	6.973	6.922	6.461	6.973	6.996	6.490
Q (Kj/h)	189972	1827471	19040132	23899707	15249536	19599046

Tabla 3.18. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 23/03 y 05/04 de año 2011 operando en condiciones normales

	Corrida 23/03/2011			Corrida 05/04/2011		
	Entrada	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico (kg/h)	52732.	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5
Delta T (K)	39.24	25.92	32.68	39.06	19.24	33.14
Cp H (kcal/kg*K)	29.795	29.812	29.804	29.795	29.820	29.803
Cp eta (kcal/kg*K)	98.822	100.064	99.492	98.822	100.632	99.397
Cp pro (kcal/kg*K)	144.20	145.910	145.128	144.205	146.684	144.996
Cp but (kcal/kg*K)	188.94	191.100	190.110	188.944	192.080	189.944
Cp G (kcal/kg*K)	143.99	145.691	144.910	143.990	146.465	144.779
Cp P (kcal/kg*K)	321.07	324.580	322.974	321.076	326.165	322.705
Cp N (kcal/kg*K)	302.11	305.862	304.146	302.115	307.556	303.858
Cp A (kcal/kg*K)	219.59	222.002	220.900	219.598	223.089	220.716
Cp (kj/kg*K)	6.973	6.996	6.513	6.973	7.033	6.507
Q (Kj/h)	238997	15938224	18706977	23899707	11892890	18953546

Tabla 3.19. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 16/05 y 07/06 del año 2011 operando en condiciones normales

	Corrida 16/05/2011			Corrida 07/06/2011		
	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico (kg/h)	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5	52732.5
Delta T (K)	37.48	14.78	33.03	38.17	13.96	34.05
Cp H (kcal/kg*K)	29.795	29.825	29.800	29.795	29.827	29.800
Cp eta (kcal/kg*K)	98.822	101.009	99.205	98.822	101.103	99.205
Cp pro (kcal/kg*K)	144.205	147.197	144.734	144.205	147.324	144.734
Cp but (kcal/kg*K)	188.944	192.728	189.612	188.944	192.890	189.612
Cp G (kcal/kg*K)	143.990	146.978	144.517	143.990	147.106	144.517
Cp P (kcal/kg*K)	321.076	327.212	322.164	321.076	327.472	322.164
Cp N (kcal/kg*K)	302.115	308.674	303.279	302.115	308.951	303.279
Cp A (kcal/kg*K)	219.598	223.806	226.345	219.598	223.985	226.345
Cp (kj/kg*K)	6.973	7.058	6.507	6.973	7.064	6.507
Q (Kj/h)	22674081	9167628	18889212	23286894	8666441	19472530

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.20. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 07/02 y 08/03 del año 2011 operando con parámetros óptimos

	Corrida 07/02/2011			Corrida 08/03/2011		
	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico (kg/h)	54750	54750	54750	54750	54750	54750
Delta T (K)	28.42	27.11	29.86	34.26	22.41	31.26
Cp H (kcal/kg*K)	29.795	29.797	29.794	29.795	29.811	29.799
Cp eta (kcal/kg*K)	98.822	98.918	98.725	98.822	99.969	99.109
Cp pro (kcal/kg*K)	144.20	144.338	144.073	144.205	145.780	144.602
Cp but (kcal/kg*K)	188.94	189.111	188.776	188.944	190.935	189.445
Cp G (kcal/kg*K)	143.99	144.122	143.858	143.990	145.561	144.386
Cp P (kcal/kg*K)	321.07	321.349	320.803	321.076	324.313	321.893
Cp N (kcal/kg*K)	302.11	302.407	301.823	302.115	305.578	302.989
Cp A (kcal/kg*K)	219.59	219.786	219.411	219.598	221.819	220.159
Cp (kj/kg*K)	6.973	6.922	6.467	6.973	6.990	6.490
Q (Kj/h)	180824	1712324	17620689	21798223	14294527	18512988

Tabla 3.21. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 23/03 y 05/04 del año 2011 operando con parámetros óptimos

