



UNIVERSIDAD DE MATANZAS "CAMILO CIENFUEGOS"

FACULTAD DE INGENIERIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

**Evaluación de alternativas operacionales en la torre de Estabilización (T-201) del proceso de Hidrotratamiento de nafta de la Refinería de Cienfuegos.**

**Trabajo final presentado en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de Refinación del Petróleo.**

**Autor: Ing. Eida Nariño Nariño.**

**Tutor: Esp. Miriam Paredes del Sol.**

***Matanzas. Cuba.***

**2013**

## NOTA DE ACEPTACIÓN.

---

---

---

---

---

---

---

---

Presidente del Tribunal          Firma

---

Miembro del Tribunal          Firma

---

Miembro del Tribunal          Firma

---

Miembro del Tribunal          Firma

## **DECLARACIÓN DE AUTORIDAD.**

Yo, Eida Nariño Nariño, me declaro como única autora de este trabajo realizado en la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, como requisito parcial para optar por el Título Académico de Especialista en Tecnologías de Refinación de Petróleo y autorizo que el mismo sea utilizado por la mencionada Institución como material de consulta. Para que así conste, debajo firma:

---

Ing. Eida Nariño Nariño.

## **DEDICATORIA**

A mi abuela y a mis padres por conducirme en la vida.

A mis hijas por ser mi razón de SER.

A mis hermanos, como los 7 enanitos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi agradecimiento a mi familia por impulsar y apoyar en todo.

Agradezco a Serguei Varela por asesorar mis estudios de Pro II.

A mi tutora, por brindarme de una manera tan profesional sus conocimientos y asesoría.

A mis compañeros de trabajo y amigos que me ayudaron y apoyaron en todo momento.

Gracias.

## **TABLA DE CONTENIDO**

|  |  |          |
|--|--|----------|
| <b>INTRODUCCIÓN.....</b>                       |  | <b>1</b> |
| <b>CAPÍTULO 1: Análisis bibliográfico.....</b> |  | <b>6</b> |
| Introducción                                   |  | 6        |
| 1  | Proceso básico de destilación.....   | 8        |
| 1.1  | Destilación Atmosférica y al Vacío.....  | 8        |
| 1.2  | Hidrotratamiento.....  | 9        |
| 1.2.1  | Objetivo de la unidad .....  | 10       |
| 1.2.2  | Reacciones involucradas en el Proceso de Hidrotratamiento.....                             | 10       |
| 1.2.3  | Catalizador de Hidrotratamiento.....   | 12       |
| 1.3  | Reformación de Nafta.....  | 12       |
| 1.3.1  | Métodos de mejoramiento de octanaje.....   | 12       |
| 1.3.2  | Reformación Catalítica (sin aditivos antidetonantes).....                                  | 13       |
| 1.3.3  | Reformación Catalítica.....  | 13       |
| 1.4  | Catalizador.....   | 18       |
| 1.4.1  | Actividad, selectividad, estabilidad.....  | 18       |
| 1.4.2  | Características del catalizador de Reformación.....  | 19       |
| 1.5  | Características de productos obtenidos y materia prima a Hidrofinación y Reformación ..... | 19       |
| 1.5.1  | Productos obtenidos del proceso.....   | 20       |
| 1.6  | Simuladores de procesos de Refinación.....   | 20       |
| 1.6.1  | Simuladores comerciales.....   | 21       |
| 1.6.2  | Arquitectura de los simuladores.....   | 23       |
| 1.6.3  | Simulador de proceso Pro II.....   | 25       |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| 1.6.3.1  | Métodos termodinámicos.....   | 27        |
| 1.6.3.2  | Ensayos ASTM utilizados por el simulador de procesos PRO-II.....                              | 28        |
| 1.7  | Conclusiones del análisis bibliográfico.....  | 28        |
|  |   |           |
| <b>CAPÍTULO 2: Metodología de la investigación.....</b>      |   | <b>30</b> |
| 2.1  | Descripción del proceso de Hidrotratamiento de Nafta.....                                     | 30        |
|  | Diagrama de flujo del bloque de Hidrofinación.....  | 32        |
|  | Diagrama de flujo de la sección de estabilización.....  | 33        |
| 2.2  | Características de la materia prima y productos obtenidos.....                                | 33        |
| 2.3  | Metodología para la evaluación del Caso de Estudio.....                                       | 34        |
| 2.4  | Diagrama de flujo de información de la sección de estabilización T-201                        | 44        |
| 2.5  | Metodología para la evaluación del Caso de Estudio.....                                       | 45        |
| 2.6  | Análisis de sensibilidad.....   | 46        |
| 2.6.1  | Variación de la humedad en la alimentación de entrada.....                                    | 46        |
| 2.6.2  | Análisis de la variación de la temperatura en el tope de la T-201.....                        | 48        |
| 2.6.3  | Análisis de la variación del reflujo de entrada al tope de la T-201 con la temperatura.       | 48        |
|  |   |           |
| <b>CAPÍTULO 3: Análisis de los resultados obtenidos.....</b> |   | <b>49</b> |
| 3.1  | Diagrama de simulación obtenido.....  | 49        |
| 3.2  | Selección de los datos.....   | 50        |
| 3.3  | Resultados de la validación del modelo usando datos reales de operación.                      | 51        |
| 3.4  | Resultados del análisis de sensibilidad.....  | 52        |
| 3.4.2  | Análisis de la influencia de la variación de la temperatura en el tope de la torre T-201..... | 54        |
| 3.4.3  | Análisis de la variación de la duty del condensador y la duty del reboiler                    |           |

|                             |  |              |
|-----------------------------|--|--------------|
| 3.4.4                       | con la temperatura en el tope de la torre T-201.....<br>Análisis de la variación del reflujo de entrada al tope de la torre T-201<br>con la variación de la temperatura..... | 58<br><br>59 |
| <b>CONCLUSIONES.....</b>    |  | 64           |
| <b>RECOMENDACIONES.....</b> |  | 65           |
| <b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>    |  | 66           |
| <b>ANEXOS.....</b>          |  | 69           |



## **RESUMEN**

Una manera de mejorar el rendimiento del producto nafta y la eficiencia del proceso de reformación es con la evaluación mediante herramientas de análisis de procesos del bloque de estabilización de hidrotratamiento, centrados en la evaluación de la torre T-201.

El objetivo del presente trabajo es evaluar alternativas operacionales del bloque de estabilización, torre T-201 de la unidad de hidrotratamiento de la refinería de Cienfuegos, a partir de los datos proporcionados por el *Exquantum* y el laboratorio, mediante la aplicación del simulador PRO II, desarrollar un modelo de simulación donde se evalúen los parámetros operacionales de la torre T-201, de igual forma estudiar la influencia de la temperatura en los resultados de humedad en la nafta hidrotratada.

Para la simulación se tuvo en cuenta el estudio del bloque de hidrotratamiento para la confección del diagrama de flujo, primeramente se realizó la simulación bajo condiciones de diseño con los parámetros de la documentación del licenciante, se obtuvo buena representación con una desviación máxima alcanzada de 0.29 % en la selección de la muestra. Se hace un estudio del proceso en condiciones actuales de operación, fueron validados ambos modelos y el producto nafta cumplió con la especificación establecida para ser enviada al proceso de reformación, en la validación también se obtuvo % de errores bajos en la comparación con lo simulado y lo real, observándose solo una desviación del 12.21% en la temperatura del fondo, debido a la composición de la materia prima, aun así el modelo cumple con las especificaciones.

Finalmente se realizó un análisis de sensibilidad del modelo para las condiciones operacionales actuales, obteniéndose resultados satisfactorios para la torre T-201, de la misma manera se evaluaron alternativas operacionales con la capacidad calorífica y el reflujo de tope y su variación con la temperatura.

## **ABSTRACT**

A way to improve the naphtha product yields and the reforming process efficiency is the assessment through the hydro treating stabilization block process analysis tools, focused on the assessment of the tower T-201.

The objective of this research is to assess the stabilization block operational alternatives, tower T-201 of the hydro treatment unit at the Refinery of Cienfuegos, starting with the data provided by *Exquantum* and the laboratory, with the application of the simulator PRO II, to develop a simulation model to assess the operational parameters of the tower T-201, as well as to study the temperature influence in the hydro treated naphtha moisture.

The hydro treating block study was taken into account for the simulation as to create a flow diagram. First the simulation was developed under design conditions with the licensor documentation parameters, obtaining a good representation with a maximum deviation of 0.29 % in the sample selected. The study was developed in actual operational conditions, where both models were valid and the naphtha product met the specification established as to be sent to the reforming process. In the validation the errors % was low when comparing the simulation with the real, noting a deviation of just 12.21% in the bottom temperature, due to the composition of the feed. Even though, the model meets the specifications.

Finally, a sensitivity analysis of the model was made for the real operational conditions, getting satisfactory results for the tower T-201. As well, the operational alternatives were assessed with the caloric capacity and the top reflux and with the temperature variation.

## **OPINIÓN DEL TUTOR**

---

### INTRODUCCIÓN.

Las operaciones de la industria de los hidrocarburos se inician con la exploración para la localización de nuevos yacimientos de crudo o gas natural. Al localizarse nuevas fuentes, se perforan pozos correspondientes con el objetivo de confirmar la presencia de petróleo o gas y determinar si las reservas justifican la explotación.

El petróleo crudo y las fracciones que provienen de él están conformados de moléculas denominadas hidrocarburos y por una combinación de átomos de carbono tetravalentes con átomos de hidrógeno monovalentes, contiene además contaminantes como Azufre, Oxígeno y Nitrógeno bajo la forma de compuestos como el sulfuro de hidrógeno, mercaptanos R-SH, disulfuros y polisulfuros (R-S-S-R)<sub>n</sub>, ácidos nafténicos, etc. Se observan también en el petróleo crudo, sedimentos y agua provenientes del yacimiento o del transporte en buques petroleros, por lo que es necesaria la eliminación de estos contaminantes ya que pueden desactivar al catalizador de reformación. (Barberil, 1998)

La refinación del petróleo contiene dos operaciones básicas: cambio físico o procesos de separación y cambio químico o procesos de conversión, de transformación. También hay una serie de operaciones que configuran los procesos de acabado. Dichos procesos tienen por objeto modificar las características de los distintos productos elaborados en los procesos descritos anteriormente, a fin de obtener productos finales que se ajusten a las especificaciones comerciales requeridas, eliminando previamente los compuestos de azufre a través de distintos procesos de tratamientos químicos y con hidrógeno. (Parkash, 2003)

Actualmente se emplean con mayor frecuencia los procesos catalíticos en presencia de hidrógeno, porque se logra una desulfuración más profunda, además de ser la materia prima, crudos más pesados y con mayor número de contaminantes.

Con el paso de los años y los avances tecnológicos se han desarrollado nuevos procesos, capaces de mejorar la calidad y obtener un mayor rendimiento de productos provenientes de la destilación primaria, a partir de las unidades de conversión.

En las unidades de conversión, que en la industria petrolera se conocen como plantas de reformación catalítica, craqueo catalítico, hidrocaqueo, coquización retardada, reducción de viscosidad entre otras, se mejora la calidad de las gasolinas aumentando su octanaje; se disminuye el porcentaje de azufre en el diesel y la nafta, se reprocesan corrientes de

## INTRODUCCIÓN.

---

pesados para obtener más productos livianos, pasando por procesos de mayor complejidad, donde estos productos son sometidos a temperaturas y presiones extremas y a la acción de catalizadores químicos para sacar mayor provecho a las mismas, dándole más valor económico y margen de refino. (Llunch Urpí, 2000)

La reformación catalítica permite obtener gasolinas de alto octanaje y a su vez gas rico en hidrógeno, muy importante en las refinerías por su utilización en los hidrotratamientos. Estos tratamientos de productos con hidrógeno en los últimos años han jugado un papel muy importante en la obtención de derivados de bajo contenido de azufre.

El parámetro fundamental que caracteriza al producto obtenido en reformación, es el número de octano u octanaje. El número de octano no es más que el carácter antidetonante de un combustible. Esta se traduce como la propiedad de los combustibles a soportar la máxima presión del pistón antes de combustionar en la cámara de combustión del pistón.

La alimentación a reformación es nafta pesada de destilación directa de rango de ebullición de 70-180°C, variando su composición de acuerdo al tipo de crudo, parafínico o aromático. Si se utiliza nafta de punto inicial de destilación más bajo, este corte contiene importantes cantidades de hidrocarburos  $C_5$  que no se convierten en aromáticos y además por reacciones de craqueo darán lugar a gases, los productos ligeros no incrementan el número de octano y es una carga al horno. Las naftas con punto de ebullición más alto pueden contener compuestos diaromáticos que favorecen la formación de coque desactivando el catalizador, el azufre y nitrógeno presentes en estas naftas de destilación directa también actúan como veneno del catalizador, siendo necesario eliminarlos antes de procesar la nafta en el Reformado Catalítico, la eliminación se realiza mediante un proceso de hidrotratamiento previo.

La industria petrolera en Cuba crece haciendo posible la refinación del crudo nacional y extranjero contando con un proyecto de expansión y remodelación de varias refinerías que duplicarían la producción, dándole mayor valor y calidad a los productos obtenidos.

La Refinería Camilo Cienfuegos se encuentra ubicada en la Finca Carolina del Municipio y provincia de Cienfuegos, integrada por varias plantas de procesos como Destilación Atmosférica, Fraccionamiento de Gases, Endulzamiento de la fracción turbo-Jet A-1, Hidrotratamiento de Diesel, Hidrotratamiento de Naftas y Reformación Catalítica.

## INTRODUCCIÓN.

---

La Sección 200 en esta refinería está compuesta por el proceso de Hidrofinación y el proceso de Reformación Catalítica. (Ver anexo I)

El proceso de hidrofinación es donde ocurre la refinación preliminar con hidrógeno de materia prima, para eliminar compuestos nitrogenados, oxigenados y sulfurosos, este proceso se realiza con circulación de gas hidrogenado y el proceso de reformación catalítica es donde ocurre la transformación de las fracciones de gasolina (rica en parafinas y naftenos en aromáticos) en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas, para obtener gasolina con elevado índice de octano. (TIVENCA, 2007)

El proceso de Hidrotratamiento de Naftas es donde se desarrollará el presente trabajo, particularmente en el bloque de estabilización, es decir en la torre T-201. Esta unidad está conformada por la sección de reacción y separación o despojamiento.

En el bloque de estabilización de Hidrofinación, es donde tiene lugar la separación de los compuestos formados durante el proceso en el reactor R-201, tales como agua, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y algunos productos hidrocarbonados formados en virtud de un ligero hidrocrackeo que tiene lugar en el reactor de Hidrofinación, este proceso se desarrolla en la torre T-201, la cual recibe la denominación de torre estabilizadora.

Su importancia fundamental radica, en que dependiendo del modo operacional de esta, pueden eliminarse o no los compuestos nocivos al catalizador (agua, compuestos nitrogenados, compuestos de azufre) y en el caso de errores en su operación, se conducirían al bloque de reacción productos que son dañinos al catalizador de Reformación Catalítica y pudieran desactivarlo parcial o definitivamente, es por ello que se exige su correcto modo de operación.

Los parámetros establecidos para su operación deben ser respetados y comprobar sistemáticamente a través de ensayos de laboratorio la calidad de los productos que se obtienen después de pasar por esta torre.

En el proceso están involucradas reacciones de eliminación de azufre, eliminación de nitrógeno, eliminación de compuestos oxigenados, y eliminación de metales.

Es fundamental obtener la humedad requerida de la materia prima al proceso de reformación (de 3-5 ppm) para cumplir con la exigencia de los catalizadores de la serie RG de AXENS.

El contenido de humedad se mide a la materia prima, (nafta pesada de destilación directa) proveniente de la destilación Atmosférica, la cual es bombeada desde los tanques

intermedios de almacenamiento hacia la unidad de hidrofinación, y se mide a la salida de la torre T-201 a la nafta hidrotratada que va a reformación.

Por resultados de laboratorio se observa que el contenido de humedad en la nafta hidrotratada (obtenidos en el laboratorio) no se corresponde con los valores que se deben obtener a la salida de la Torre Estabilizadora (T-201), de acuerdo al Reglamento Tecnológico para esta Unidad, (de 3 a 5 ppm) los resultados no son coherentes con lo que dice el proyecto. Existen discrepancias en los resultados que se obtienen, ya que la torre debe ser capaz de obtener la humedad requerida en la nafta hidrotratada a reformación, con los parámetros operacionales dados por proyecto. Los resultados de análisis de la humedad del laboratorio por el método utilizado no satisfacen por ser de un rango grande y lo que se mide en la materia prima son trazas (ppm). Ver Anexo III.

Por lo que se plantea como **Problema de Investigación:**

¿Se garantiza con los parámetros operacionales actuales de la torre T-201 la humedad requerida en la Nafta Hidrofinada de inyecta al Proceso de Reformación Catalítica?

Para darle solución al problema se plantea la siguiente **Hipótesis:**

Si se realiza la evaluación operacional del bloque de estabilización (T-201), mediante la simulación, se obtendrá mejores condiciones de operación del proceso de Hidrofinación, utilizando herramientas computacionales y alternativas posibles a seguir en la torre estabilizadora (T-201), para asegurar la calidad de la nafta hidrofinada hacia el proceso de Reformación Catalítica.

### **Objetivo General.**

Evaluar alternativas operacionales en la torre T-201 del Bloque de Estabilización del Hidrotratamiento de Nafta de la refinería de Cienfuegos que garanticen la humedad requerida de la nafta hidrofinada que va a la reformación posterior.

### **Objetivos específicos.**

- Realizar un estudio bibliográfico del petróleo y su Proceso de Refinación, Hidrotratamiento de Nafta y Reformación Catalítica y Simuladores de Proceso.
- Analizar los resultados de laboratorio para los valores de humedad de la nafta pesada de inyecta a Hidrofinación y la nafta hidrofinada de inyecta a Reformación.
- Obtener el Modelo de Simulación de la torre T-201 con las condiciones de diseño y operacionales en el simulador de procesos Pro II.

- Validar el modelo de simulación utilizando condiciones de diseño.
- Realizar análisis de sensibilidad del modelo obtenido.
- Evaluar con parámetros operacionales reales en la T-201, en el modelo de simulación si se garantiza la humedad requerida en la nafta hidrofinada.
- Evaluar alternativas operacionales en la torre T-201 que garanticen los niveles de humedad en la nafta hidrofinada de inyecta a reformación.

El trabajo está estructurado en tres capítulos:

**CAPÍTULO I:** Análisis bibliográfico sobre el petróleo y su proceso de refinación, además se describen las características de los productos en el proceso de Hidrotratamiento de Nafta; nafta pesada como inyecta al bloque de hidrofinación y nafta hidrofinada de inyecta al reformador, cómo se obtienen y su uso. Aspectos sobre la simulación de procesos de refinación como herramienta informática para la solución de problemas.

**CAPÍTULO II:** Metodología de la investigación: donde se presenta la descripción del proceso de Hidrotratamiento de Nafta, la evaluación del caso de estudio, adentrándose en la metodología de simulación del proceso y los diferentes cálculos para validar el modelo usado evaluando el bloque de estabilización, T-201.

**CAPÍTULO III:** Análisis de los resultados obtenidos.



## CAPÍTULO I. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

### Introducción

El petróleo (aceite de roca) es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo, de origen fósil, se originaron a partir de restos de plantas y microorganismos enterrados por millones de años y sujetos a distintos procesos físicos y químicos. La transformación química (craqueo natural) debida al calor y a la presión durante la diagénesis produce, en sucesivas etapas, desde betún a hidrocarburos cada vez más ligeros (líquidos y gaseosos). Estos productos ascienden hacia la superficie por su menor densidad gracias a la porosidad de las rocas sedimentarias. Cuando se dan las circunstancias geológicas que impiden dicho ascenso (trampas petrolíferas como rocas impermeables, estructuras anticlinales), se forman entonces los yacimientos petrolíferos. (Barberil, 1987)

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

Relacionándolo con su gravedad API el *American Petroleum Institute* clasifica el petróleo en "liviano", "mediano", "pesado" y "extrapesado":

- Crudo liviano o ligero: tiene gravedades API mayores a 31,1 °API
- Crudo medio o mediano: tiene gravedades API entre 22,3 y 31,1 °API.
- Crudo pesado: tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.
- Crudo extrapesado: gravedades API menores a 10 °API.

El rango de gravedad °API de los hidrocarburos utilizados en la industria venezolana a 15,5° (60 F°) es la siguiente:

Gravedad especifica      ————— (a 60°F (15.5 °C))

—————

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

Se basa en la densidad o gravedad específica de los crudos con respecto al agua. Un crudo de 10 tiene la misma gravedad específica que el agua. (Manucci, 1997)

El petróleo es una mezcla de productos que para poder ser utilizado en las diferentes industrias y en los motores de combustión debe sufrir una serie de tratamientos diversos. Muy a menudo la calidad de un petróleo crudo depende en gran medida de su origen. En función de dicho origen sus características varían: color, viscosidad, contenido. Por ello, el crudo a pie de pozo no puede ser utilizado tal cual. Se hace, por tanto, indispensable la utilización de diferentes procesos de tratamiento y transformación para la obtención del mayor número de productos de alto valor comercial. El conjunto de estos tratamientos constituyen el proceso de refinado de petróleo o refinación del petróleo. La industria petroquímica elabora a partir del petróleo varios productos derivados, además de combustibles, como plásticos, derivados del etileno, pesticidas, herbicidas, fertilizantes o fibras sintéticas. (MuñecasVidal, 2005)

En un inicio, el refinado se practicaba directamente en los lugares de producción del petróleo, pero pronto se advirtió que era más económico transportar masivamente el crudo hasta las zonas de gran consumo y construir refinerías en los países industrializados, adaptando su concepción y su programa a las necesidades de cada país.