	Corrida 23/03/2011			Corrida 05/04/2011		
	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico	54750	54750	54750	54750	54750	54750
Delta T (K)	32.42	21.47	29.12	35.11	17.24	30.86
Cp H	29.795	29.809	29.799	29.797	29.820	29.802
Cp eta	98.822	99.873	99.109	98.918	100.632	99.301
Cp pro	144.205	145.650	144.602	144.338	146.684	144.865
Cp but	188.944	190.771	189.445	189.111	192.080	189.778
Cp G	143.990	145.431	144.386	144.122	146.465	144.648
Cp P (kcal/kg*K)	321.076	324.047	321.893	321.349	326.165	322.435
Cp N	302.115	305.292	302.989	302.407	307.556	303.569
Cp A	219.598	221.636	220.159	219.786	223.089	220.530
Cp (kj/kg*K)	6.973	6.984	6.490	6.979	7.033	6.502
Q (Kj/h)	20627507	13682842	17245624	22359351	11064336	18308602

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Tabla 3.22. Detalles del cálculo de la demanda de energía en el horno F-203 para las corridas de los días 16/05 y 07/06 del año 2011 operando con parámetros óptimos

	Corrida 16/05/2011			Corrida 07/06/2011		
	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204	Entrada R-202	Entrada R-203	Entrada R-204
Flujo másico (kg/h)	54750	54750	54750	54750	54750	54750
Delta T (K)	20.11	12.89	29.14	42.25	17.26	35.11
Cp H (kcal/kg*K)	29.795	29.804	29.784	29.795	29.829	29.805
Cp eta (kcal/kg*K)	98.822	99.492	97.953	98.822	101.29	99.588
Cp pro (kcal/kg*K)	144.20	145.12	143.00	144.20	147.57	145.25
Cp but (kcal/kg*K)	188.94	190.11	187.42	188.94	193.21	190.27
Cp G (kcal/kg*K)	143.99	144.91	142.79	143.99	147.36	145.04
Cp P (kcal/kg*K)	321.07	322.97	318.59	321.07	327.99	323.24
Cp N (kcal/kg*K)	302.11	304.14	299.46	302.11	309.50	304.43
Cp A (kcal/kg*K)	219.59	220.90	223.89	219.59	224.34	227.08
Cp (kj/kg*K)	6.973	6.959	6.431	6.973	7.076	6.530
Q (Kj/h)	127951	818565	171007	268819	111440	209206

A partir de los resultados del cálculo de la demanda de energía Q, se determina el consumo de *fuel oil* para cada variante dividiendo la energía necesaria por el poder calórico de este último (40546 kj/kg). Con este valor se determina el índice de consumo para cada variante y su diferencia operando en condiciones normales y con parámetros óptimos. Esto nos brinda la información de la cantidad de combustible *fuel oil* necesaria para elevar la temperatura de 1 kg de nafta hasta las condiciones de inyectó al reformador. Una vez obtenido estos datos, se multiplica la variación de consumo por el inyectó diario a la planta y el precio promedio del *fuel oil* en el año determinando los ingresos adicionales que se obtendrían operando con parámetros de operación óptimos. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 3.23.

Tabla 3.23. Consumo de combustible y variación de ingresos operando en condiciones normales y con parámetros óptimos para cada corrida

	Consumo de <i>fuel</i> (m ³ /día)		Índice de consumo (m ³ <i>fuel</i> /m ³ nafta)		Variación de consumo (m ³ <i>fuel</i> / m ³ inyectó)	Variación de ingresos (\$/día)
	Normal	Optimo	Normal	Optimo		
07/02/2011	34.663	32.517	0.0205	0.0186	0.0020	2202,90
08/03/2011	36.163	32.517	0.0214	0.0192	0.0022	2495,87
23/03/2011	36.037	31.735	0.0214	0.0181	0.0032	3604,57
05/04/2011	33.699	31.844	0.0200	0.0182	0.0018	1995,22
16/05/2011	31.228	23.441	0.0185	0.0134	0.0051	5698,64
07/06/2011	31.655	36.285	0.0188	0.0207	-0.0020	-2169,00

En la tabla 3.23 se observa una variación ostensible en el consumo de *fuel oil* que repercute apreciablemente en los ingresos diarios de la unidad de reformación catalítica de nafta.

Capítulo 3: Análisis de resultados.

Valga aclarar que en la corrida del día 07/06/2011 se operaba a bajo perfil de temperatura para obtener gasolina con calidad regular por situación específica del mercado. Resulta claro que al elevar el perfil de temperatura el consumo de combustible es mayor incurriendo en un costo adicional de la operación. No obstante esta situación se revierte al hacer parte del cálculo la diferencia de precios entre la gasolina especial que se obtendría operando con parámetros optimizados y la gasolina regular obtenida en las condiciones reales de operación. Luego, este análisis se encuentra fuera del alcance de la actual investigación. Ya aclarado este punto, tenemos que en el periodo que abarca este trabajo investigativo, promediando la diferencia de ingresos determinada para cada corrida, se calcula la diferencia de ingresos operando con parámetros normales y óptimos y obtenemos que la variación de los ingresos asciende a un monto total de \$ 95983,18 para un mes de operación.