El petróleo crudo es depositado en los tanques de almacenamiento, en donde permanece por varios días para sedimentar y drenar el agua que normalmente contiene. Posteriormente es bombeado hacia la planta para su refinación.

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 una fábrica compleja que funciona 24 horas diarias con equipos de técnicos que controlan por turno todos los datos. (Abdel-Aal&Aggour, 2005)

Mientras que antes, las antiguas refinerías ocupaban a centenares y a veces a millares de obreros en tareas manuales, sucias e insalubres, las más modernas están dotadas en la actualidad de automatismos generalizados para el control y la conducción de los procesos y no exigen más que un efectivo reducido de algunas personas.

# CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

En la industria de transformación del petróleo, la destilación es un proceso fundamental, pues permite hacer una separación de los hidrocarburos, aprovechando sus diferentes puntos de ebullición, que es la temperatura a la cual hierve una sustancia. (Dawe, 2000)

## 1. Proceso básico de destilación

### 1.1 Destilación Atmosférica y al Vacío.

Este es el primer proceso que aparece en una refinería. El petróleo que se recibe por ductos desde las instalaciones de producción, se almacena en tanques cilíndricos de gran tamaño, de donde se bombea a las instalaciones de este proceso. El petróleo se calienta en equipos especiales y pasa a una columna de destilación que opera a presión atmosférica en la que, aprovechando la diferente volatilidad de los componentes, se logra una separación en diversas fracciones que incluyen gas de refinería, gas licuado de petróleo (GLP), nafta, queroseno (*kerosene*), gasóleo, y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse. (Abdel-Aal&Aggour, 2005)

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 gas LP (comúnmente utilizado en las estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales. Pero estos productos tienen que cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. (Chopey, 2006)

Originalmente, las especificaciones tuvieron un enfoque eminentemente técnico, como el número de octano de la gasolina, o el de cetano del diesel, o el punto de humo del queroseno, o la viscosidad del combustóleo; actualmente, las consideraciones de protección ambiental han incorporado muchos más requerimientos, limitándose, por ejemplo en la gasolina, el contenido del azufre (este compuesto al quemarse, produce dióxido de azufre que al pasar a la atmósfera se oxida, y con el agua da origen a la lluvia ácida), el benceno (que es un hidrocarburo que tiene carácter cancerígeno), las olefinas y los aromáticos (que son familias de hidrocarburos altamente reactivas en la atmósfera,

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

promotoras de la formación de ozono); la presión de vapor (que debe limitarse para reducir las emisiones evaporativas en los automóviles y gasolineras), e inclusive se requiere la presencia de compuestos oxigenados que no ocurren naturalmente en el petróleo (estos compuestos favorecen la combustión completa en los motores automotrices).

Mediante el proceso de destilación se separan las fracciones volátiles y medianas del petróleo, permitiendo hacer:

- Cortes que se mezclan directamente para la elaboración de productos comerciales como la gasolina de motor, kerosén, gasóleos, entre otros.
- Cortes que se usan como materia prima de procesos que presentan la particularidad de transformar o reordenar la constitución de las moléculas de los hidrocarburos, como craqueo catalítico, isomerización, reformación catalítica, etc. para obtener gasolina de alta calidad.
- Cortes que utilizan como material de alimentación a procesos extractivos y/o tratamiento, con la finalidad de obtener determinadas fracciones de alto grado de pureza, como el proceso de hidrotratamiento de diesel y nafta. para alimentar otros procesos.

Además de la destilación atmosférica y al vacío existen otros procesos de refinación importantes como el hidrotratamiento, reformación de la nafta, isomerización, desintegración catalítica fluida (FCC), alquilación, fondo de barril, producción de lubricantes, endulzamiento y recuperación de azufre, procesamiento de gas natural etc.

### 1.2 Hidrotratamiento

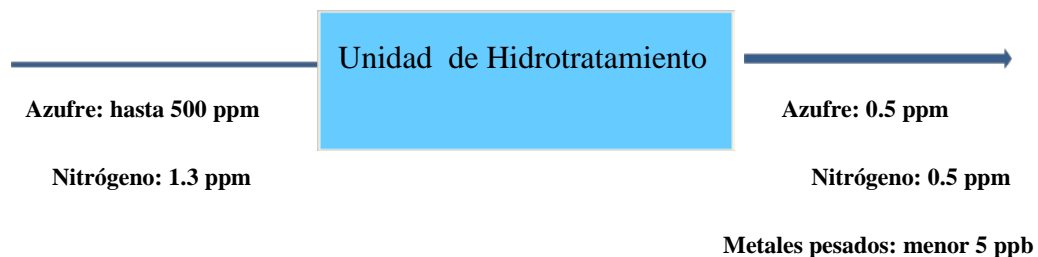
El proceso de Hidrotratamiento se define como el contacto de una alimentación de hidrocarburos (nafta pesada) con una corriente de gas rica en hidrógeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas. En forma generalizada, en los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para

# CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento, al descomponer compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados y alogenados, satura las olefinas y remueve los metales presentes en la corriente de nafta para acondicionarla como carga a la unidad de reformación catalítica. La remoción de metales, junto con la eliminación de azufre, oxígeno y nitrógeno es necesaria debido a que estos son venenos para los catalizadores de reformación catalítica. El Hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico (bloque de reacción) con catalizador sólido (HR-306), constituido por alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto, en un volumen de 25,5m<sup>3</sup>. (Cortázar.et.al, 2000)

## 1.2.1 Objetivo de la Unidad

El proceso de Hidrotratamiento de Nafta tiene como objetivo principal reducir significativamente el contenido de contaminantes, como azufre, el nitrógeno a menos de 0.5 ppm, eliminar metales pesados, para cumplir con los parámetros de calidad de la alimentación de la unidad de Reformación Catalítica.



## 1.2.2 Reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento.

Las reacciones involucradas en este proceso se pueden clasificar como reacciones químicas deseadas y reacciones químicas indeseadas. (Cortázar.et.al, 2000)

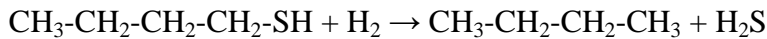
### Reacciones Químicas Deseadas

Las reacciones de Hidrogenólisis del C-S, C-O y C-N, conllevan al rompimiento de los enlaces respectivos y son reacciones deseadas.

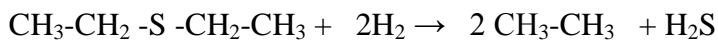
## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

- ❖ Estas reacciones son denominadas como desulfurización, desnitrificación o hidrogenación de compuestos oxigenados según corresponda.

Las reacciones de eliminación de Azufre en presencia de Hidrógeno, producen hidrocarburos y Sulfuros de Hidrógeno que luego son removidos.

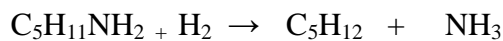


Butil mercaptano      Hidrógeno      Butano      Sulfuro de Hidrógeno

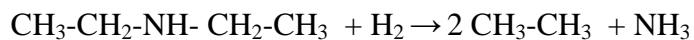


Dietil Sulfuro      Hidrógeno      Etano      Sulfuro de Hidrógeno

Las reacciones de los compuestos de nitrógeno son convertidos en hidrocarburos y amoníaco.



Pentil amina      pentano      amoníaco



Dietil amina      Etano      amoníaco

Los compuestos oxigenados son convertidos en hidrocarburos y agua.

Para los alcoholes y fenoles



- ❖ Saturación de olefinas y diolefinas

La separación del producto de la reacción del sulfuro de hidrógeno, amoníaco, metano, etano, vapor de agua y exceso de hidrógeno se efectúa por enfriamiento y reducción de la presión, siendo estos sacados como gas.

El líquido es separado después por destilación en un producto de tope (propano/butano y homólogos de mayor punto de ebullición). (AntonioM, 2011)

### Reacciones Químicas Indeseadas:

- ❖ Hidrocraqueo

## ❖ Saturación de Aromáticos

Una vez que la nafta pesada esté libre de veneno, ya como nafta hidrofinada es alimentada a la unidad de Reformación Catalítica. (Luis A, 2003)

### **1.2.3 Catalizador de hidrotratamiento.**

Los catalizadores más utilizados son de sulfuro de Co-Mo soportado en alúmina. En el caso de naftas craqueadas es mejor los de Ni-Mo pues remueve mejor el nitrógeno.

### **1.3 Reformación de Nafta**

Los cortes de nafta que se obtienen por destilación directa de cualquier tipo de petróleo presentan un número de octano muy bajo (45 a 55), y serían inaplicables para la gasolina que requieren los automóviles modernos (octanajes de 80 a 100). Es necesario entonces modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas, y para ello se utiliza el proceso de reformación en el que a condiciones de presión moderada y alta temperatura, se promueven reacciones catalíticas conducentes a la generación de compuestos de mayor octano como son los aromáticos y las isoparafinas. Simultáneamente en las reacciones se produce hidrógeno, que se utiliza en la misma refinería en los procesos de hidrotratamiento. Las reacciones son promovidas por catalizadores basados en alúmina como soporte de metales activos (platino-renio o platino-estaño).

#### **1.3.1 Métodos de mejoramiento de octanaje.**

##### **Reformación**

Es la reformación de la estructura molecular de las naftas. Las naftas extraídas directamente de la destilación primaria suelen tener moléculas lineales por lo que tienden a detonar por presión. Por eso la reformación se encarga de "reformar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas. Al ser más compactas no detonan por efecto de la presión. La reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (lo cual es muy poco usual y se realiza en menor medida; se denomina reformación térmica) o mediante calor y la asistencia de un catalizador (reformación catalítica). (Coulson, 2005)

## 1.3.2 Reformación catalítica (sin aditivos antidetonantes).

Se deshidrogenan alcanos, tanto de cadenas abiertas como cíclicas para obtener aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos, empleando catalizadores de platino-renio -alúmina. En la reformación catalítica el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Es posible convertir ciclo hexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como el n-heptano se convierten en tolueno y también los ciclo pentanos sustituidos pueden convertirse en aromáticos. La reformación catalítica es una reacción a través de iones carbono.

También se conocen otros métodos para la producción de un componente de gasolinas de alto octanaje por síntesis de butilenos con isobutanos como la alquilación y la isomerización que convierte la cadena recta de los hidrocarburos parafínicos en una cadena ramificada.

## 1.3.3 Reformación catalítica.

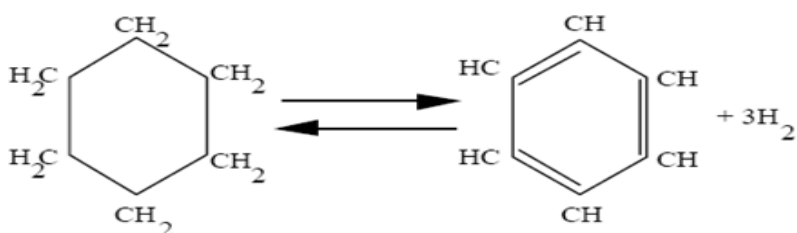
Es el proceso mediante el cual, a partir de una nafta de destilación directa que se emplea como materia prima fundamental (rango de destilación de (ASTM) 70-180°C) mezclada con una corriente de gas rico en Hidrógeno y en presencia de un catalizador de Platino – Renio con una función ácida se obtiene productos con un número de octano de 95.

El objetivo del proceso de Reformación Catalítica es obtener un producto de alto número de octano, por medio de transformaciones químicas que tienen lugar en la corriente de alimentación, donde los hidrocarburos de bajo número de octano (parafinas y naftenos) se transforman en componentes de alto octanaje (aromáticos) para ser el componente fundamental de las gasolinas de automóvil. (Coulson, 2005)

### ▪ Reacciones Químicas deseadas:

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

### Deshidrogenación de Naftenos.





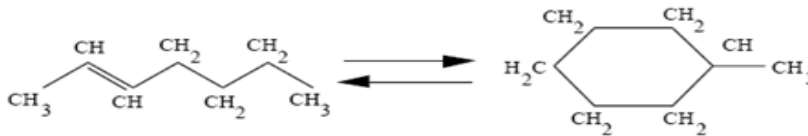
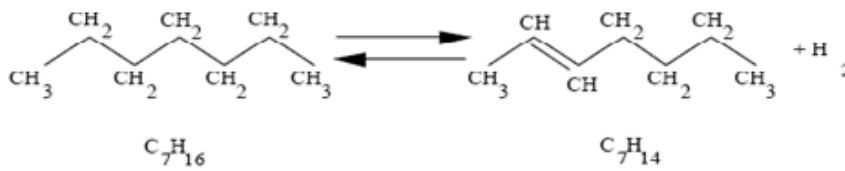
# CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

Ciclohexano

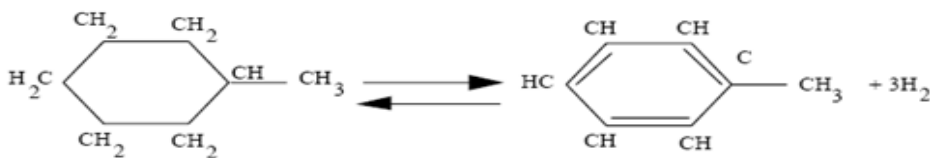
Benceno

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.

## Deshidrociclización.



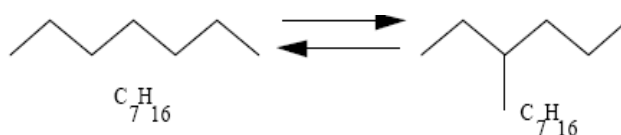
Metilciclohexano



Tolueno

La relación de deshydrocyclización aumenta con la baja presión y alta temperatura. Esta reacción es catalizada tanto por la función metálica como por la función ácida del catalizador.

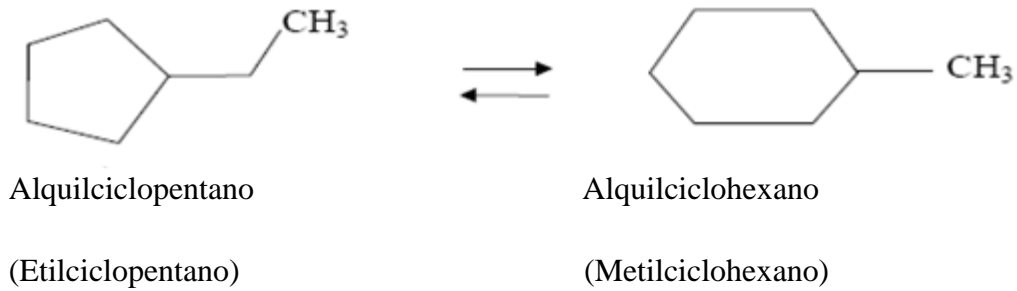
## Isomerización de n-Parafinas



## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

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. (Cortázar.García, Revisión 2007)

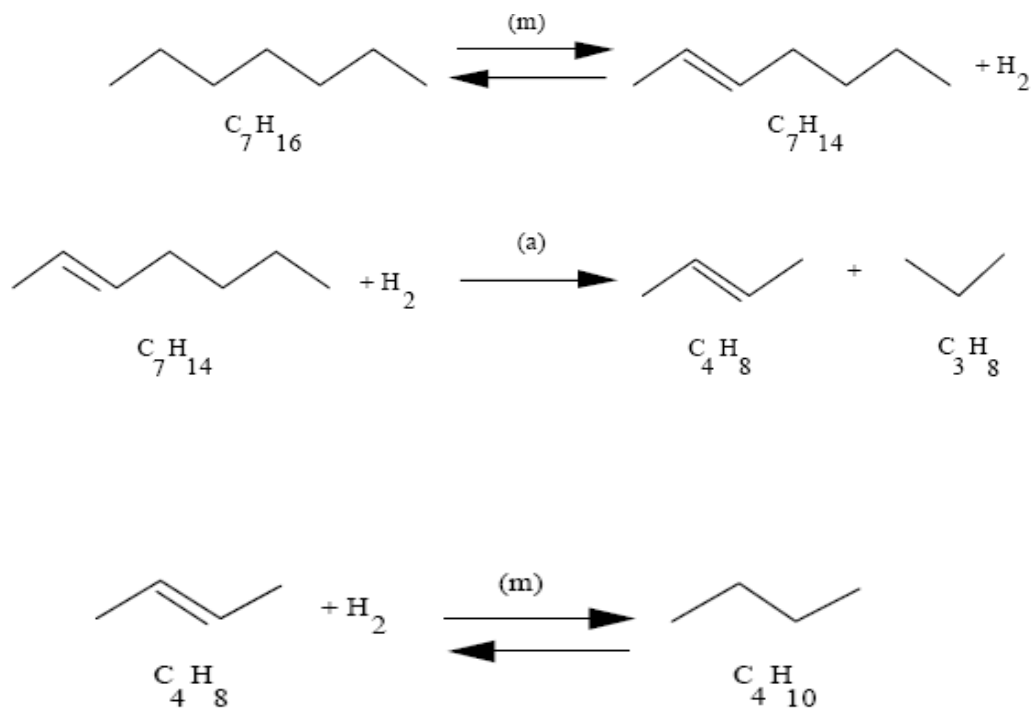
### Isomerización de ciclo Parafinas (



### ▪ Reacciones Químicas Indeseadas.

Son las reacciones 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.

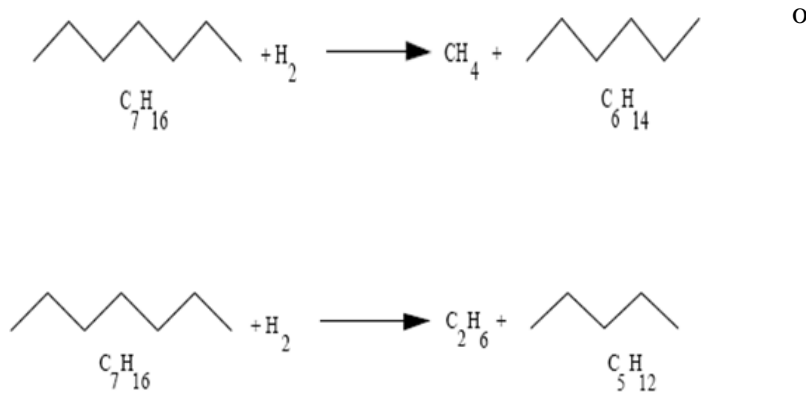
### Hidro craqueo



## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

El hidrocrackeo afecta tanto las parafinas (normales o isoparafinas) y naftenos. Esto involucra las funciones metálicas como las ácidas del catalizador. Es una reacción paralela a la deshidrociclización de parafina.

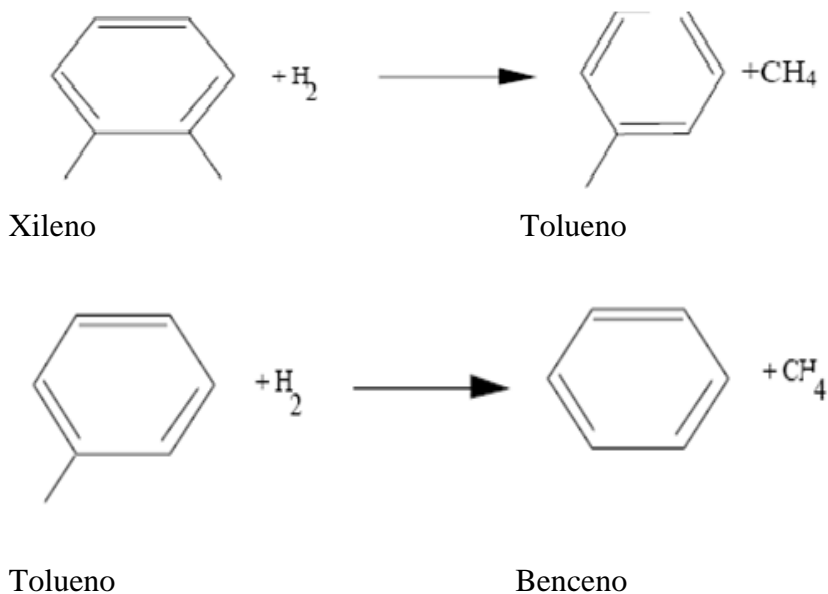
### Hidrogenólisis



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

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

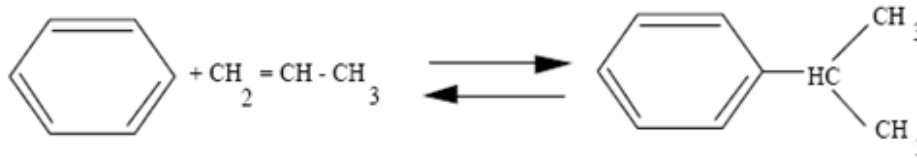
### Hidrodeshalquilación



## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

La hidrodesalquilación es la ruptura (o subdivisión) del radical ramificado (-CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) de un anillo aromático.

### Alquilacion



Benceno

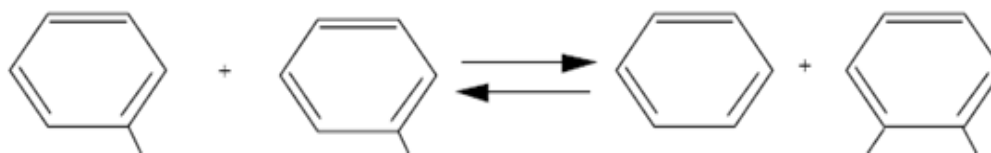
Propileo

Isopropilbenceno

La alquilacion es una reacción de condensación que adiciona una molécula de olefinas a un anillo aromático.

Esta reacción es promovida por la función metálica del catalizador y no 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.

### Transalquilación



Tolueno

Tolueno

Benceno

Xileno

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

### Coquificación

La formación de coque resulta de un complejo grupo de reacciones químicas, cuyo mecanismo detallado no se conoce mucho aún, 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.

## 1.4 Catalizador.

Un catalizador heterogéneo generalmente se compone de base (alúmina, silicio, magnesio,...) sobre los cuales el metal es finalmente dispersado.

El metal es siempre responsable de la acción catalítica. A menudo, la base tiene también una acción catalítica ligada a su naturaleza química.

El catalizador no se consume pero puede ser desactivado ya sea por impurezas en la alimentación o por algunos de los productos de las reacciones químicas involucradas, resultando en un depósito de coque en el catalizador.

Los catalizadores de platino han permitido que mayores volúmenes de carga sean procesados por kilogramos de catalizador utilizado, además se ha logrado mayor tiempo de utilización. Esta innovación ha permitido que su aplicación sea muy extensa para tratar gasolinas y producir aromáticos. (Axens, 2001)

### 1.4.1 Actividad, selectividad, estabilidad

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

- **La actividad;** que expresa la habilidad del catalizador para incrementar la razón de las reacciones que se investiguen después. Esta se mide por la temperatura a la cual el catalizador tiene que ser operado para producir un reformado de un número de octano dado, para una alimentación dada y condiciones de operación.
- **La selectividad** expresa la habilidad del catalizador para favorecer unas reacciones ante otras. Es prácticamente medida por  $C_{5+}$  reformado y producciones de hidrógeno, para una alimentación dada y un número de octano y unas condiciones de operación.
- **La estabilidad** caracteriza el cambio con tiempo de ejecución del catalizador (es decir, actividad, selectividad) cuando sean estables las condiciones de operación y alimentación. El depósito de coque es el que principalmente afecta la estabilidad, mediante su inhibición de la acidez del catalizador y disminuye el área de contacto metálico. 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 peso del catalizador (es decir,  $m^3$  de alimentación por kg del catalizador). El  $C_{5+}$  el peso (*w*t) de la producción de reformado, en condiciones estables, es también una medición indirecta de la estabilidad.

### 1.4.2 Características del catalizador de reformación.

Los catalizadores de reformación RG482, RG492 son catalizadores bimetálicos compuestos de Platino más un promotor de Renio en una base de alúmina. El RG582 así como el RG682 tienen un promotor adicional, como consecuencia son catalizadores trimetálicos.

Las principales características de estos catalizadores son:

- Base de alúmina de alta pureza que tiene fuerte resistencia mecánica.
- Alta estabilidad y selectividad debido al platino asociado con el renio.
- Alta regenerabilidad.

La combinación de estas cualidades ofrecen las siguientes ventajas:

- Alta producción de reformado.
- Alta producción de hidrógeno.
- Factor de alta corriente (ciclo de larga duración).
- Bajo inventario del catalizador.

Las propiedades químicas y físicas de los catalizadores RG482, RG492, RG582 y RG682 se relacionan a continuación:

#### **RG 482 Catalizador de reformación semi -regenerativa.**

Es un catalizador de platino-renio en aluminio de alta pureza, desarrollado para producir gasolinas de alto octanaje a partir de una nafta de corrida directa, puede ser usado en lugar de cualquier catalizador bimetálico en unidades de reformación semi-regenerativo de reactores de lecho fijo que trabajan por encima de un amplio rango de presión desde 10 a más de 30 Bar (Axens, 2001).

### 1.5 Características de productos obtenidos y materia prima a hidrofinación y reformación.

Las gasolinas son los primeros combustibles líquidos que se obtienen del fraccionamiento del petróleo. Tienen componentes hidrocarbonados de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> y una temperatura de destilación entre 30 y 200°C (umbral que varía en función de las necesidades comerciales de la refinería y de su esquema). A su vez, este subproducto se subdivide en nafta ligera (hasta unos 100 °C) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera que es uno de los componentes de la gasolina, con unos números 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 la reformación catalítica, proceso químico por el cual se obtiene

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

también hidrógeno, a la vez que se aumenta el octanaje de dicha nafta; se utiliza como combustible en motores de combustión interna con encendido a chispa; tiene una densidad de 720 g/L; un litro de gasolina tiene una energía de 34,78 mega julios por litro de carburante y en términos de masa tiene una energía de 48,31 MJ/Kg. (Barberil, 1998)

La materia prima de inyecta a la Sección 200 Reformación Catalítica es la fracción de nafta de destilación directa ó fracción 70-180°C que tiene como características una densidad a 15 °C de 0.7520 g/cm<sup>3</sup> un contenido de humedad sobre los 120.00 ppm, contenido de azufre total de 52.00 % peso. El punto inicial de ebullición no debe ser mayor de 85 y el final no superior a 180°C.

### 1.5.1 Productos obtenidos del proceso.

**Catalizado estable.** Este se utiliza para mezclar gasolinas de alto octanaje. Inicio de ebullición no inferior a 60 °C, final no superior a 200 °C, índice de octano en su forma pura de 95.

**Gas hidrogenado.** Se toma de un separador, este se va a utilizar en el bloque de refinación con hidrógeno y en hidrofinadora de diesel con un contenido de hidrógeno en % volumen no inferior a 75.

**Fracción liviana de estabilización** dirigida al fraccionamiento de gas a la sección de finales ligeros. La densidad a 20°C no se norma, con un contenido de C<sub>5</sub> no superior a 2% peso.

**Gas de estabilización,** con un % en volumen de pentano no superior a 0,6.

**Hidrógeno de arranque.** Para el bloque de hidrofinación con un contenido de hidrógeno % vol. mín. 70.0. Para el bloque de reformación un contenido de hidrógeno % vol. mín. 90.0. Contenido de hidrógeno sulfuroso mg/m<sup>3</sup> normal máx. 10.0. Humedad, ppm no superior a 50ppm. (NeftechimpromexporReglamento, 1986)

### 1.6 Simuladores de procesos de refinación.

En la actualidad se utilizan herramientas como simuladores de procesos para la obtención de modelos de refinación con mejores resultados en la calidad y el rendimiento de la materia prima. Consiste en el diseño de un modelo matemático de un sistema, y la posterior ejecución de una serie de experimentos con la intención de entender su comportamiento bajo ciertas

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

condiciones. El modelo debe ser capaz de reproducir el comportamiento del proceso real con la mayor exactitud posible. En general se lleva a cabo con dos propósitos:

- Diseño
- Operación bajo nuevas condiciones.

Una simulación por computadora, puede ser usada para predecir el efecto de cambiar condiciones de operación, de la disposición y la capacidad física; efectuar balances de masa y energía en forma rápida y segura; tener conocimiento del comportamiento del sistema completo, mejorar el control e investigar la factibilidad de un control por computadora; facilitar cálculos costosos; controlar el presupuesto, planeando las operaciones y finalmente guiar y adiestrar a los operadores e ingenieros de proceso.

Los simuladores de procesos son poderosas herramientas de cálculos que pueden llegar a ser muy oportunas, adecuadas y de apoyo para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo de procesos industriales, dedicados fundamentalmente a la industria con el objetivo de mejorar e incrementar la eficiencia de las mismas a permitir hacer simulaciones de diferentes procesos antes de que ocurran en realidad, las cuales producen resultados que pueden ser analizados para una futura realización de los mismos. (Jimenez, 2003)

### 1.6.1 Simuladores Comerciales.

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, algunos de las cuales son poderosas herramientas de cálculos en procesos industriales, con enormes bases de datos y un fuerte respaldo de bibliotecas para cálculos de equipos y cálculos termodinámicos que contienen las propiedades físicas de miles de compuestos y sustancias químicas, selección de modelos termodinámicos, cálculos de equipos (teórico y real), análisis de costo, estado de agregación y condiciones de operación, que le dan al simulador la ventaja de una gran versatilidad. (Carson, 1996)

Algunos de estos simuladores de proceso son: *Aspen Plus* y *Speedup* (de *Aspen Technology*), *Pro II* (de *Simulations Sciences*), *Hysys* (de *Hyprotech*), *Chemcad* (de *Chemstations*) etc. *Aspen Plus*, *Pro II* y *Chemcad* son simuladores de procesos en estado estables, *Speedup* es un simulador de procesos dinámico y *Hysys* es útil para los dos tipos de simulación.

- ✓ **HYSYS** Simulador de Procesos **HYSYS**, utilizado fundamentalmente en la esfera industrial.



## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

*HYSYS* es un programa interactivo enfocado a la ingeniería de procesos y la simulación, que se puede utilizar para solucionar toda clase de problemas relacionados con procesos químicos. Este simulador cuenta con una interface muy amigable para el usuario, además de permitir el empleo de operadores lógicos y herramientas que facilitan la simulación de diversos procesos. Fue adquirido por *Aspen Tech* en el 2004 por lo que es desarrollado en la actualidad por *Aspen Technology*. Es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información va en dos direcciones (hacia delante y hacia atrás). De esta forma, puede calcular las condiciones de una corriente de entrada a una operación a partir de las correspondientes a la corriente de salida sin necesidad de cálculos iterativos. Posee un entorno de simulación modular tanto para estado estacionario como para régimen dinámico. Es un software para la simulación de plantas petroquímicas y afines. (Benz, 2001)

**Aspen Plus** Simulador de Procesos *Aspen Plus*, utilizado fundamentalmente en la esfera industrial.

El Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos- *Advanced System for Process Engineering (ASPEN)* es un mercado líder en herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y monitoreo de desempeño para la industria química, polímeros, especialidades químicas, metales y minerales. Desarrollado en la década de 1970 por investigadores del *Massachusetts Institute of Technology (MIT)* y comercializado desde 1980 por una compañía denominada *Aspen Tech*. *Aspen Plus* es un simulador estacionario, secuencial modular (en las últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones). Actualmente es posible que sea el más extendido en la industria. Se ha utilizado para modelar procesos en industrias: química y petroquímica, refino de petróleo, procesamientos de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias del papel y la pulpa y otros. *Aspen Plus* tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, e incluye comportamiento de iones y de electrolitos. Además modela y simula cualquier tipo de proceso para el cual hay un flujo continuo de materiales y energía de una unidad de proceso a otra. Posee herramientas para cálculos de costes y optimizaciones del proceso, generación de resultados en forma gráfica y en tablas y otros. (Technology **CHEMCAD** Simulador de Procesos *CHEMCAD*, utilizado fundamentalmente en la esfera industrial. (Technology, 2009)

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

*CHEMCAD* nace en 1984 cuando un profesor universitario formó un equipo para desarrollar un simulador de procesos para computadoras personales *PC*. El simulador fue vendido a la sección de *software de McGraw Hill (COADE)* y luego siguió siendo desarrollado y distribuido por *Chemstations Inc.* *CHEMCAD* ha venido evolucionando durante estos años para convertirse en un paquete de módulos que abarca cálculo y diseño de intercambiadores de calor (*CC-THERM*), simulación de destilaciones dinámicas (*CC-DCOLUMN*), simulación de reactores por lotes (*CC-ReACS*), simulación de destilaciones por lotes (*CC-BATCH*), simulación de redes de tuberías (*CC-SAFETY NET*). Recientemente ha sido puesta a la venta la versión 6 de *CHEMCAD* con una nueva interface de usuario y otras propiedades adicionales. Este sistema es muy usado en todo el mundo, para el diseño, operación y mantenimiento de procesos químicos en una gran variedad de industrias incluyendo la exploración de petróleo y gas; y naturalmente en procesos químicos, farmacéuticos, biocombustibles y procesos de fábricas industriales. De forma general este *software*, como una herramienta de productividad tiene muchas ventajas entre las que cabe mencionar las siguientes:

- Incremento en la productividad por el uso de información obtenida a partir de la simulación diaria de cálculos relacionados con las condiciones de operación.
- Maximizar la rentabilidad de las operaciones por el diseño más eficiente de nuevos procesos y equipos.
- Reducción de costos e inversiones de capital por la optimización y solución de los cuellos de botella existentes en los procesos y en los equipos. (*ChemstationsCHENCAD, 2000*)

### 1.6.2 Arquitectura de los simuladores.

- Secuencial-Modular

Los cálculos se realizan unidad por unidad, secuencialmente. Los procesos con reciclaje deben ser descompuestos en varias secuencias de cálculo hasta lograr convergencia, usando los balances de masa y energía como criterio para terminar el cálculo.

Esta estrategia de cálculo es utilizada en la mayoría de los simuladores de estado estacionario: *Aspen, Chemcad, ProVision, Hysys, Prosim, Winsim*

El elemento básico es el modelo de operación unitaria, el cual es construido a partir de balances de masa energía y *momentum*, hasta finalmente obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas no-lineales:

$$f(u, x, d, p) = 0$$

donde:

$u$ , Variable de entrada o salida

$x$ , estado interno de la variable, temperatura, presión, concentración, et.

$d$ , variable dependiente de la geometría, como volumen, área de intercambio de calor, etc.

$p$ , variables que definen propiedades físicas, como entalpías específicas, valores de K, etc.

El sistema de ecuaciones algebraicas no lineales debe ser compatible y determinado.

- Orientada a Ecuaciones

En este caso todas las ecuaciones del modelo, algebraicas no lineales y diferenciales, se integran en un único conjunto y se resuelven simultáneamente.

Este esquema es más flexible que el Secuencial-Modular, sin embargo requiere más esfuerzo de programación y se consumen más recursos de computación.

Las corrientes de reciclo no representan una dificultad en la resolución del modelo.

Esta arquitectura está más orientada a la solución de modelos dinámicos

El modelo desarrollado tiene la forma:

$$\frac{dx}{dt} = f(u, x, d, p)$$

El estado estacionario se obtiene haciendo el término derivativo igual a cero

En general los resultados se muestran como tablas o gráficas, donde se muestra el comportamiento de las variables en función del tiempo.

*Aspen Dynamics* y *Simulink* utilizan esta arquitectura.

- Módulos Simultáneos

Esta estrategia de solución combina los Módulos Secuenciales y Solución Orientada a Ecuaciones.

Modelos rigurosos de las operaciones unitarias son resueltos secuencialmente, mientras que modelos lineales son resueltos globalmente para interconectar los resultados de cada módulo.

Este parece ser el enfoque que a futuro se dará en los simuladores comerciales.

- Análisis de Grados de Libertad

Permite determinar el número de variables a ser especificadas para ejecutar una simulación.

El número de grados de libertad se calcula como:

$N_v$  número de variables

$N_{eq}$  número de ecuaciones independientes

$$DOF = N_v - N_{eq}$$

Donde:

$N_v$  = número de variables

$N_{eq}$  = número de ecuaciones independientes

(Rodríguez, 1999)

### 1.6.3 Simulador de Proceso PRO II

El simulador de proceso PRO II con provisión; es un programa de simulación de procesos en estado estacionario diseñado por la empresa *Simulation Sciences*, muy utilizado en la industria del gas natural, refinación de petróleo, petroquímica y química en general. Este programa permite modelar el comportamiento operacional de plantas químicas y cuantificar el efecto que tiene modificar los valores de ciertas variables sobre el proceso. Adicionalmente, tiene una amplia base de datos de propiedades de compuestos químicos, una gran variedad de métodos para la predicción de propiedades termodinámicas, y utiliza técnicas avanzadas para la resolución de las operaciones unitarias.

Mediante este programa se pueden modelar y optimizar procesos de transferencia de masa y calor, realizar cálculos hidráulicos en unidades de operación y tuberías y evaluar las condiciones y restricciones operacionales de equipos que incluyen intercambiadores de calor (rigurosos o no), mezcladores, columnas (despojadoras, fraccionadores, de extracción), reactores, compresores, bombas, tambores flash, separadores trifásicos, divisores, ciclones, cristalizadores, entre otros, de cualquier planta química, refinadora y petroquímica

Adicionalmente, a través de las simulaciones de procesos, bien sea a condiciones de diseño u operación, es posible manipular los modelos matemáticos del proceso para lograr los cambios en el comportamiento que sufre el proceso, sin necesidad de interferir con la actividad de la planta.

Para verificar la calidad y confiabilidad del modelo, se comparan los resultados obtenidos con el simulador, con los empleados como base. En tal sentido es de vital importancia que estos datos sean confiables y consistentes.

### **Estructura del programa**

- Sistema de unidades

El programa Pro-II con Provisión ofrece una amplia gama de unidades disponibles tanto para la introducción de datos como para la impresión de los resultados. De manera que los datos se pueden introducir en sus unidades originales sin necesidad de convertirlos a las utilizadas por el programa.

- Datos generales

Es la primera sección en cualquier archivo de entrada de datos y presenta la información general de la simulación: Título del proyecto, nombre del usuario, fecha, breve descripción del problema y sistema de unidades de los resultados.

Adicionalmente, permite establecer ciertos parámetros de cálculo y resolución de las operaciones unitarias, así como tolerancias para la convergencia de reciclo y selección de la información a presentar en el archivo de salida. (*.Keyword.Input, 1996*)

- Datos de los componentes

En esta sección se deben definir todos los componentes presentes en las corrientes de proceso del sistema a simular, bien sea componentes puros o pseudocomponentes.

Se pueden seleccionar componentes puros de la base de datos propia del Pro-II con Provisión, ya sean como compuestos comunes o de la lista general de componentes. Si el componente no está definido en la base de datos, se puede especificar proporcionándole ciertas propiedades tales como: Peso molecular, presión, temperatura volumen crítico, densidad, entre otras. En el caso de crudos y fracciones de petróleo, éstas pueden ser caracterizadas en pseudocomponentes a partir de la curva de destilación y la gravedad específica.

- Datos termodinámicos.

En esta sección se especifican los métodos termodinámicos para el cálculo de:

Equilibrios de fases (constantes de equilibrio líquido - vapor y coeficientes de reparto entre fases líquidas), propiedades termodinámicas (entalpías y entropías), propiedades físicas (densidades del vapor y del líquido), propiedades de transporte (viscosidades y conductividades térmicas del vapor y líquido), tensión superficial, etc.

- Datos de las corrientes.

En esta sección se describen las corrientes de entrada y salida del proceso, definiendo su presión, temperatura, composición y flujo (molar, másico o volumétrico). La composición puede ser establecida en base a componentes puros o a pseudocomponentes. También se puede definir una corriente con respecto a otra, en cuyo caso se conserva la composición, pudiéndose especificar nuevas condiciones de presión, temperatura y flujo.

- Datos de las operaciones unitarias.

Por último, se introducen los datos de las operaciones unitarias a simular:

Intercambiadores de calor, separadores, bombas, columnas de destilación, etc. Como datos de la operación unitaria se pueden suministrar las condiciones de operación, identificación de las corrientes de entrada y salida y estimados iniciales.

### 1.6.3.1 Métodos Termodinámicos.

Una de las principales fortalezas de los simuladores de proceso comerciales, es su versatilidad para cálculos termodinámicos. En la industria petrolera las ecuaciones de estado (EOS) han desempeñado un papel central en el modelado termodinámico del equilibrio líquido-vapor (ELV) de hidrocarburos, sin embargo, éstas proporcionan resultados inexactos bajo ciertas condiciones y para estos casos deben emplearse modelos termodinámicos especiales tal como *Chao-Seader*, *Grayson-Streed* y *Lee- Erbar-Edmister*. Estos modelos termodinámicos están disponibles en la mayoría de los simuladores comerciales.

Una buena selección del método termodinámico es de vital importancia para la validación de las simulaciones. Esto se debe a que por medio de ecuaciones de estado, correlaciones generalizadas o métodos de actividad de líquido se pueden estimar propiedades termodinámicas (entalpías, entropías) y constantes de equilibrio (líquido-vapor ó líquido-líquido). Estimar con certeza estas propiedades permitirá la resolución rigurosa de los algoritmos de cálculos de las diversas operaciones unitarias. (Feliu Gil, 2006)

*Pro-II* con *Provisión* dispone de una gran diversidad de métodos termodinámicos para la estimación de equilibrios de fases y propiedades (termodinámicas, físicas, de transporte, etc.) como lo son: *Soave-Redlich-Kwong (SRK)*, *Peng-Robinson (PR)*, *Grayson-Streed (GS)* y *Braun K10 (BK10)*.