3.6. Conclusiones parciales

1. Las variables de proceso analizadas, obtenidas utilizando el modelo matemático construido para la simulación del proceso de reformación catalítica de nafta responden adecuadamente según lo descrito por la literatura consultada y el comportamiento del proceso real.

Conclusiones.

1. La operación del proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos se encuentra fuera de control tecnológico.
2. El modelo matemático construido reproduce el proceso de reformación catalítica de nafta instalado en la refinería Camilo Cienfuegos con un error menor que 5%.
3. Los parámetros de operación determinados a partir de la maximización de la función objetivo especificada según el criterio de optimización garantizan un número de octano de 90.5 en el producto reformado.
4. Al operar con parámetros óptimos se minimiza el consumo de portadores energéticos hasta niveles que representan un ahorro mensual de \$95983.18.

Recomendaciones.

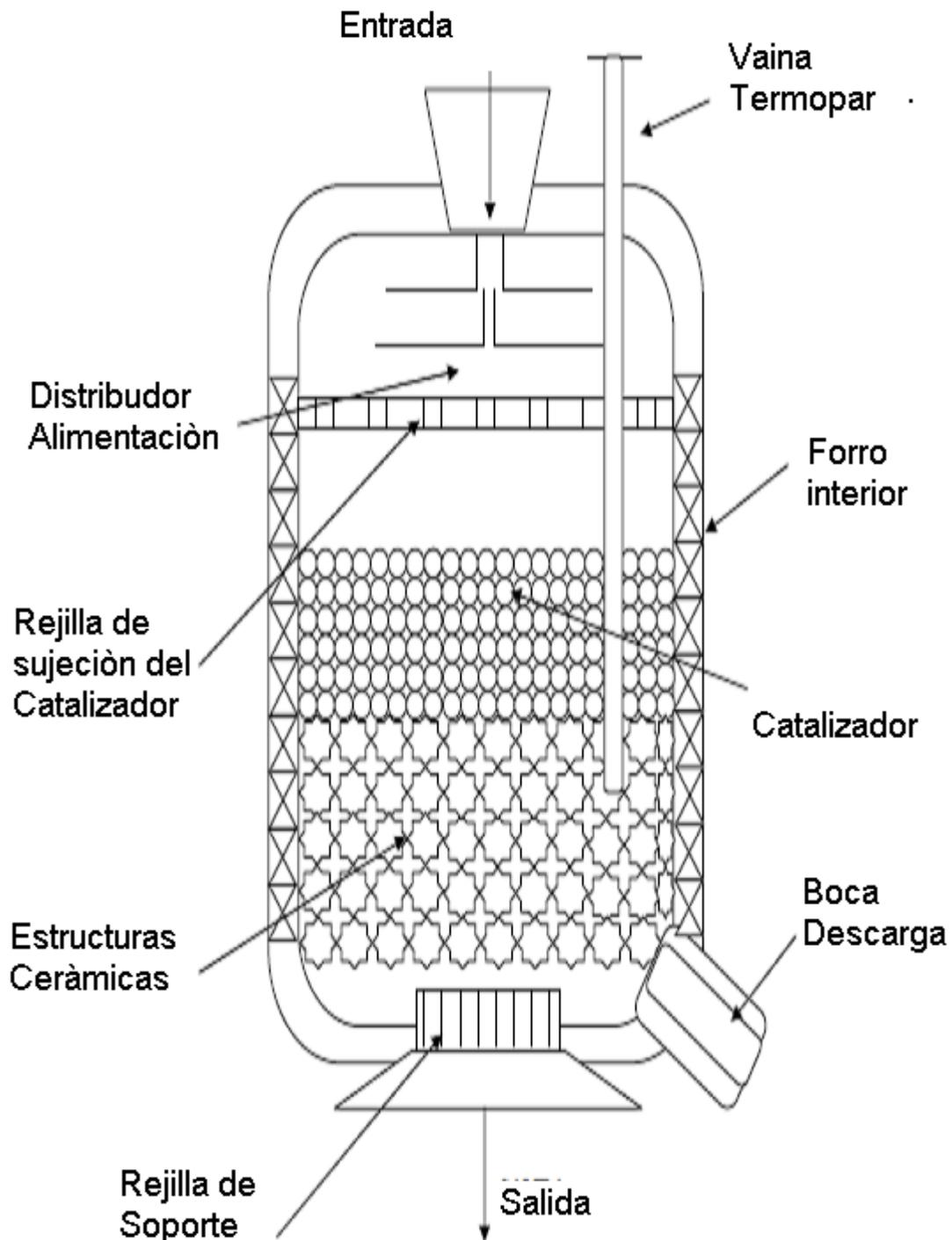
1. Implementar en la operación de la unidad de reformación catalítica de nafta los parámetros optimizados en aras de minimizar el consumo de portadores energéticos.