En el simulador *PRO II* con *PROVISION*, cuando es seleccionado el sistema termodinámico (GS) para llevar a cabo la simulación, son asumidos los siguientes métodos para calcular las propiedades:

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

- Método de *Grayson – Streed (GS)*, para el cálculo de los valores de K.
- Método de *Curl – Pitzer (CP)*, para el cálculo de las entalpías, tanto del líquido como del vapor.
- Método de *Curl – Pitzer (CP)*, para el cálculo de las entropías, tanto del líquido como del vapor.
- Método *API*, para el cálculo de la densidad del líquido.
- Método de *Soave – Redlich – Kwong*, para el cálculo de la densidad del vapor.

### 1.6.3.2 Ensayos *ASTM* utilizados por el simulador de procesos *PRO-II* con *PROVISION*.

- Otras pruebas *ASTM*

*ASTM D86*: Este método cubre la destilación de las gasolinas de motor y de aviación, de los solventes de puntos de ebullición especiales, de las naftas, éter de petróleo, kerosén, gasóleos, aceites combustibles destilados y de otros productos similares de petróleo.

Las destilaciones *ASTM D-86* son pruebas rápidas y no costosas. Son llevadas a cabo a condiciones atmosféricas y un considerable craqueo de la muestra ocurre cuando la temperatura de 650 °F es alcanzada. En este método se destila una muestra de 100 ml en las condiciones especificadas como apropiadas a su naturaleza. Se efectúan observaciones sistemáticas de las lecturas termométricas y de los volúmenes de condensado recogido y, a partir de estos datos, se calculan y se publican los resultados del ensayo. Las temperaturas no necesariamente corresponden al punto inicial de ebullición del material en la mezcla. El punto final es más bajo que el del material más pesado de la mezcla.

### 1.7 Conclusiones del análisis bibliográfico.

1. El objetivo del hidrot ratamiento es reducir el contenido de azufre y nitrógeno en la nafta a menos de 0,5 ppm y eliminar metales pesados de la misma.
2. Para aumentar el octanaje de las gasolinas se utilizan procesos de reformación con catalizadores bimetálicos y trimetálicos con variadas características físicas y mecánicas, además de la actividad, selectividad y estabilidad.
3. Se utilizan herramientas de análisis como simuladores de procesos para la obtención de modelos de refinación con mejores resultados en la calidad y el rendimiento del producto.
4. Como herramienta de análisis se ha seleccionado el simulador de procesos *PRO II* que permitirá la evaluación del bloque de estabilización de hidrofinación torre T-201, para

## CAPÍTULO 1 ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

---

comprobar las mejores condiciones de operación del proceso y dar solución al problema planteado.

5. Existen diferentes métodos termodinámicos en el simulador *PRO II* para la obtención de resultados apropiados en condiciones de proceso. Se selecciona el *Grayson-Streed* en el caso de estudio para dar solución al problema planteado por ser el adecuado para los hidrocarburos livianos y medios.



### CAPÍTULO II METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

En este capítulo se realiza la descripción del proceso de Hidrotratamiento de Nafta, una explicación de la metodología utilizada para la evaluación del bloque de estabilización de hidrofinación (T-201), donde se desarrollará el Caso de Estudio y las herramientas de análisis que utilizarán para ello.

#### 2.1 Descripción del proceso de Hidrotratamiento de Nafta.

La sección cuenta con los bloques de Hidrofinación, en donde existe la refinación de la materia prima con Hidrógeno y el de Reformación Catalítica, en donde se aumenta el octanaje de dicha fracción, para obtener un reformado estable (Gasolina). La materia prima es fracción 70-180°C proveniente de la sección de destilación atmosférica o del patio de tanques intermedios, a través de la estación de bombeo, se suministra de 40 a 63 m<sup>3</sup>/h de la fracción que va a un tambor de materia prima (D-201), que se encuentra presurizado a 5 Kgf/cm<sup>2</sup> con gas de estabilización proveniente del tambor de reflujo de la torre T-202, en esa línea se encuentra el totalizador de flujo FQI 057. La bomba de inyección de materia prima (P-201/R), succiona la fracción desde el tambor (D-201) y la descarga para mezclarla con gas hidrogenado circulante, suministrado por un compresor de pistón a un flujo entre 17450 a 21150 m<sup>3</sup>/h (normal), a 70 ° C y presión de 39 Kgf/cm<sup>2</sup> para luego ir al nudo de mezcla. Existe también la posibilidad de operar a través del bloque de absorción (P- 201/R, ...E-210 →B-206) cuando la concentración de hidrógeno en el gas hidrogenado circulante en el sistema es baja.

Al nudo de mezcla llega la fracción 70-180°C y gas hidrogenado circulante. Cuando exista muy bajo flujo (20 m<sup>3</sup>/h) o bajo flujo de Gas Hidrogenado (9000 m<sup>3</sup>/h), se bloquea automáticamente la válvula de corte XV-201 y la válvula motorizada YV-215 y se produce la parada de la bomba de materia prima, del mismo modo ocurre la parada de emergencia del horno F-201.

Se pasa al precalentamiento en los intercambiadores 3,2,1E-201, que trabajan en serie, esta mezcla sale a 310 °C y a una presión 37 Kgf/cm<sup>2</sup>, va hacia el horno (F-201) donde alcanza la temperatura de reacción 340-400 °C y presión de 35 kgf/cm<sup>2</sup>, para dirigirse, posteriormente al Reactor (R-201), en el mismo en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno sobre soporte de alúmina, tiene lugar la hidrogenación de los compuestos

## **CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.**

---

orgánicos sulfurosos, nitrosos y oxigenados con desprendimiento de hidrógeno sulfurado, amoníaco, agua y la eliminación de metales pesados presentes en la materia prima. La velocidad volumétrica de la conducción de la materia prima al reactor es de  $2,5 \text{ hora}^{-1}$ . La mezcla sale del reactor al tren de intercambiadores (1, 2,3E-201), luego a un enfriador por aire (A-203), sigue un intercambiador por agua(E-207) y a un tambor separador de Hidrofinación (B-201), donde se tiene la separación del producto hidrofinado inestable del gas hidrogenado circulante que sale por la parte superior y va a otro separador(B-202) y posteriormente a la succión de dos compresores(C-201y R) retornando al nudo mezcla.

### **Bloque de Estabilización de Hidrofinación.**

Este bloque comienza en el intercambiador E-202, donde se calienta el producto hidrogenado inestable hasta una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  y una presión  $14 \text{ Kgf/cm}^2$  el cual pasa por los tubos en contracorriente con el hidrogenado estable que va por la carcasa proveniente del fondo de la Torre Estabilizadora (T-201). El hidrogenado inestable pasa a la torre, y entrando en los platos 16 y 19, en esta torre a una presión  $12,5 \text{ Kgf/cm}^2$ , y a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  en el tope y de  $249^{\circ}\text{C}$  y  $13 \text{ Kgf/cm}^2$  en el fondo se separa del hidrogenado, los productos formados en hidrofinación, como el hidrógeno sulfurado, el amoníaco y el agua. Por el tope de la torre sale el gas hidrocarbonado hacia el enfriador por aire (A-201), posteriormente pasa al intercambiador por agua E-205, saliendo a una temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  y  $12 \text{ Kgf/cm}^2$  hacia el tambor de reflujo de la torre (D-202), el gas hidrocarbonado va al sistema gas combustible. La gasolina liviana es succionada desde el tambor (D-202) por la bomba de reflujo (P-202/R).

Desde el fondo de la torre (T-201) sale la fracción  $70-180^{\circ}\text{C}$  (hidrofinado estable), con una temperatura de  $249^{\circ}\text{C}$  y una presión de  $13 \text{ Kgf/cm}^2$ , hacia el intercambiador E-202.

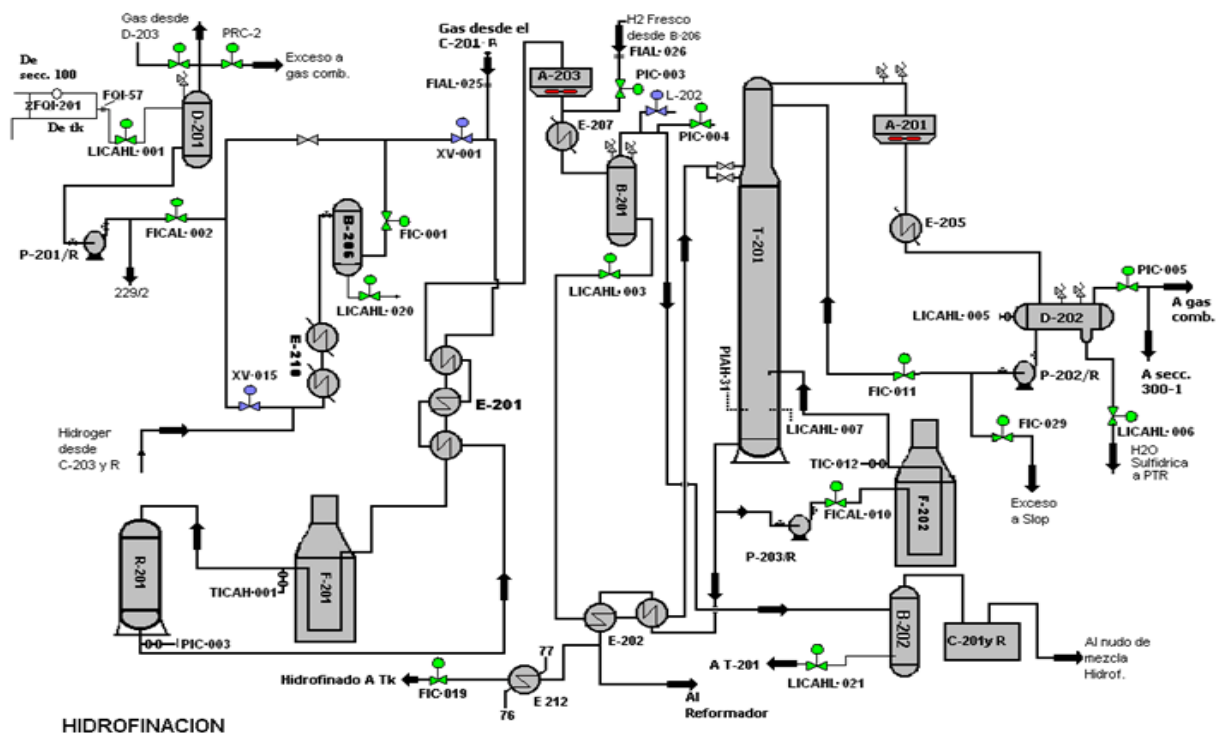
La succión de la bomba P-203/R, cuya descarga va hacia el horno (F-202), se reinyecta en forma de chorro caliente a la torre, por debajo del plato 1, a una temperatura  $265^{\circ}\text{C}$  y una presión  $14 \text{ Kgf/cm}^2$ . El flujo de recirculación caliente debe ser  $205 \text{ m}^3/\text{h}$ . Esta línea es la alimentación al bloque de Reacción de Reformación.

Existe la facilidad de enviar hidrofinado estable hacia el intercambiador por agua E-212 y de allí al área de tanques intermedios con el objetivo de acumular hidrofinado estable para futuras arrancadas de la Planta.

### Regeneración del Catalizador de Hidrofinación.

La regeneración del catalizador de aluminio, cobalto y molibdeno se realiza por medio de la mezcla vapor aire a una presión no mayor de 3 Kgf /cm<sup>2</sup> y temperatura del lecho de catalizador hasta 540° C (a temperatura superior a esta, tiene lugar la sublimación de molibdeno). (CompañíaTIVENCA, 2007)

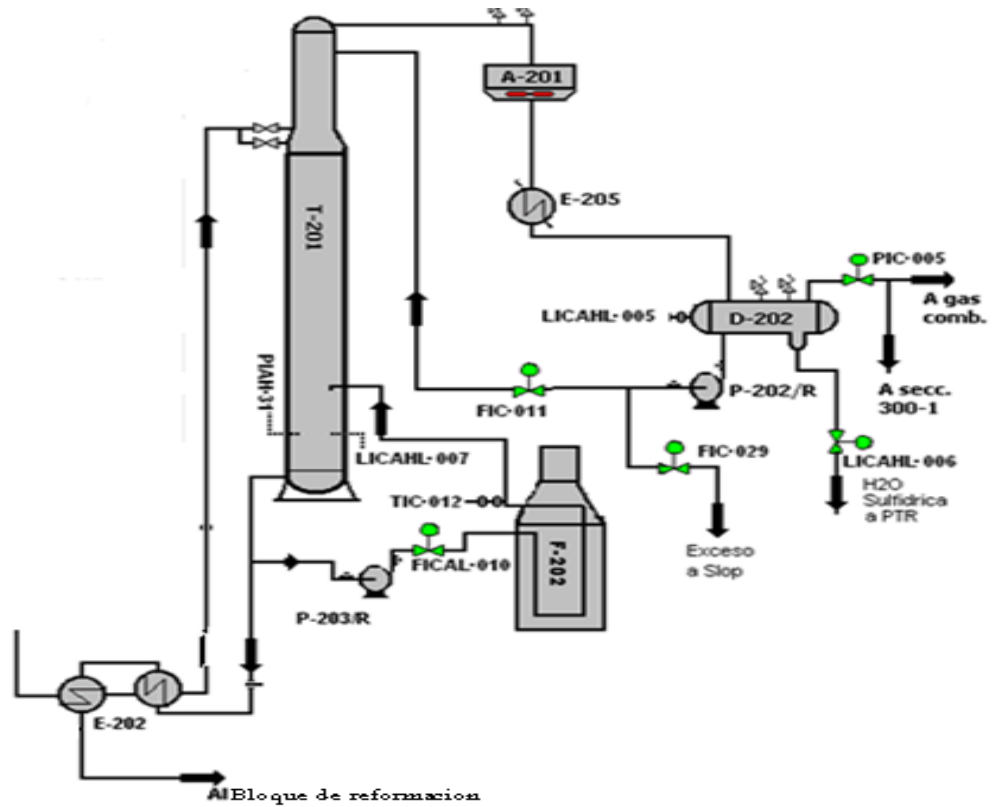
Se muestra en la figura 2.1 el diagrama de flujo del bloque de hidrofinación.



**Figura 2.1 Diagrama de flujo del bloque de hidrofinación.**

En este caso se realiza el estudio de la sección de estabilización del bloque de hidrofinación, conformado por dos intercambiadores de calor, una torre estabilizadora, un horno, dos bombas, un enfriador por aire y un tambor separador. Se muestra el diagrama de flujo de la sección de estabilización, que se evalúa siguiendo la metodología de *Pro II*.

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo para la evaluación del caso base.



**Figura 2.2 Diagrama de flujo de la sección de estabilización.**

### 2.2 Características de la materia prima y productos obtenidos.

La sección está diseñada para el procesamiento de la nafta de destilación directa del crudo tipo Romashkino (ruso) y reactivada la planta para procesar la nafta obtenida de la destilación directa del crudo Mesa 30 y Merey 16 (venezolano), con características similares.

Se tiene en cuenta la estadística de humedad en la nafta pesada de inyectivo sin hidrofinar al bloque de hidrofinación y los resultados de ese contenido de agua en la nafta hidrofinaada.

Se toman resultados de ensayos del laboratorio en un periodo de 3 meses de trabajo estable de la planta, para analizar la variación del contenido de humedad del producto. Se hace un análisis del método utilizado para medir la humedad de la nafta hidrofinaada (Determinación de agua en los productos del petróleo por el método de Titración coulométrica *Karl Fischer*. ASTM D 6304, Anexo III) y se muestran los resultados de ensayos de laboratorio, Anexo IV), para la nafta pesada sin hidrofinar de inyectivo a la

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

sección. Además se toman datos operacionales y de diseño de la planta para la muestra escogida, son tomados del registro de balance de la sección 200(*Exquantum*).

### 2.3 Metodología para la evaluación del caso de estudio.

En la figura 2.2 Diagrama de flujo de la sección de estabilización, aparecen los principales componentes del bloque de estabilización de Hidrofinación.

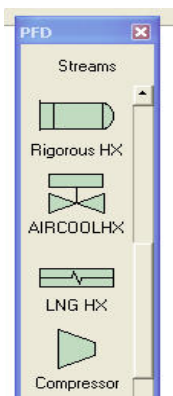
Para la simulación del bloque de estabilización de hidrofinación (Fig. 2.1) con la evaluación de los parámetros operacionales en la torre T-201 se utiliza el simulador PRO-II, y el modelo termodinámico seleccionado, el *Grayson Streed*, por el que serán calculadas las propiedades físicas de cada corriente. La definición de la termodinámica se realiza según el Árbol de decisión de Carlson, se resumen en el Anexo II. Esta herramienta agrupa un conjunto de funcionalidades como bases de datos de propiedades físicas, termodinámicas, métodos numéricos, operaciones unitarias para facilitar la tarea de la simulación del proceso.

Pasos a seguir para la obtención del modelo de simulación:

- ✓ Construir el diagrama de flujo de información (DFI)
- ✓ Definir el orden de cálculo.
- ✓ Definir los módulos e implementar el simulador

### Pasos a seguir en la simulación.

1. Dibujar el diagrama de flujo de información (DFI), conectando los equipos con las corrientes de procesos.



Se selecciona las operaciones unitarias necesarias (equipos de procesos) para los cálculos del diagrama de flujo. Las corrientes de procesos se conectan a los diferentes equipos siguiendo una lógica del proceso permitiendo el paso de información de una unidad a otra.

Los diferentes equipos y corrientes del proceso se seleccionan desde la paleta PFD (*Process Flow Diagram*) mostrada en el lateral derecho de la pantalla mediante la operación de clicar y mover hacia el espacio de la pantalla reservado para el diagrama de flujo de la selección deseada.

De esta forma conformamos el diagrama de flujo de forma secuencial que va a representar en nuestro simulador de procesos el esquema real de procesamiento. (López, 1999)

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

Los diagramas de flujo se transforman en diagramas de flujo de información (DFI) para la simulación del proceso, teniendo en cuenta la cantidad de módulos que representa a una operación o proceso.

### 2. Definir los componentes en su sistema.



Para hacer la selección de los componentes del sistema se presiona sobre el icono que aparece en la parte superior de la barra de tareas, esto lleva a un menú que permite adicionar los componentes puros de nuestro sistema con sus propiedades físicas asociadas.

Es mejor ordenar los componentes en el orden de volatilidad, empezando con el componente más ligero, definiendo el agua como el primer componente en los sistemas de hidrocarburos/agua, luego se suministran los datos de los hidrocarburos, como se muestra en la Tabla 2.1 para el hidrofinado inestable.


**Tabla 2.1 Componentes de la corriente de entrada**

| Componentes                               | Composición Molar (%) |
|---|-----------------------|
| H <sub>2</sub> O                          | 4.53                  |
| H <sub>2</sub>                            | 10.04                 |
| H <sub>2</sub> S                          | 0.570                 |
| Metano (CH <sub>4</sub> )                 | 8.91                  |
| Etano (C <sub>2</sub> )                   | 4.45                  |
| Propano (C <sub>3</sub> )                 | 2.59                  |
| Iso-Butano (I-C <sub>4</sub> )            | 0.81                  |
| N-Butano (N-C <sub>4</sub> )              | 1.05                  |
| Pentano (C <sub>5</sub> )                 | 0.49                  |
| Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> ) | 12.08                 |
| 3MHX (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )    | 22.78                 |
| Tolueno (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )  | 18.43                 |

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

|                 |      |
|-----------------|------|
| MXileno (C8H10) | 9.21 |
| MCH (C7H14)     | 7.7  |
| 2M24HXD         | 0.89 |

### 3. Seleccionar el método termodinámico y propiedades de transporte.

Para seleccionar algún método determinado, se presiona sobre el icono  que representa a “*Thermodynamic Data*”.

*PRO/II* utiliza siempre el modelo predefinido a menos que en algún caso particular se especifique la utilización de otro modelo. (Compañía *Invensys SIMSCI- ESSCOR*, 1996).

El presente trabajo plantea el desarrollo del modelo termodinámico de *Grayson-Streed* que define un conjunto de reglas e interfaces libres de uso y sin propiedad para crear componentes de *software* interoperables con diferentes aplicaciones para simulación de procesos que implementen dicho estándar, es un método semi empírico basado en las correlaciones de *Chao Seader*.

Es posible modificar un método predefinido seleccionándolo en la caja de lista de Sistema definido y seleccionado entonces el botón Modificar para acceder a la Ventana de Modificación de Sistema Termodinámico. Los cálculos de las propiedades de transporte no son incluidos en el método predefinido, y deben ser agregados con la opción Modificar cuando se necesitan para los cálculos.

### 4. Suministrar datos para las corrientes.

Aquí se debe proporcionar las condiciones térmicas, los flujos, y composiciones para todas las corrientes de alimentación al proceso. El resto de las corrientes hereda las propiedades por conectividad del sistema. (Compañía *Invensys SIMSCI- ESSCOR*.1996).

Se define por el software el nombre de la corriente, si no se desea el propuesto, entonces el usuario puede utilizar el más conveniente.

Se selecciona el tipo de corriente, para el caso de estudio está compuesta por el hidrogenado inestable, se deben introducir además los valores de flujo de la corriente, las condiciones de presión y temperatura a la que se encuentra la corriente como se muestra en la figura 2.3

PRO/II - Stream Data

UOM Range Help Tag Overview Status Notes

Stream: H-INEST Description:

To Unit: M1

Stream Type

- Composition Defined
- Petroleum Assay
- Referenced to Stream
- Solids Only Stream

Flowrate and Composition...

Stream Solids Data...

Stream Polymer Data...

Thermal Condition

First Specification:

Temperature 40.00 C

Second Specification:

Pressure 16.000 kg/cm<sup>2</sup>

Thermodynamic System: Default (GS01)

OK Cancel

Exit the window after saving all data

**Figura 2.3 Condiciones de presión y temperatura de la corriente hidrogenado inestable.**

### 5. Introducir las condiciones de operación de la unidad.

Definidos los módulos a utilizar, se da la información requerida para el cálculo. Esto se realiza haciendo doble-clic en el icono correspondiente a cada unidad de funcionamiento (equipamiento) del esquema de flujo diseñado previamente para acceder a sus ventanas de entrada de datos. Los códigos coloridos (rojos) indican qué datos usted debe proporcionar y qué datos tienen los valores predeterminados.

El bloque de estabilización de hidrofinación está conformado por los siguientes módulos:

- **HEAT EXCHANGER** (intercambiadores de calor )
- **COLUMN** (torres estabilizadora de hidrofinación T-201)
- **PUMP** (bombas)
- **FIRED HEATERS** (horno)
- **VALVE** (válvula)



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

- **MIXER** (mezclador)
- **DIVISOR** (separador)
- **SEPARATOR** (tambor separador)

### Módulo **HEAT EXCHANGER**:

Representa los cálculos de balance de materia y energía de ambos lados del intercambiador, puede ser resuelto por temperaturas, presiones, flujos de calor (incluyendo el calor perdido y las fugas), los flujos de materiales del equipo.

Al escoger el modelo **HEAT EXCHANGER** para el análisis, se puede seleccionar el modelo **End Point**, un modelo ideal en contracorriente, **Weighted**, un método de evaluación en estado estacionario (**EE**) y un método de evaluación en estado dinámico (**ED**) para la simulación.

Los cálculos están basados en los balances de energía de los fluidos caliente y frío.

$$\left[ F_{cold} * (H_{out} - H_{in})_{cold} - Q_{leak} \right] - \left[ F_{hot} * (H_{out} - H_{in})_{hot} - Q_{loss} \right] = 0 \quad (2.1)$$

Donde:

F – Flujo másico, kg/s.

H – Entalpía, kJ/kg.

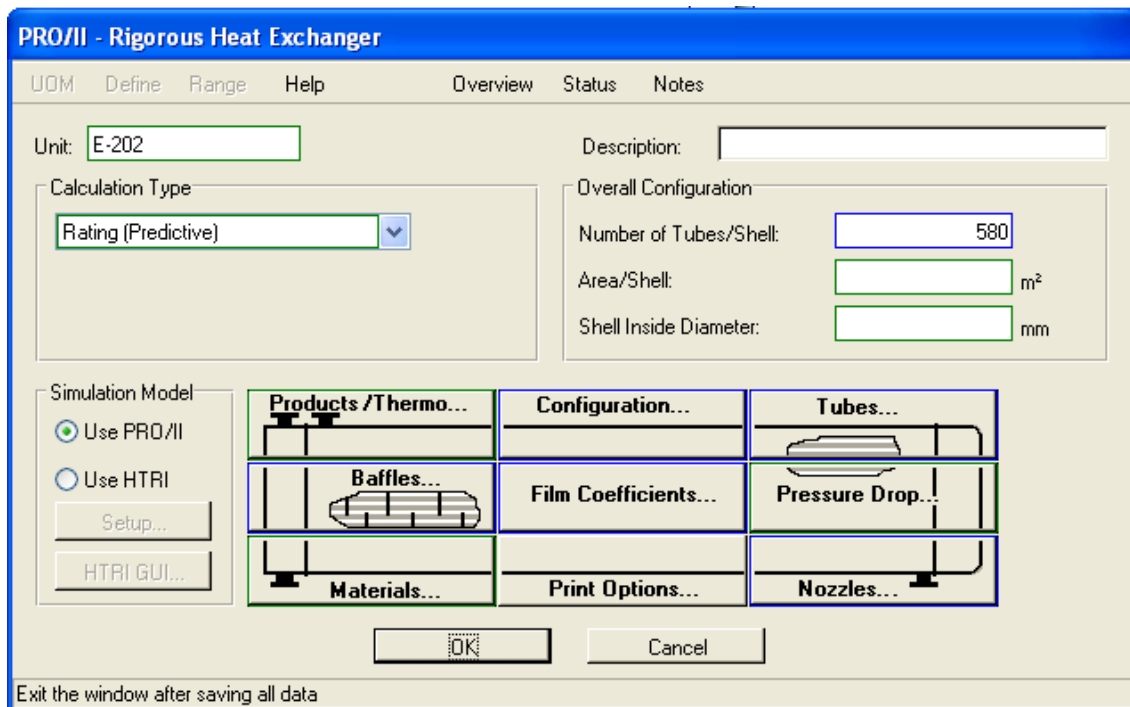
$Q_{leak}$  – Calor de escape, Kw.

$Q_{loss}$  – Calor perdido, Kw.

Los subíndices *cold* y *hot* designan a los fluidos fríos y calientes, así como *in* y *out* se refieren a las condiciones en la entrada y en la salida, respectivamente.

Se debe introducir el tipo de cálculo deseado para este equipo (evaluación - predicción, flujo de calor fijo, temperatura de salida de los tubos y temperatura de salida de la coraza). El número de tubos por coraza y/o el diámetro de la coraza o el área por coraza.

La configuración se especifica de acuerdo a los criterios de clasificación de la norma TEMA, para este son del tipo AES (cabezal móvil con un paso por la coraza y cabezal flotante con respaldo). Los tubos se caracterizan a través de su diámetro externo e interno, su longitud y el arreglo. Como se muestra en la figura 2.4



**Figura 2.4 Datos de entrada del modulo *HEAT EXCHANGER*.**

En la tabla 2.2 se muestran los datos de entrada de los intercambiadores.

**Tabla 2.2 Datos de entrada de los intercambiadores.**

| Equipo | Diámetro coraza.(mm) | Diámetro interior tubos(mm) | Longitud tubos(m) | Diámetro exterior tubo(mm) |
|--------|----------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------------|
| E-202  | 600                  | 20                          | 6                 | 25                         |
| E-205  | 640                  | 20                          | 6                 | 24                         |

Módulo *COLUMN*:

El módulo *COLUMN* no es más que una columna de platos donde se realiza el fraccionamiento de los diferentes hidrocarburos en dependencia de sus temperaturas de ebullición. En función de la información recibida, el módulo calculará la presión, la temperatura en cada etapa y los flujos correspondientes a la torre. Los cálculos se basan en los balances de materiales y energía dentro de una torre de platos:

$$N_A = k_y (y_{AG} - y_{Ai}) = k_x (x_{Ai} - x_{AL}) \quad (2.2)$$

Donde:

$N_A$ : Flujo molar de A en función de los coeficientes de transferencia de masa para cada fase.

$k_y$  y  $k_x$ : Coeficientes de transferencia de masa para cada fase.

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

$y_{AG}$  y  $x_{AL}$ : Composición para cada fase.

$y_{Ai}$  y  $x_{Ai}$ : Composición en la interface.

Luego en función de los coeficientes globales de la transferencia de masa nos queda que:

$$N_A = K_y (y_{AG} - y_A^*) \quad (2.3)$$

Donde:

$K_y$ : Coeficiente global de la transferencia de masa.

$y_A^*$ : Composición en el equilibrio.

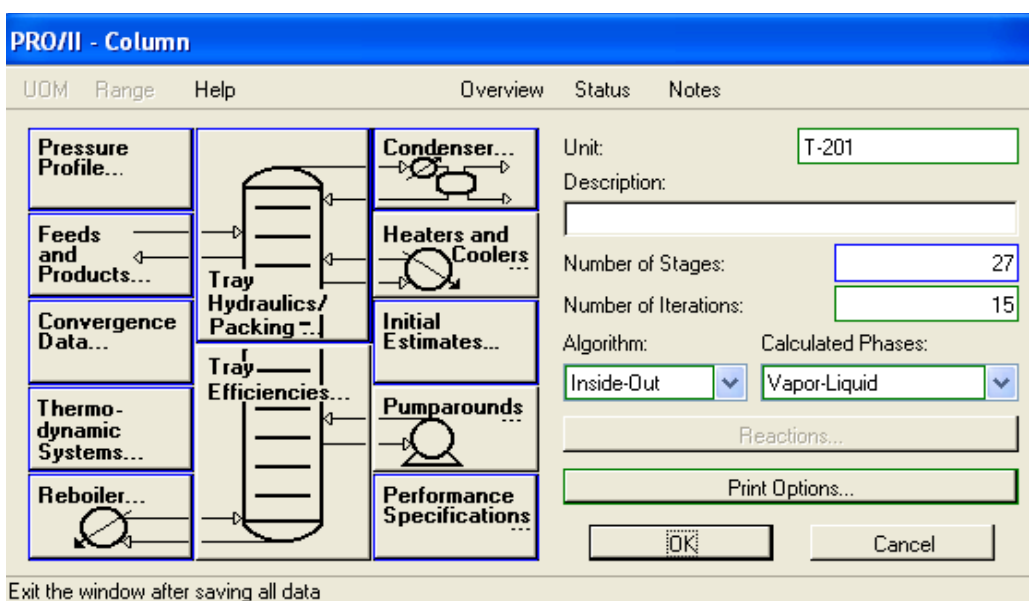
Como primer dato a introducir está el número de etapas teóricas de la columna, donde el primer plato corresponde al condensador de tope y el último al rehervidor de fondo, en este caso de estudio la numeración de los platos es contrario o sea el primer plato corresponde al rehervidor de fondo y el último al condensador de tope. Además se definen los platos de alimentación y extracción y las corrientes que alimentan y salen de la columna.

Se introducen valores relativos al perfil de presiones especificando el valor de la presión de tope y la variación de presión de la columna.

Para la hidráulica de los platos deben suministrarse las características de los platos, entre ellas el diámetro del plato, de la válvula, la altura del tabique de drenaje, la distancia entre platos, el espacio libre debajo del bajante.

También como dato importante se encuentran las especificaciones que se quieren obtener en dicha columna las que se muestran en la figura 2.5

**Figura 2.5 Datos de entrada del módulo columna.**



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

Seguidamente se muestra la tabla 2.3 donde se recogen los datos de entrada de la columna.

**Tabla 2.3 Datos de entrada de la torre T-201.**

| Equipo | Numero de platos. | Iteración | Presión de tope (kg/cm <sup>2</sup> ) | Variación de presión (kg/cm <sup>2</sup> ) | Temperatura en Tope °C. | Temperatura fondo °C |
|--------|-------------------|-----------|---------------------------------------|--|-------------------------|----------------------|
| T-201  | 25                | 15        | 12.3                                  | 0.53                                       | 140                     | 249                  |

### Módulo PUMP:

Al igual que para las corrientes se puede aceptar la nomenclatura propuesta o asignar un código por el usuario. El módulo **PUMP** es usado para incrementar la presión de una corriente líquida. En función de la información recibida, el módulo calculará la presión desconocida, la temperatura o la eficiencia de la bomba. Si se conoce la variación de presión (**Delta P**), este valor es ignorado por el simulador de procesos. Los cálculos se basan en la ecuación de potencia de una bomba estándar usando la elevación de la presión, el flujo de líquido y la densidad de la sustancia.

$$Potencia\ requerida_{IDEAL} = \frac{(P_{SALIDA} - P_{ENTRADA}) \times F}{\rho} \quad (2.4)$$

Donde:

P: presión; kgf/cm<sup>2</sup>

F: flujo de líquido; kg/s

ρ: densidad del líquido; kg/m<sup>3</sup>

La ecuación define la potencia ideal necesaria para elevar la presión de entrada del líquido. La potencia real requerida se define a partir de la eficiencia de la bomba:

$$\eta = \frac{Potencia\ requerida_{IDEAL}}{Potencia\ requerida_{REAL}} \times 100 \quad (2.5)$$

Donde:

η: eficiencia de la bomba; %

Combinando las dos ecuaciones, el cálculo de la potencia real requerida para la bomba quedará:

$$Potencia\ requerida_{REAL} = \frac{(P_{SALIDA} - P_{ENTRADA}) \times F}{\rho \times \eta} \quad (2.6)$$

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

Si la alimentación está completamente definida, se necesitará solo dos variables para calcular todos los parámetros desconocidos:

- Presión de salida o caída de presión
- Eficiencia
- Potencia de la bomba

Los parámetros aplicables al módulo **PUMP** son la eficiencia adiabática, la elevación de la presión y la potencia de la bomba. Si se especifican las presiones de las corrientes de entrada y salida, el simulador de procesos calculará la elevación de la presión y si se le introduce esta, calculará la presión de salida. En la figura 2.6 aparecen los datos de entrada del módulo **PUMP**.

**Figura 2.6 Datos de entrada del módulo PUMP.**

En la tabla 2.4 se muestran los datos de entrada de las bombas.

**Tabla 2.4 Datos de entrada de las bombas.**

| Equipo | Eficiencia (%) | Presión Succión | Presión Descarga |
|--------|----------------|-----------------|------------------|
| P-202  | 70             | 12              | 17               |
| P-203  | 70             | 13              | 19.7             |

### Módulo FIRED HEATERS:

Este módulo se encuentra dentro de la clasificación de los equipos por transferencia de calor, se especifica con un margen del 10% del servicio normal. Este margen se refiere tanto al proceso como a una parte del recalentamiento de vapor. La eficiencia mínima es de un 90% la cual se alcanza por el precalentamiento del aire, al quemar gas

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

combustible o *fuel*. La relación de craqueo de gas es 100 kg / h por 1000 m<sup>3</sup> de residuo atmosférico.

En la figura 2.7 aparecen los parámetros de entrada del módulo *fired heaters*.

**Figura 2.7** Datos de entrada del módulo *fired heaters*.

**Tabla 2.5** Datos de entrada de hornos.

| Equipo        | Función  | Temperatura entrada, °C | Temperatura salida, °C |
|---------------|--|-------------------------|------------------------|
| F-202 (T-201) | Reboiler de la torre estabilizadora de nafta hidrofinada | 249                     | 265                    |

### Módulo VALVE:

Esta operación realiza un balance de materiales y energía entre las corrientes de entrada y salida del módulo *VALVE*. Para el cálculo se asume que en la operación hay variación de la presión. Las siguientes variables pueden ser especificadas por el usuario para esta operación. Para el cálculo del módulo se requieren solo tres de ellas:

- Temperatura de entrada.
- Presión de entrada.
- Temperatura de salida
- Presión de salida.

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

---

- Caída de presión.

### Módulo MIXER:

Este módulo realiza un balance completo de materia y energía en el punto mezcla. Si se conocen las propiedades de las corrientes de entrada (temperatura, presión, flujo y composición), las propiedades de la corriente de salida serán calculadas automáticamente de forma rigurosa.

### Módulo SEPARATOR:

El módulo *SEPARATOR* es básicamente un tanque separador instantáneo (*flash*). La presión a la cual se realiza la separación es a la menor presión de la alimentación menos la caída de presión a través del equipo. Este módulo puede usar una corriente conocida para calcular las propiedades de las corrientes de salida. Los parámetros a especificar son:

- La composición de un producto.
- La temperatura o la presión de una corriente de salida.

## **2.4 Diagrama de flujo de información de la sección de estabilización (DFI).**

Para cada uno de los equipos que conforman el esquema se obtienen los datos de sus características constructivas a partir de las fichas técnicas que obran en la Refinería, se selecciona el modelo termodinámico por el cual serán calculadas las propiedades físicas de cada corriente.

## **2.5 Metodología para realizar la simulación del caso de estudio.**

### 6. Ejecutar la simulación del caso de estudio.

El simulador *PRO/II* versión 8.1 usa códigos coloridos para permitir saber cuándo se ha proporcionado la información suficiente para realizar los cálculos. Cuando no aparece ningún equipo ni corriente señalado en color rojo, esto indica que se está listo para ejecutar la simulación, deben seguirse los pasos antes indicados una vez definido el modelo termodinámico por el cual serán calculadas las propiedades físicas de cada corriente y el orden de cálculo a seguir.

### 7. Analizar los resultados de la simulación.

El *PRO II* ofrece una gran variedad de reportes de salida para analizar los resultados de la simulación, estos permiten responder las siguientes preguntas: ¿Los resultados calculados

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

son razonables? ¿Cómo son los resultados obtenidos comparados con los datos de la planta? ¿Las diferencias pueden reconciliarse? ¿Se necesitan los datos más precisos para una mejor caracterización del alimento? ¿El modelo termodinámico utilizado es adecuado?

La simulación se realiza con los parámetros de diseño del bloque de estabilización de hidrofinación, torre T-201 y se comparan con los resultados del modelo obtenido, estimándose el error. Se considerará que errores menores de un 5% indican que es posible utilizar el modelo obtenido para el bloque de estabilización de hidrofinación para la predicción del funcionamiento real del mismo. Luego se simula, usando los datos operacionales reales de la planta, tomados del *software Ex quantum*. Se recogen datos de tres meses de trabajo estables de la sección. Se accede a la base de datos que registra el sistema de control de la planta diariamente durante ese periodo de tiempo y se analiza a través de la media y un coeficiente de variación por la fórmula siguiente:

$$CV = \frac{S}{\text{(media)}} \quad (2.7)$$

Donde:

CV (coeficiente de variación)

S (desviación estándar)

(media)

Cuando el coeficiente de variación es <5% hay poca dispersión agrupándose los valores alrededor del valor central o media.

Cuando el coeficiente de variación está entre 5 y 12 hay dispersión moderada se puede considerar el valor promedio para trabajar esa variable.

Cuando el coeficiente de variación > 12 hay mucha dispersión y no se recomienda trabajar en la media.

### 8. Validar el modelo de simulación usando datos de diseño.

Para validar el modelo utilizado se simula la operación del bloque de estabilización de hidrofinación y se realiza una comparación de los parámetros operacionales reales en la planta y los obtenidos en la simulación. Este cálculo se realiza a través de la fórmula siguiente:

$$\% \text{Error} = \frac{\text{Proceso real} - \text{proceso simulado}}{\text{proceso simulado}} * 100 \quad (2.8)$$



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

El error calculado debe ser menor del 10%, para que el modelo se ajuste.

Los parámetros a comparar en la validación aparecen en la tabla 2.6

**Tabla 2.6 Parámetros operacionales reales utilizados para validar el modelo de simulación en la torre T-201.**

|   | <b>Parámetros</b>                                     | <b>Proceso real</b> |
|---|---|---------------------|
| 1 | Temperatura de tope °C                                | 135.55              |
| 2 | Temperatura de fondo °C                               | 241.65              |
| 3 | Temperatura de entrada de materia prima °C            | 150                 |
| 3 | Presión de tope kg/cm <sup>2</sup>                    | 12.30               |
| 4 | Presión de fondo kg/cm <sup>2</sup>                   | 12.83               |
| 5 | Temperatura de salida producto Hidrofinado Estable °C | 242                 |

### 2.6 Análisis de Sensibilidad.

#### 2.6.1 Variación de la humedad en la alimentación de entrada.

Para el análisis de sensibilidad, apoyándose en estadísticas de humedad del inyector de la nafta pesada, se varía el contenido de humedad en la alimentación de entrada a la torre T-201 desde 50 ppm a 100ppm, esto corresponde un inyector de 2,267 a 4,534kg/hr (Agua de entrada), y se analiza contra resultados de agua a las salidas (Agua salida, contenido de agua en la nafta liviana de tope y contenido de agua en el gas), la cantidad de agua en la entrada (alimentación a la torre) debe ser igual a la suma en las salidas. Se muestra en la tabla 2.7 los rangos de contenido de agua a variar en la materia prima en ppm y su equivalente en kg/hr. Luego se utiliza con un rango mayor de 50 ppm a 1000 ppm contenido de agua en la materia prima, para evaluar nuevamente la torre en condiciones extremas de humedad (por ejemplo por mala operación en el área de almacenamiento, cuando no se drena correctamente el agua)

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.

**Tabla 2.7 Rangos de humedad en la alimentación de entrada a la torre T-201.**

|   | Humedad(ppm) | Inyector (kg/hr) |
|---|--------------|------------------|
| 1 | 50           | 2.265            |
| 2 | 60           | 2.71             |
| 3 | 70           | 3.17             |
| 4 | 80           | 3.627            |
| 5 | 90           | 4.08             |
| 6 | 100          | 4.534            |

Se evaluará hasta cuántos ppm de humedad se puede variar en la alimentación, y que el modelo responda adecuadamente, aumentando el rango hasta 1000 ppm.

Se muestra en la tabla 2.7.1 la variación de humedad hasta 1000 ppm con la equivalencia en Kg/hr.