1. Besl, H., Kossman, W., Crowe, T.J., and Caracotsios, M., (1 998) Nontraditional optimization for isom unit improves profits, oil and gas J., 96, n 19,6 1 - 64.
2. Bommanna, d., srivastava, r. D. & saraf, d. N. (1989) Modeling of catalytic naphtha reformers. Can. J. Chem. Eng.
3. Cerutti, A. A. (1979). La Refinación del Petróleo. Instituto Argentino del Petróleo y del gas.
4. Dantzig, George B. "Linear Programming Under Uncertainty", Management Science, 50, 12 (December 2004): 1764-1769.
5. Davidon, W.C. (1991). "Variable metric method for minimization". *SIAM Journal on Optimization* 1 (1): 1-17.
6. Deves JM, H. D., P. Duhaut, PY. Legoff, R. Odello, M. Pike, C. Pradel, M. They (2001) procatalyse catalysts RG series catalyst handbook.
7. Fahim M.A, (2010) Chemistry - Catalytic Naphtha Reforming 2nd ed.
8. Fong, I. A. (2005) El Petróleo y su proceso de Refinación.
9. García, D. T. V. (2008) Análisis de alternativas de procesos para la eliminación de benceno en procesos de reformación. México DF, Universidad Autónoma Metropolitana.
10. George J. and Abdullah M. (2004) Catalytic Naphtha Reforming. in Antos, G. J. & Aitani, A. M. (Eds.) Second Edition.
11. Hooke, R.; Jeeves, T.A. (1961). ""Direct search" solution of numerical and statistical problems". *Journal of the Association for Computing Machinery (ACM)* 8 (2): 212-229.
12. <http://www.alipso.com/monografias/petroleocomerciomundial>
13. http://www.cluco.com.ar/gasolina_o_nafta_664_22517_1.html
14. http://www.gratiszona.com/motor/tipos_gasolina.htm
15. Jones, D. S. J. S. & Pujad, P. R. (Eds.) (2006) Handbook of Petroleum Processing, Springer.
16. Kendall A. Atkinson (1988), *An introduction to numerical analysis* (2^a ed.), Sección 8.9, John Wiley and Sons
17. Kugehnan A.M., "What affectsCatalytic Reformer Yield?," Hvdrocarbon Proc. p. 95, January 1976
18. M. P. Ramage, K. R. Graziani, P. H. Schipper, F. J. Krambeck, B. C. Choi, 1987, Kintptr (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review of Mobil's Industrial Process Modelling Philosophy, Adv. Chem. Eng., 13, 193-266
19. Marin, G. B and Froment G. F. (1982): Reforming of C6 Hydrocarbons on a Pt-Al₂O₃ Catalyst, *journal of Chemical Engineering Science* 37 (5), 759.
20. Mcketta, J. J. (1992) Petroleum Processing Handbook. New York-Basel-Hong-Kong.
21. Padmavathi G & CHAUDHURI, K. K. (1997) Modeling and Simulation of Comercial Catalytic naphtha reformers, Can. J. Chem.Eng.
22. Perry, J. H., Ed. *Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., 1987
23. R. B. Smith, 1959, Kinetic Analysis of Naphtha Reforming with Platinum Catalyst" Chem. Eng. Prog., 55, 6, 76-80
24. RASEEV, S. (2003) Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining.
25. Seborg D.E & Edgar T.F (2004) Process Dynamics and Control.
26. SJ,David & R.Pujadó Peter (2006) Handbook of Petroleum Processing.