**Tabla 2.7.1 Variación de la humedad en la alimentación de entrada hasta 1000ppm.**

|    | Humedad(ppm) | Inyector (kg/hr) |
|----|--------------|------------------|
| 1  | 50           | 2.267            |
| 2  | 150          | 6.801            |
| 3  | 250          | 11.335           |
| 4  | 350          | 15.869           |
| 5  | 450          | 20.403           |
| 6  | 550          | 24.937           |
| 7  | 650          | 29.471           |
| 8  | 750          | 34.005           |
| 9  | 850          | 38.539           |
| 10 | 950          | 43.073           |
| 11 | 1000         | 45.340           |

### **2.6.2 Análisis de la variación de la temperatura en el tope de la T-201.**

Para este análisis se varía la temperatura en el tope de la torre estabilizadora T-201, en un rango de 100°C a 140°C, manteniendo la humedad a la entrada según los datos introducidos en el modelo y compruebo si el agua se separa por el tope de la torre (temperatura contra el agua drenada).

### **2.6.3 Análisis de la variación del reflujo de entrada al tope de la torre T-201 con la temperatura.**

Se analiza la variación del reflujo de entrada al tope de la torre con la variación de la temperatura.

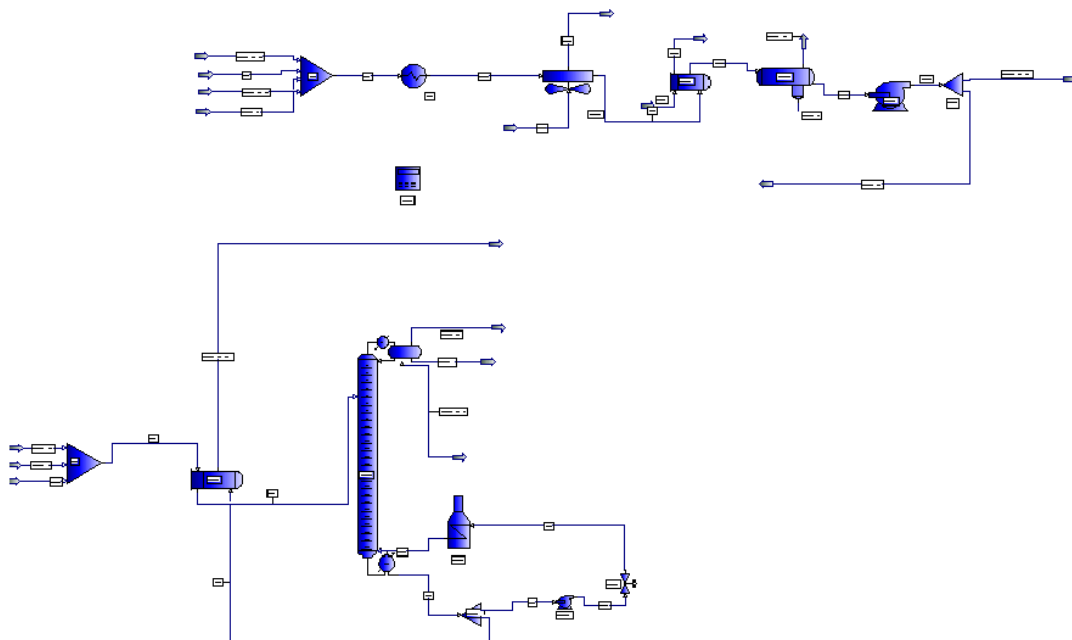
Pro II, permite modelar el comportamiento operacional de la torre para determinar el esquema más apropiado del proceso que garantice beneficios y cumplir con las exigencias de calidad del producto que va para la reformación. La humedad requerida de la materia prima a reformación es por debajo de 5ppm, contenido de Azufre de 0,5 ppm y Nitrógeno de 0,5ppm y se analiza mediante los resultados de las simulaciones a diferentes temperaturas y contenido de agua en la alimentación a la torre T-201.

### CAPÍTULO III: Análisis de los resultados obtenidos.

En este capítulo se presentan los resultados que se obtienen al aplicar las metodologías para la simulación y validación del modelo del bloque de estabilización de hidrofinación de la planta de reformación catalítica Sección 200, se agrega el resultado del análisis estadístico realizado para la selección de la muestra a utilizar.

#### 3.1 Diagrama de simulación obtenido.

La obtención del modelo del bloque de estabilización de hidrofinación se obtuvo según las metodologías desarrolladas en el capítulo II. (Epígrafe 2.3), usando para ello las condiciones de operación para los parámetros de diseño de la sección. El diagrama aparece en la figura 3.1



**Figura 3.1 Diagrama de simulación obtenido del bloque de estabilización de hidrofinación (T-201).**

Se realiza un análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los resultados obtenidos mediante la simulación del bloque de estabilización. Esto nos permite conocer si el modelo es confiable o no para estudiar el caso. En la tabla 3.1 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos al simular con los parámetros de diseño.

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

**Tabla 3.1 Caso base. Análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los resultados obtenidos en la simulación.**

| <b>Variables</b>                          | <b>Diseño</b> | <b>Valor obtenido PRO II</b> |
|---|---------------|------------------------------|
| Temperatura de tope T-201                 | 140           | 140                          |
| Temperatura de fondo T-201                | 249           | 221,9                        |
| Temperatura de entrada materia prima T-01 | 150           | 149.16                       |
| Presión del tope T-201                    | 12.5          | 12.5                         |
| Presión del fondo T-201                   | 13.0          | 13.0                         |

En la tabla 3.1 podemos observar que los valores obtenidos al simular el bloque de estabilización T-201 con los parámetros de diseño, se corresponden. Se demuestra que el modelo responde adecuadamente bajo estas condiciones y es posible utilizar el modelo obtenido para la evaluación de la misma, queda validado usando datos de diseño de la planta, demostrándose así la confiabilidad del modelo para el estudio de otras alternativas operacionales. La temperatura de fondo tiene una diferencia mayor debido a la composición de la alimentación, en el caso de la nafta pesada, derivada del crudo ruso Romashkino, para el que fue diseñada la planta, tiene diferencia con el producto nafta de la mezcla mesa 30 y merey 16 que se utiliza actualmente.

Se obtiene una nueva simulación, esta vez comparando los parámetros de operación reales y los obtenidos en la simulación. Primeramente se seleccionan los datos reales de los componentes para el caso de estudio.

### 3.2 Selección de los datos.

Para la selección de los datos, se toma del software Exquantum, en un período de tres meses de trabajo estable de la planta, las muestras con los parámetros operacionales de la sección, haciendo un análisis estadístico con los mismos. Los datos de operación reales de la planta se muestran en el anexo 4. Los resultados del cálculo del promedio, la desviación y el coeficiente de variación se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Resultados del análisis estadístico para selección de la muestra.**

| <b>Cromatografías</b> | <b>Muestra<br/>(% masa)</b> | <b>Promedio<br/>(% masa)</b> | <b>Desviación</b> | <b>Coficiente<br/>Variación</b> |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Parafinas             | 20.4                        | 20.37                        | 0.18              | 0.89                            |
| ISO parafinas         | 28.59                       | 28.40                        | 0.29              | 1.01                            |
| Aromáticos            | 18.69                       | 18.85                        | 0.19              | 1.00                            |
| Naftenos              | 32.33                       | 32.39                        | 0.12              | 0.37                            |
| Olefinas              | 0.00                        | 0.00                         | 0.00              | 0.00                            |
| TOTAL                 | 100.01                      |                              |                   |                                 |

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

Como se observa el coeficiente de variación es  $< 5\%$ , nos dice que hay poca dispersión, se puede considerar el valor promedio para tomar esa muestra, pero en el caso se toma la más cercana a los resultados del promedio. Con estas condiciones de operación reales se realiza la simulación.

Para los componentes de la alimentación se toman los datos de la muestra seleccionada y el contenido de humedad determinado por el método "Titración coulométrica *Karl Fischer*" ASTM D 6304, obtenido en el laboratorio como referencia para la variación de la humedad en la materia prima. Los valores resultantes de la muestra de humedad del laboratorio oscilan de 50 a 95 ppm en el periodo analizado. Ver Anexo IV.

### 3.3 Resultados de la validación del modelo usando datos reales de operación.

Para corroborar la utilidad del modelo obtenido se realiza la simulación con datos reales de operación de la sección de estabilización (T-201). Para validar el modelo utilizado se realiza la comparación entre los parámetros operacionales reales y lo simulado, los datos empleados deben ser confiables y consistentes para la validación, para verificar la calidad y confiabilidad del modelo. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Comparación de los parámetros de operación reales del bloque de estabilización de hidrofinación con los datos resultantes de la simulación. (Anexo IV y V)**

| Variables  | Validación del modelo |               |           |
|--|-----------------------|---------------|-----------|
|  | Real                  | <i>Pro II</i> | Error (%) |
| Temperatura del tope T-201                       | 135.65                | 136.00        | 0.25      |
| Temperatura del fondo T-201                      | 241.65                | 214.30        | 12.76     |
| Temperatura entrada materia. prima T-201         | 150.00                | 146.00        | 2.74      |
| Temperatura salida producto. Hidrofinado Estable | 242.00                | 214.3         | 0.13      |
| Presión del tope T-201                           | 12.30                 | 12.50         | 1.6       |
| Presión del fondo T-201                          | 12.83                 | 13.00         | 1.3       |

Como se observa, el porcentaje de error entre los parámetros reales de operación del bloque de estabilización y los calculados en *Pro II* no sobrepasa el 5%, excepto el parámetro de temperatura en el fondo de la torre, debido a la composición de la materia prima. Se confirma que el modelo puede ser utilizado y quedar validado, ya que el mismo reproduce los parámetros de diseño en su totalidad con errores menores del 10%.

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

El comportamiento del modelo ante la operación con parámetros reales, es de igual manera que los resultados obtenidos en la evaluación del modelo para los parámetros de diseño. El modelo puede ser utilizado para la evaluación de los parámetros operacionales en la torre de estabilización T-201.

### 3.4 Resultados del análisis de la sensibilidad.

#### 3.4.1 Análisis de la influencia de la variación de la humedad en la alimentación de entrada a la torre T-201.

Dando diferentes valores de humedad a la alimentación en la entrada de la torre T-201 se comprueba, hasta que porcentaje contenido en ella (condiciones operacionales) se puede trabajar en la torre, y si es eficiente el trabajo de la misma, obteniéndose valores de humedad permisibles (dentro de los parámetros) en la materia prima a reformación.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados para las condiciones operacionales reales a 136°C variando la humedad en la alimentación. Si se aumenta la humedad en la entrada, aumenta la cantidad a drenar en la salida de la torre, que va hacia el tambor de reflujo, donde se drena esta agua.

**Tabla 3.4 Resultados de simulaciones con diferentes contenidos de entrada de agua en la materia prima a 136°C de 100 a 1000ppm.**

|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5      | 6       | 7       | 8       | 9       | 10     |
|--|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666 | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336 |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99318 | 1.0008  | 1.0058  | 1.01    | 1.014  | 1.0177  | 1.0214  | 1.025   | 1.0285  | 1.032  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.48745 | 0.49572 | 0.50184 | 0.50737 | 0.5126 | 0.51778 | 0.52283 | 0.52783 | 0.53276 | 0.5377 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 136     | 136     | 136     | 136     | 136    | 136     | 136     | 136     | 136     | 136    |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 4.8039  | 4.8648  | 4.9021  | 4.9326  | 4.9602 | 4.9863  | 5.0114  | 5.0358  | 5.0596  | 5.0829 |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.52265 | 0.52879 | 0.53423 | 0.53893 | 0.5434 | 0.54758 | 0.55178 | 0.55576 | 0.55982 | 0.5639 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22512 | 0.22508 | 0.22507 | 0.22507 | 0.2251 | 0.22506 | 0.22506 | 0.22506 | 0.22507 | 0.2251 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 3.7822  | 8.3101  | 12.839  | 17.368  | 21.898 | 26.427  | 30.957  | 35.487  | 40.017  | 44.547 |
| Total salida agua                        | 4.53    | 9.06    | 13.59   | 18.13   | 22.7   | 27.2    | 31.73   | 36.26   | 40.8    | 45.34  |

En la tabla 3.4 aparecen 10 valores de humedad, aumentando su valor de un rango de 4.53 kg/hr hasta 45.336ppm de entrada de agua en la materia prima, esto es equivalente de 100ppm a 1000ppm. Se puede ver que la entrada de agua es igual a la suma de las salidas. En la nafta hidrofinada estable a reformación se mantiene 0.225 kg/hr (contenido de agua a la salida de la materia prima fijado en el modelo simulado). Según aumenta el valor del agua de entrada, aumenta el valor del agua de salida, por lo que se puede afirmar que el trabajo de la torre es eficiente, ya que el modelo responde

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

adecuadamente a estos cambios y se logra eliminar toda el agua que lleva la materia prima.

En la siguiente tabla se muestran resultados con las condiciones laborales de 50 a 100ppm de humedad.

**Tabla 3.5 Resultados de simulaciones con las condiciones laborales de contenidos de entrada de agua en la materia prima a 140°C.**

|  | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 2.265    | 2.715    | 3.165    | 3.615    | 4.065    | 4.515    | 4.965    | 5.415    | 5.865    | 6.315    |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.98165  | 0.98531  | 0.98789  | 0.98988  | 0.99146  | 0.99276  | 0.9939   | 0.99489  | 0.99578  | 0.99659  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.47531 | -0.47851 | -0.48081 | -0.48259 | -0.48406 | -0.48532 | -0.48643 | -0.48743 | -0.48834 | -0.48919 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      | 140      |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 4.6254   | 4.6572   | 4.6796   | 4.6963   | 4.7095   | 4.7204   | 4.7295   | 4.7375   | 4.7446   | 4.7509   |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.69897  | 0.7011   | 0.70339  | 0.70544  | 0.70699  | 0.70826  | 0.70941  | 0.71052  | 0.71157  | 0.71255  |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22512  | 0.22512  | 0.22511  | 0.2251   | 0.2251   | 0.22511  | 0.2251   | 0.2251   | 0.22509  | 0.22509  |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 1.3409   | 1.7888   | 2.2365   | 2.6845   | 3.1329   | 3.5816   | 4.0305   | 4.4794   | 4.9283   | 5.3774   |
|  | 2.26499  | 2.71502  | 3.165    | 3.61504  | 4.06499  | 4.51497  | 4.96501  | 5.41502  | 5.86496  | 6.31504  |

El análisis de los resultados es igual al anterior, solo cambió el rango de trabajo con la entrada de agua de 50ppm a 150ppm, y se observa que se mantiene la nafta hidrofinada con un contenido de 0.225 kg/hr en la salida, se verifica que el trabajo operacional de la torre es correcto. En el modelo se fija el contenido de agua en la nafta hidrofinada a reformación y el mismo se mantiene constante, no varía la cantidad (kg/hr) en la salida, la temperatura a 140°C y la variable de salida que es el agua salida va aumentando en correspondencia con la entrada, esta se drena en el tambor de reflujo del tope y el resultado se corresponde.

### 3.4.2 Análisis de la influencia de la variación de la temperatura en el tope de la torre T-201.

Se analiza el Caso de Estudio con diferentes temperaturas en el tope de la torre, la entrada de agua contra el agua que se obtiene en las salidas a diferentes temperaturas.



## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

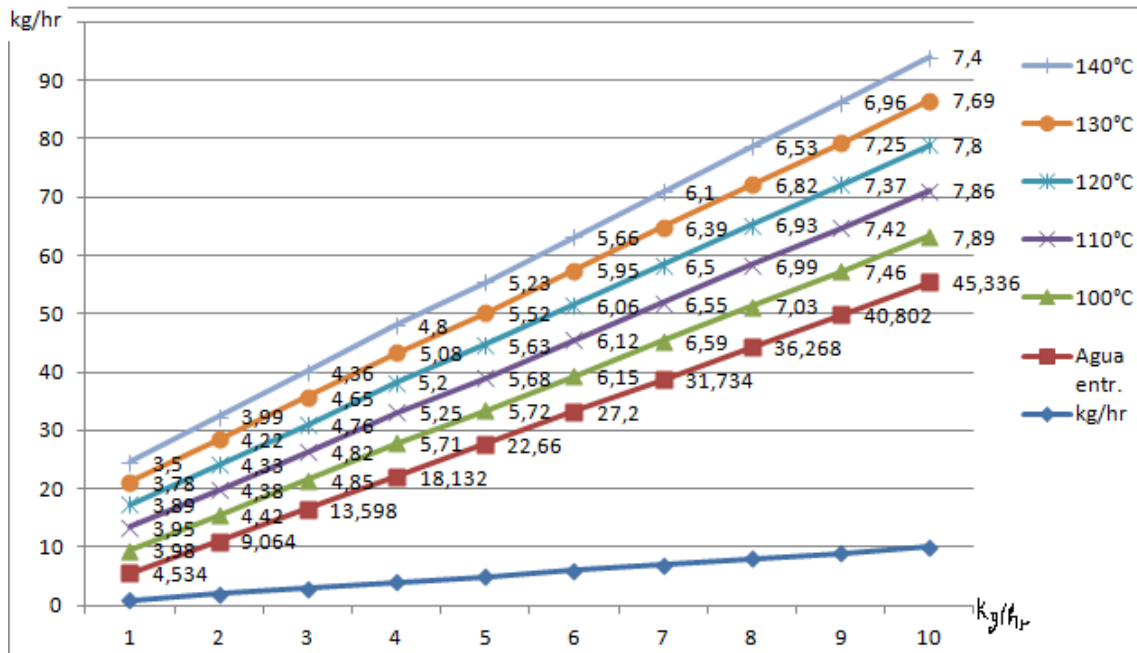
**Tabla 3.6 Resultados de agua entrada y agua salida para diferentes temperaturas en el tope de la torre T-201. Ver ANEXO VI.**

| Saltos humedad | Agua entrada kg/hr | Agua salida en kg/hr 100°C | Agua salida en kg/hr 110°C | Agua salida en kg/hr 120°C | Agua salida en kg/hr 130°C | Agua salida en kg/hr 140°C |
|----------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1              | 4.53               | 4.16                       | 4.13                       | 4.07                       | 3.94                       | 3.60                       |
| 2              | 9.06               | 8.69                       | 8.66                       | 8.60                       | 8.47                       | 8.12                       |
| 3              | 13.60              | 13.23                      | 13.19                      | 13.13                      | 13.00                      | 12.65                      |
| 4              | 18.13              | 17.76                      | 17.72                      | 17.66                      | 17.53                      | 17.18                      |
| 5              | 22.66              | 22.29                      | 22.26                      | 22.20                      | 22.06                      | 21.70                      |
| 6              | 27.20              | 26.83                      | 26.79                      | 26.72                      | 26.60                      | 26.23                      |
| 7              | 31.73              | 31.35                      | 31.32                      | 31.26                      | 31.12                      | 30.76                      |
| 8              | 36.27              | 35.89                      | 35.85                      | 35.79                      | 35.65                      | 35.29                      |
| 9              | 40.80              | 40.42                      | 40.39                      | 40.32                      | 40.19                      | 39.82                      |
| 10             | 45.34              | 44.95                      | 44.92                      | 44.85                      | 44.72                      | 44.35                      |

Como se observa en la tabla de resultados, la simulación con diferentes valores de temperatura en el tope de la torre nos muestra una disminución del contenido de agua salida, y un aumento del agua en gas, el contenido en la nafta hidrofinada a la salida por el fondo con un contenido constante de 0,225kg/hr, la variación es de forma lógica y lineal, al aumentar la temperatura del tope, disminuye el agua de salida al tambor de reflujo y aumenta el contenido de la misma en el gas (tope), quiere decir que la misma se elimina con estas condiciones operacionales, y se mantiene en la nafta hidrofinada 0,225kh/hr. La variación ocurre entre las dos salida de agua, pero se elimina la cantidad que entra. Ver Anexo VI.

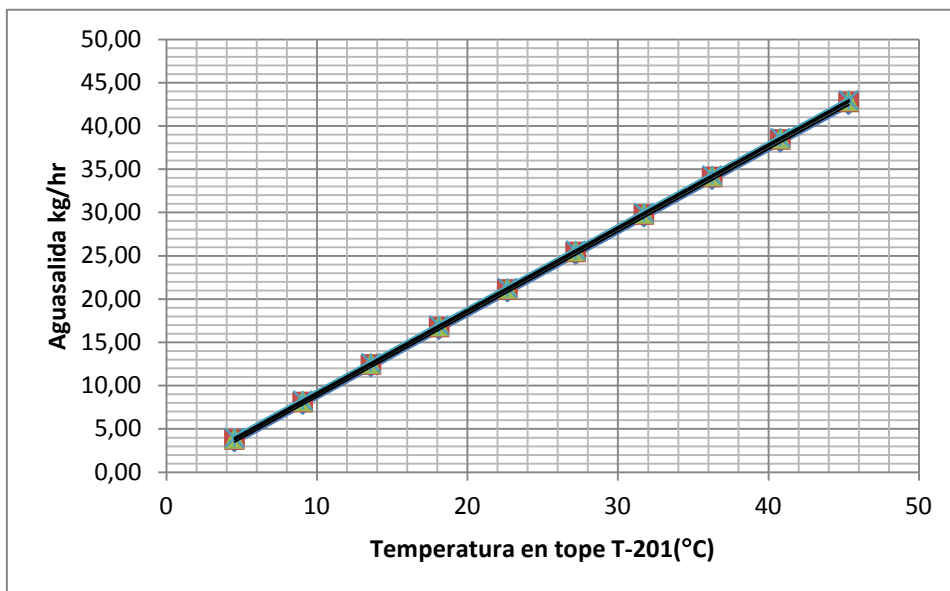
Se representa de forma gráfica los resultados de las salidas del agua con diferentes temperaturas en el tope de la torre T-201 de 100 hasta 140°C. Corresponde un valor de temperatura con los rangos de humedad del 1 al 10 (ciclos de agua de entrada en kg/hr).

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.



**Gráfica 3.2 Resultados de contenido de agua en la nafta entrada y a la salida de la torre para diferentes temperaturas en el tope de la T-201.**

En la grafica se observan los mismos resultados que en la anterior, una variación constante y lineal de la temperatura con el agua de salida por el tope de la torre.

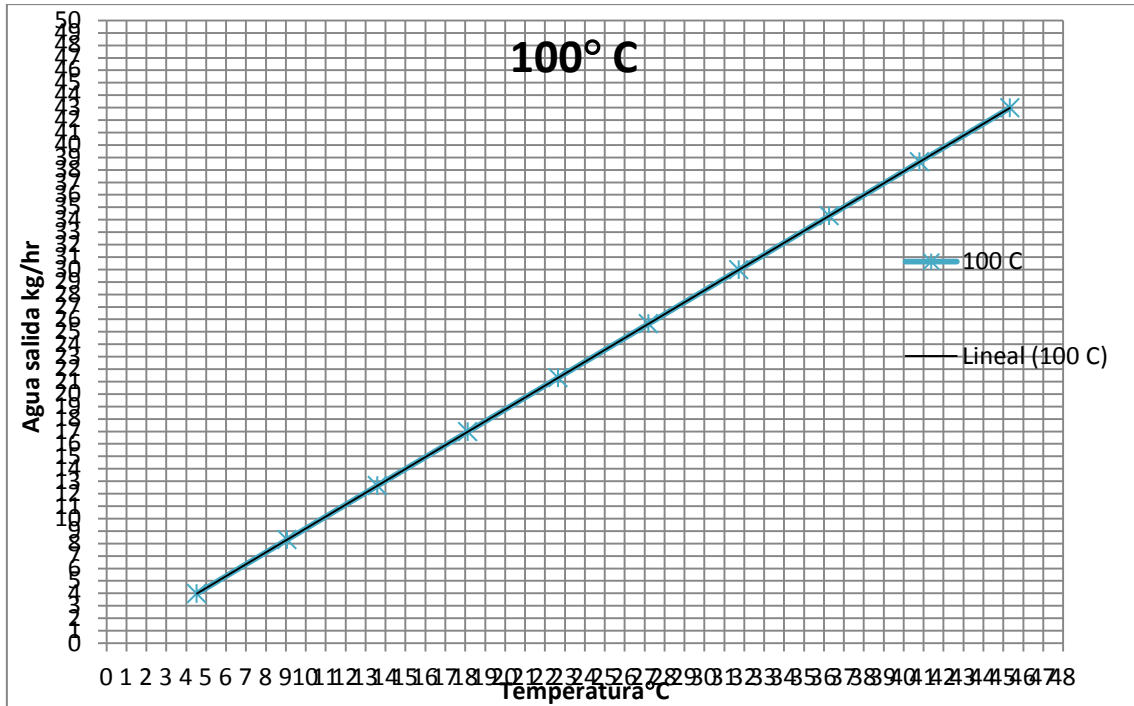


**Gráfica 3.3 Resultados para diferentes temperaturas vs el agua de salida en la nafta hidrofina en la T-201**

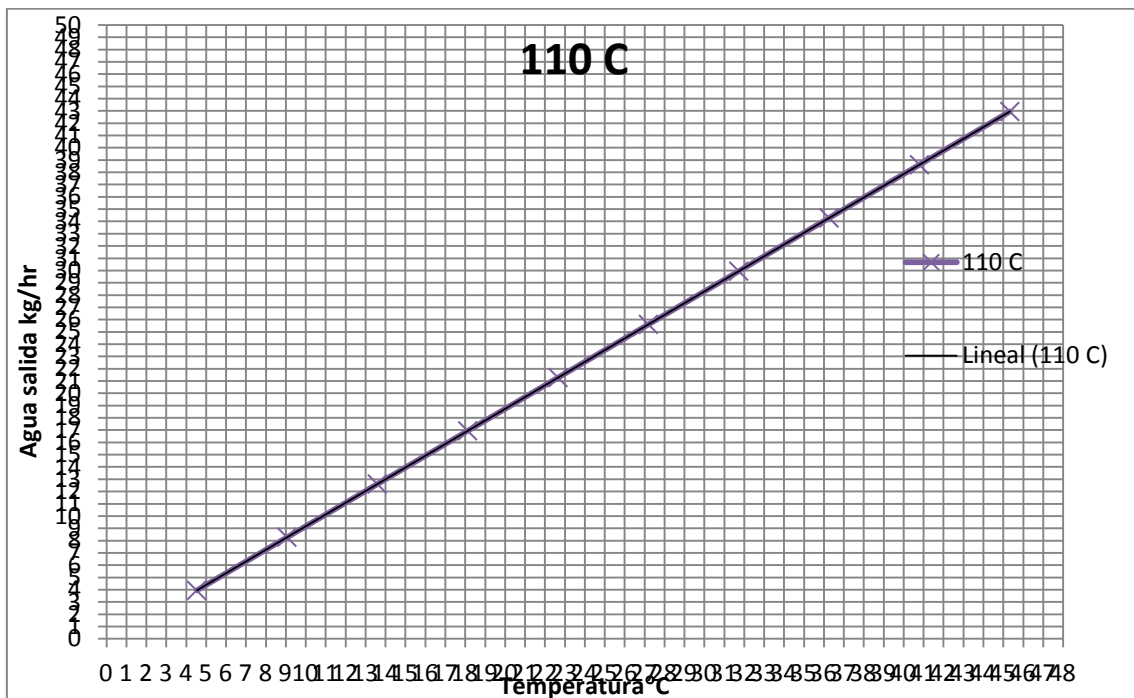
Se muestran los intervalos de temperatura de 100 a 140°C con 10 valores de entrada de agua, donde al aumentar la temperatura, el contenido de humedad en la salida nafta hidrofina se mantiene constante, la humedad se elimina entre el agua de salida y el

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

contenido de agua en el gas de tope, cuando una aumenta la otra disminuye y viceversa, el valor de entrada de agua se elimina totalmente en las salidas. Ver anexo VI.

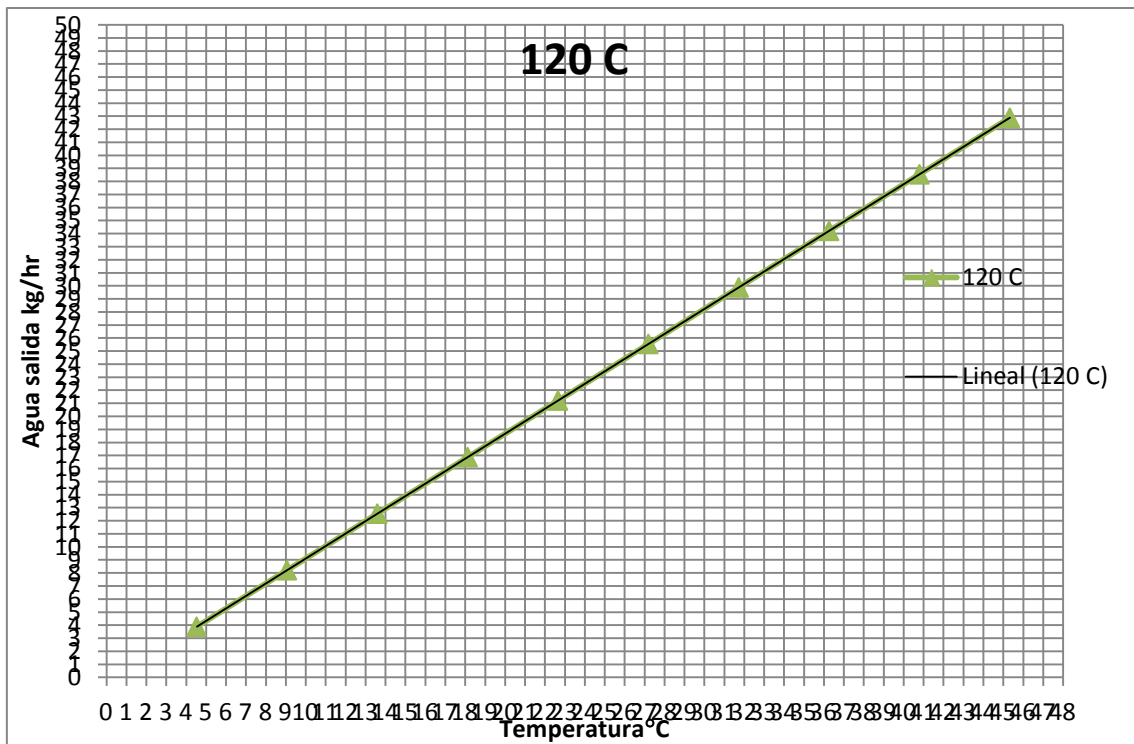


Gráfica 3.4 Resultados para 100°C de temperatura vs el contenido de agua de salida por el tope de la torre T-201.

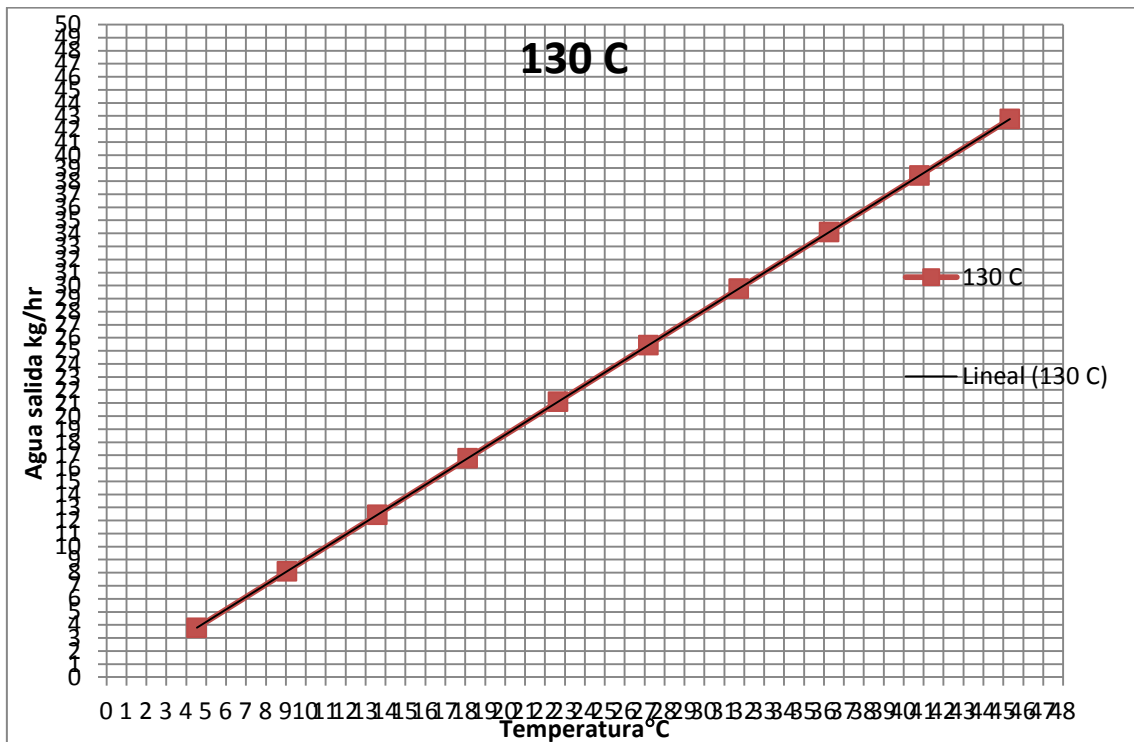


Gráfica 3.5 Resultados para 110°C de temperatura vs el contenido de agua de salida por el tope de la torre T-201.

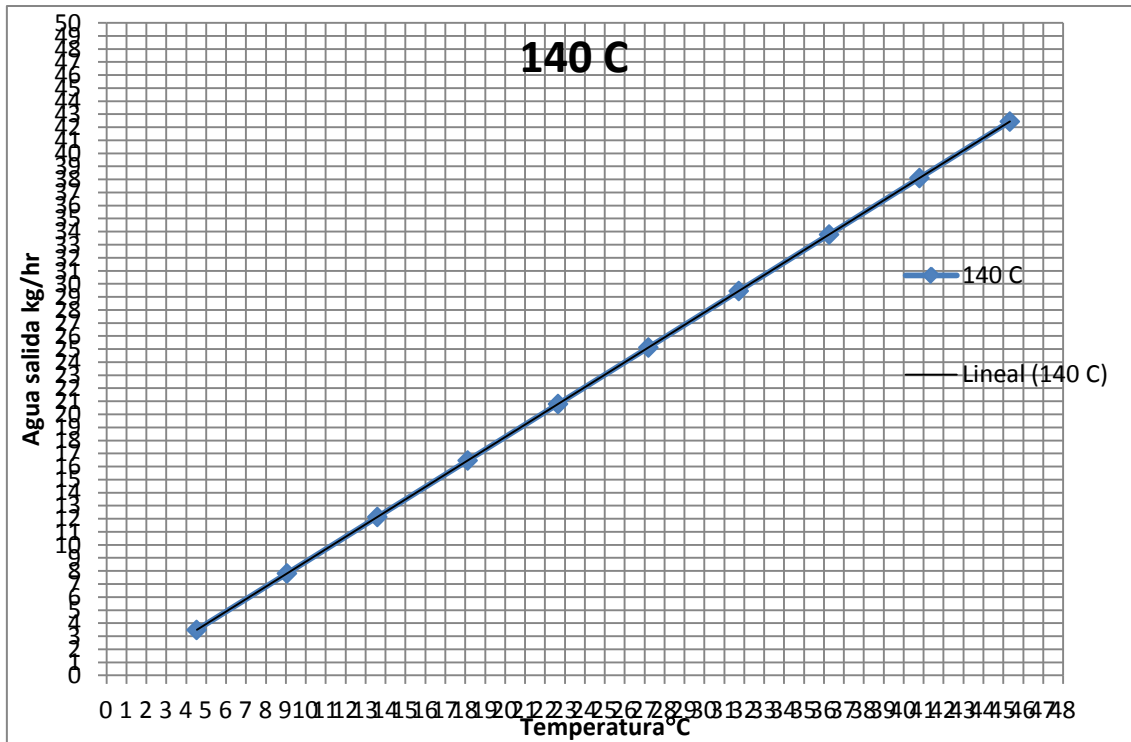
## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.



Gráfica 3.6 Resultados para 120°C de temperatura vs el contenido de agua de salida por el tope de la torre T-201.



Gráfica 3.7 Resultados para 130°C de temperatura vs el contenido de agua de salida por el tope de la torre T-201.



**Gráfica 3.8 Resultados para 140°C de temperatura vs el contenido de agua de salida por el tope de la torre T-201.**

Los resultados gráficos coinciden, la variación de la temperatura con la cantidad de agua de salida varían en correspondencia a el aumento o la disminución de la misma.

Para el análisis de sensibilidad, se tuvo en cuenta la influencia de la variación de temperatura en el tope de la torre y la variación de la humedad en la materia prima de entrada, comprobándose el comportamiento satisfactorio de la torre T-201, para estos casos los resultados siempre fueron positivos, se corresponden con la tendencia de aumentar o disminuir los valores. Todos los valores obtenidos se encuentran dentro de los límites establecidos por lo tanto la torre se encuentra operando correctamente.

### 3.4.3 Análisis de la variación de la *duty* del condensador y la *duty* del reboiler con la temperatura en el tope de la torre T-201.

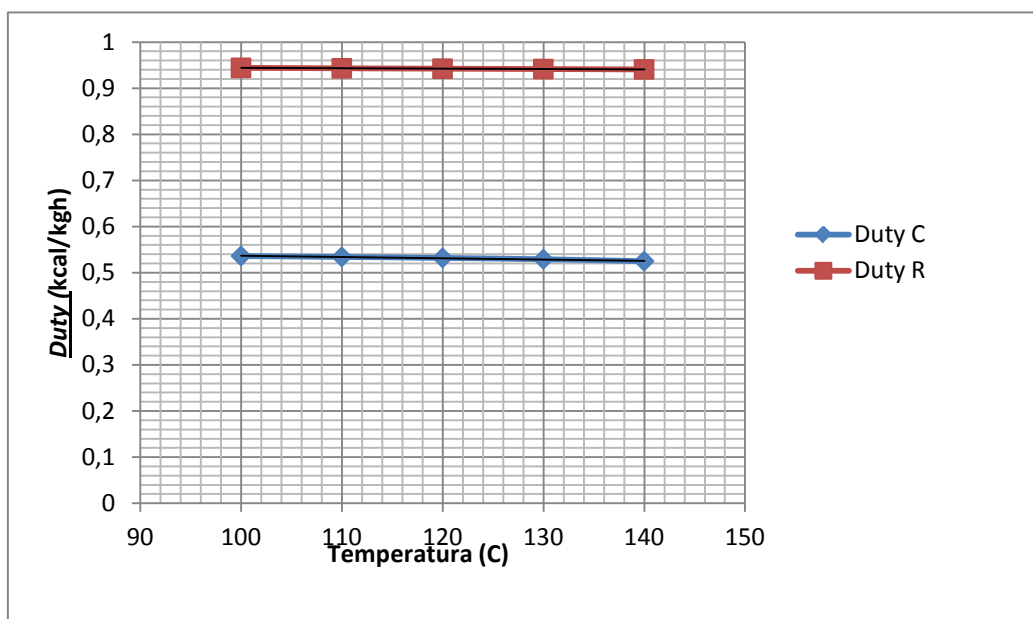
Paralelamente a estos resultados, con la variación de temperatura en el tope de la torre se analiza el comportamiento de la capacidad calorífica del reboiler y del condensador, además de cómo influye esta variación con el reflujo.

**Tabla 3.7 Resultados de variación de la *duty* del condensador y la *duty* del reboiler con la temperatura en el tope de la torre T-201.**

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

|                | Ciclos humedad                           | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
|----------------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| TEMP.TOPE (°C) | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 100            | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99594 | 1.0036  | 1.0086  | 1.0129  | 1.0168  | 1.0206  | 1.0243  | 1.0279  | 1.0315  | 1.035   |
| 110            | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.9951  | 1.0028  | 1.0077  | 1.012   | 1.016   | 1.0198  | 1.0235  | 1.0271  | 1.0306  | 1.0341  |
| 120            | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99435 | 1.002   | 1.007   | 1.0112  | 1.0152  | 1.019   | 1.0227  | 1.0263  | 1.0298  | 1.0333  |
| 130            | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99361 | 1.0013  | 1.0062  | 1.0105  | 1.0144  | 1.0182  | 1.0219  | 1.0255  | 1.029   | 1.0325  |
| 140            | DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99283 | 1.0005  | 1.0054  | 1.0097  | 1.0136  | 1.0174  | 1.0211  | 1.0247  | 1.0282  | 1.0317  |
|                |  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                |  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|                | Ciclos humedad                           | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| TEMP.TOPE (°C) | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| 100            | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  | 0.4971  | 0.50552 | 0.51177 | 0.51741 | 0.52281 | 0.52808 | 0.53325 | 0.53837 | 0.54343 | 0.54845 |
| 110            | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  | 0.4952  | 0.50357 | 0.50979 | 0.51542 | 0.52079 | 0.52604 | 0.53119 | 0.53628 | 0.54132 | 0.54631 |
| 120            | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  | 0.4929  | 0.50127 | 0.50747 | 0.51306 | 0.51841 | 0.52363 | 0.52875 | 0.53382 | 0.53883 | 0.54379 |
| 130            | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  | 0.4899  | 0.49824 | 0.50439 | 0.50995 | 0.51528 | 0.52047 | 0.52552 | 0.53055 | 0.53552 | 0.54044 |
| 140            | DUTYCONDENS.(x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr)  | 0.4853  | 0.49356 | 0.49965 | 0.50515 | 0.51039 | 0.51551 | 0.52052 | 0.52549 | 0.53039 | 0.53525 |

Como refleja la tabla 3.7 los resultados de la capacidad calorífica del reboiler y del condensador varían muy poco en correspondencia con la temperatura, al aumentar la temperatura, se mantiene casi constante la capacidad calorífica del condensador y del reboiler.



**Grafica 3.9 Variación de la duty del condensador y la duty del reboiler con la temperatura en el tope de la torre T-201.**

La gráfica refleja que la variación es muy poca, quiere decir que la capacidad calorífica a disipar por el condensador se corresponde con la salida del agua y la temperatura en el tope de la torre, el trabajo de la misma es eficiente al igual que el trabajo del condensador.