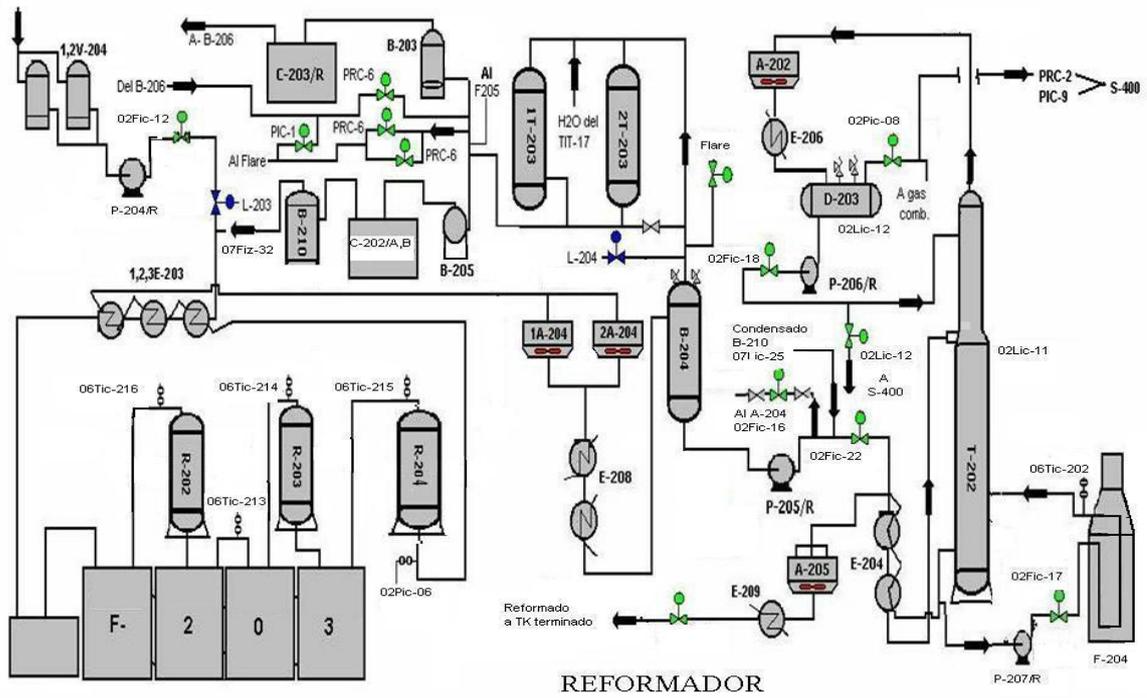
Bibliografia.

27. Stijepovic M. Z., Milenkovic I., Linke P. (1984) Development of a Kinetic Model for Catalytic Reforming of Naphtha and Parameter Estimation Using Industrial Plant Data
28. Surinder Parkash, P. D. (1976) Petroleum fuels manufacturing handbook.
29. Taskar, U. (1996): Modeling and Optimization of a Naphtha Reformer, Ph.D Diss., Texas Tech. University, Lubbock.
30. Taskar, U., Riggs, J. B., Modeling and Optimization of a Semiregenerative Catalytic Naphtha Reformer, *AIChE J.*, vol. 43, no.3, 740 (1997).
31. Van Trimpont, P. A., Marin G. B. and Froment G. F. (1988): Reforming of C7 Hydrocarbons on a Sulfided Commercial Pt/Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Industrial Engineering Chem. Res.* 27 (1).
32. Wiley, 2nd edition E. Bruce Neumann, Rensselaer Polytechnic Institute, 2008). Chemical reactors design, optimization and scale up.
33. Yu, Wen Ci. 1979. "Positive basis and a class of direct search techniques". *Scientia Sinica [Zhongguo Kexue]*: 53—68.

Anexo 1 Reactor de Reformación Catalítica



Anexo 2 Diagrama de flujo de la unidad de reformación catalítica.



Anexo 3



TYPICAL PROPERTIES	
<input type="checkbox"/> Platinum, rhenium and promotor on high purity alumina	
Cylindrical extrudates	
Diameter	1.2 mm
Platinum	0.3 wt%
Rhenium	0.4 wt%
Loss on ignition at 900°C	3 wt%
Surface area	230 m ² /g
Total pore volume	0.60 cm ³ /g
Sock loading density	0.60 kg/l
Dense loading density	0.69 kg/l
Shipping information	
PACKAGING :	217 l. steel drums with internal plastic bag (Net 105 kg). or 1500 l. big bags (Net 700 kg).
MANUFACTURING :	Salindres plant 30340 SALINDRES (France)