### 3.4.4 Análisis de la variación del reflujo de entrada al tope de la torre T-201 con la variación de la temperatura. Ver ANEXO VII

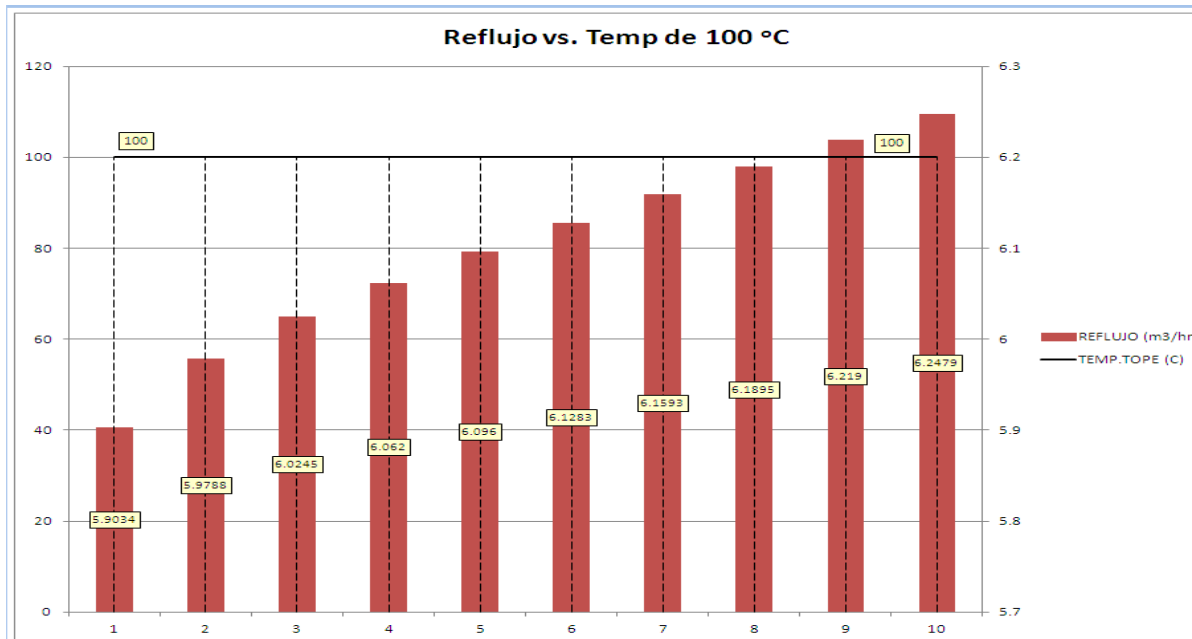
## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

La relación de reflujo permite mantener un buen funcionamiento, es lo que regresa a la columna para garantizar la temperatura deseada en la parte superior en la torre, si hay exceso de reflujo bajaría la temperatura y no se evaporarían los productos ligeros y el agua a eliminar, es decir que se quedarían cantidades de livianos en la nafta hidrofinada junto con el agua.

**Tabla 3.7 Resultados del análisis de la variación del reflujo de entrada al tope de la torre T-201 con la variación de la temperatura.**

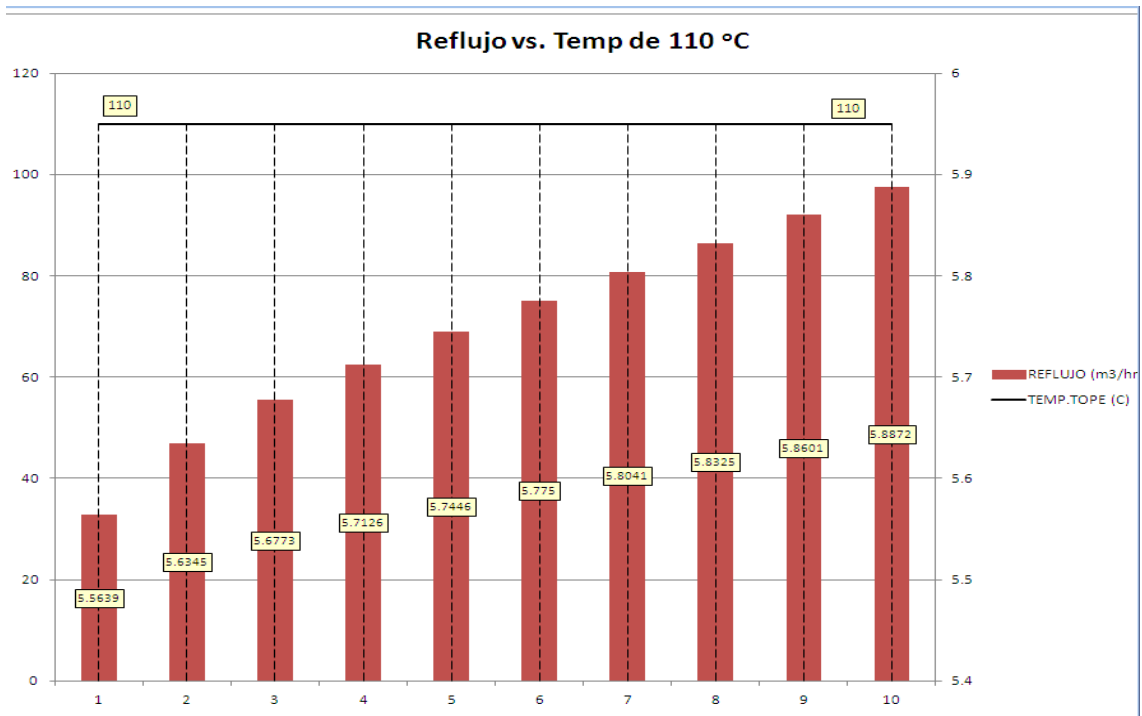
|                | Ciclos humedad  | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
|----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TEMP.TOPE (°C) |                 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| 100            | REFLUJO (m3/hr) | 5.9034 | 5.9788 | 6.0245 | 6.062  | 6.096  | 6.1283 | 6.1593 | 6.1895 | 6.219  | 6.2479 |
| 110            | REFLUJO (m3/hr) | 5.5639 | 5.6345 | 5.6773 | 5.7126 | 5.7446 | 5.775  | 5.8041 | 5.8325 | 5.8601 | 5.8872 |
| 120            | REFLUJO (m3/hr) | 5.2454 | 5.3121 | 5.3525 | 5.3856 | 5.4156 | 5.444  | 5.4712 | 5.4978 | 5.5236 | 5.5489 |
| 130            | REFLUJO (m3/hr) | 4.9556 | 5.0185 | 5.0569 | 5.0882 | 5.1156 | 5.1422 | 5.1692 | 5.1944 | 5.2188 | 5.2428 |
| 140            | REFLUJO (m3/hr) | 4.7208 | 4.78   | 4.8169 | 4.8469 | 4.8741 | 4.8999 | 4.9246 | 4.9487 | 4.9722 | 4.9953 |

Se demuestra que el trabajo de la torre es eficiente, con la variación de la temperatura varía el reflujo de tope; cuando esta aumenta, disminuye el reflujo.

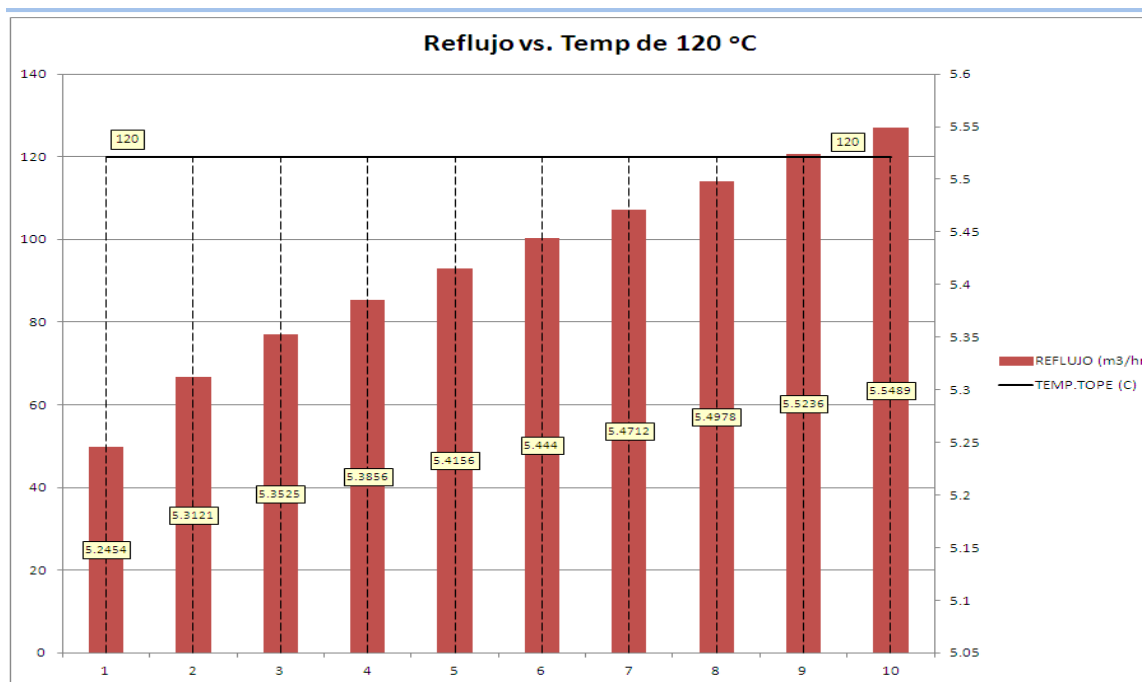


**Gráfica 3.10 Variación del reflujo de tope de la T-201 a 100°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm). Anexo VI**

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.



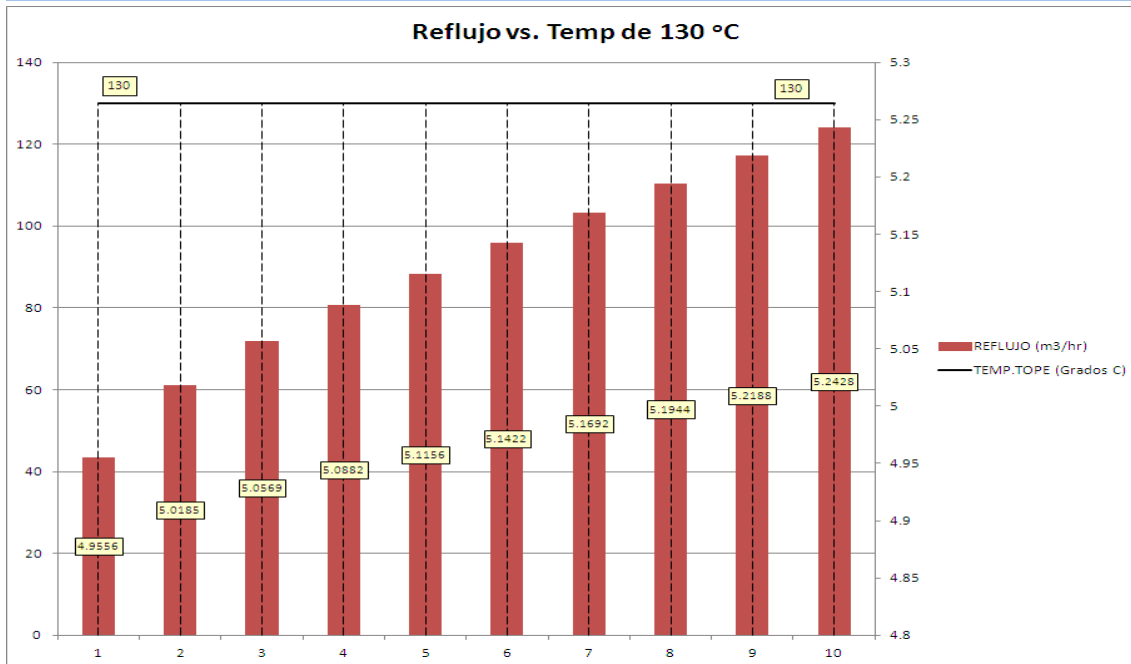
**Gráfica 3.11** Variación del reflujo de tope de la T-201 a 110°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm) Anexo VI.



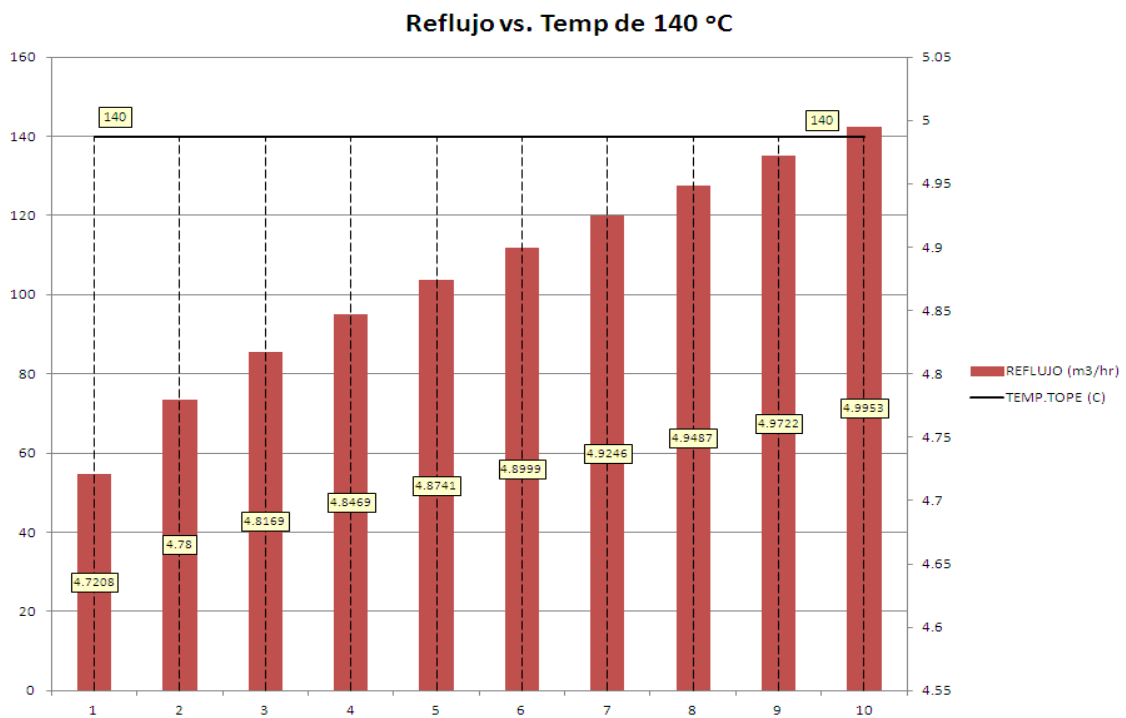
**Gráfica 3.12** Variación del reflujo de tope de la T-201 a 120°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm) Anexo VI.



## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.



**Gráfica 3.13** Variación del reflujo de tope de la T-201 a 130°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm) Anexo VI.



**Gráfica 3.14** Variación del reflujo de tope de la T-201 a 140°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm) Anexo VI.

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

---

En las gráficas 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se relacionan las temperaturas con los reflujos de tope y su variación de forma inversa, quiere decir que cuando aumenta la temperatura, disminuye el reflujo, esto nos da la alternativa de operar la torre de forma automática, según aumente la temperatura aumente el reflujo a tope para mantener la correspondencia con el balance térmico de la torre.

Es importante destacar que el valor del contenido de azufre es coherente; en la alimentación está por debajo del límite y nunca sale en el gas de reciclo, solo puede salir por problemas operacionales, además el ácido sulfúrico se disuelve en el agua, por lo que podemos decir que la nafta a reformación esta dentro de los requerimientos de la unidad.

La evaluación de alternativas operacionales de la torre T-201 del proceso de hidrotratamiento de nafta es muy importante, ya que de ello depende la calidad de la materia prima a reformación y de esta el ciclo de vida del catalizador, el exceso de humedad envenena temporalmente al catalizador y arrastra la función ácida del mismo.

### CONCLUSIONES.

1. Los modelos de simulación a condiciones de diseño y de operación reales para la torre T-201, representan efectivamente el funcionamiento de la misma.
2. El modelo puede ser utilizado para la evaluación de alternativas operacionales en la torre de estabilización T-201.
3. El método de medición del contenido de humedad en la nafta, Titración coulométrica Karl Fischer *ASTM D 6304*, no es el indicado para medir cantidades pequeñas de humedad en la nafta.
4. Los valores del contenido de humedad en la nafta a la entrada y la salida de la torre T-201 varían de forma lineal.
5. La torre es capaz de eliminar la humedad de la materia prima a reformación; en estos casos el trabajo de la misma es eficiente.

### RECOMENDACIONES.

1. Ampliar el estudio e implementar la utilización del Simulador PRO II, para evaluaciones de procesos químicos en las refinerías.
2. Proponer la búsqueda de otro método más avanzado de medición de humedad en el laboratorio.

---

**BIBLIOGRAFÍA.**

- Abdel-Aal&Aggour. 2005. *Petroleum and gas field processing*. s.l. : Marcel Dekker Inc., 2005.
- AntonioM. 2011. . *Refinación del petróleo*. s.l. : 5to semestre 2011 Ing. Petrolera, 2011.
- Axens. 2001. *Catalysts Handbook for DistillatesHydrotreatment*. s.l. : IFP Group Technologies, 2001.*Manual del Catalizador*. s.l. : Ref.Axens A 0066, 2001.
- Barberil, E. 6. Barberil, E. (1998) "El Pozo Ilustrado", FONCIED.Caracas. Venezuela. 1ra
- Barberil, E. 1987. "El Pozo Ilustrado". Venezuela : CEPET/PDVSA, 1987.
- Benz, S. 2001. *Introducción al uso del Simulador HYSYS*. Rosario (Argentina) : Universidad Tecnológica Nacional, 2001.
- Carson, E. 1996. "Don't Gamble with Physical Properties of Simulations". s.l. : Chemical Engineering Progress, 1996. vol.October.
- ChemstationsCHENCAD. 2000. Disponible en Internet en:<<http://www.chemstations.net/products/>>. [En línea] 2000.
- Chopey, Nicolás P. 2006. *Handbook of Chemical Engineering Calculations*. s.l. : A Gulf Professional Publishing., 2006. ..
- CompañíaTIVENCA. 2007. *Filosofía de operación y control Sección 200/700/600*. 2007. Documento número 0000100100DP12603.
- Cortázar.et.al. 2000. *Fundamentos de Destilación*. . 2000.
- Cortázar.García. Revisión 2007. *Reformación Catalítica*. s.l. : CUPET-CPP.Operadores de plantas. Base Material. Ing. María García, Ing. Octavio E Cortázar, Revisión 2007.
- Coulson, JM& Richarson,JF. 2005. *Chemical Engineering.II, V.Unit Operations*. Oxford : 4ta ed.Pergamon Press, 2005.
- Dawe. 2000. *Modern Petroleum Chemistry*. Nueva York : John Wiley & Sons, 2000.
- Feliu Gil, J A. 2006. *Modelacion Perspectivas de la simulacion de proceso*. s.l. : ingeniería Química, 2006. No 415.Julio/Agosto.
- Fong, I. A. 2005. *El Petróleo y su proceso de Refinación*. . s.l., 2005.
- FONCIED, 1998.*El Pozo Ilustrado*. Caracas. Venezuela 1ra Edicion.CD-ROM .
- García, Cortázar. Revisión 2007. *Reformación Catalítica*. s.l. : 37. García, Cortázar. Reformación CatalíCUPET-CPP.Operadores de plantas. Base Material. Ing. María García, Ing. Octavio E Cortázar, Revisión 2007.
- Jimenez, A. 2003. *Diseño de Procesos en Ingeniería Química*. s.l. : Reverte,SA, 2003.

Keyword.Input, Compañia. 1996. *Manual de Simulación*. s.l. : Co.Invensys.SIMSCI.ESSOR, 1996.

Lluch Urpí, J. *Tecnología y Margen de Refino*. s.l. : Instituto Superior de la Energía. Curso para CUPET.

Lluch Urpí, José. 2000. *Tecnología y Margen de Refino*. s.l. : Instituto Superior de la Energía. Curso para CUPET., 2000.

López, L. 1999. *Simulación y diseño de la unidad de destilación atmosférica para un sistema fraccionador de crudo*. Barquisimeto : UNEXPO, 1999.

Luis A, Enier Escalona, DJamal, DJondi. 2003. *Crudo, su impacto en el negocio de refinación. Hidrotratamiento*. Venezuela : PDVSA.Intevep, 2003.

Manucci, V.et.al. 1997. *“Caracterización de yacimientos”*. PDVSA-CIED. Caracas, Venezuela. : s.n., 1997.

MuñecasVidal, M. 2005. *Carcterización y tratamiento del crudo de petróleo*. s.l. : Ingeniería Química, 2005. Mayo.

NeftechimpromexportReglamento. 1986. *Reglamento Tecnológico para la sección de Reformación Catalítica*. Leningrado : Neftechimpromexport., 1986.

Parkash, S. 2003. *Refining Processes Handbook*. 2003.

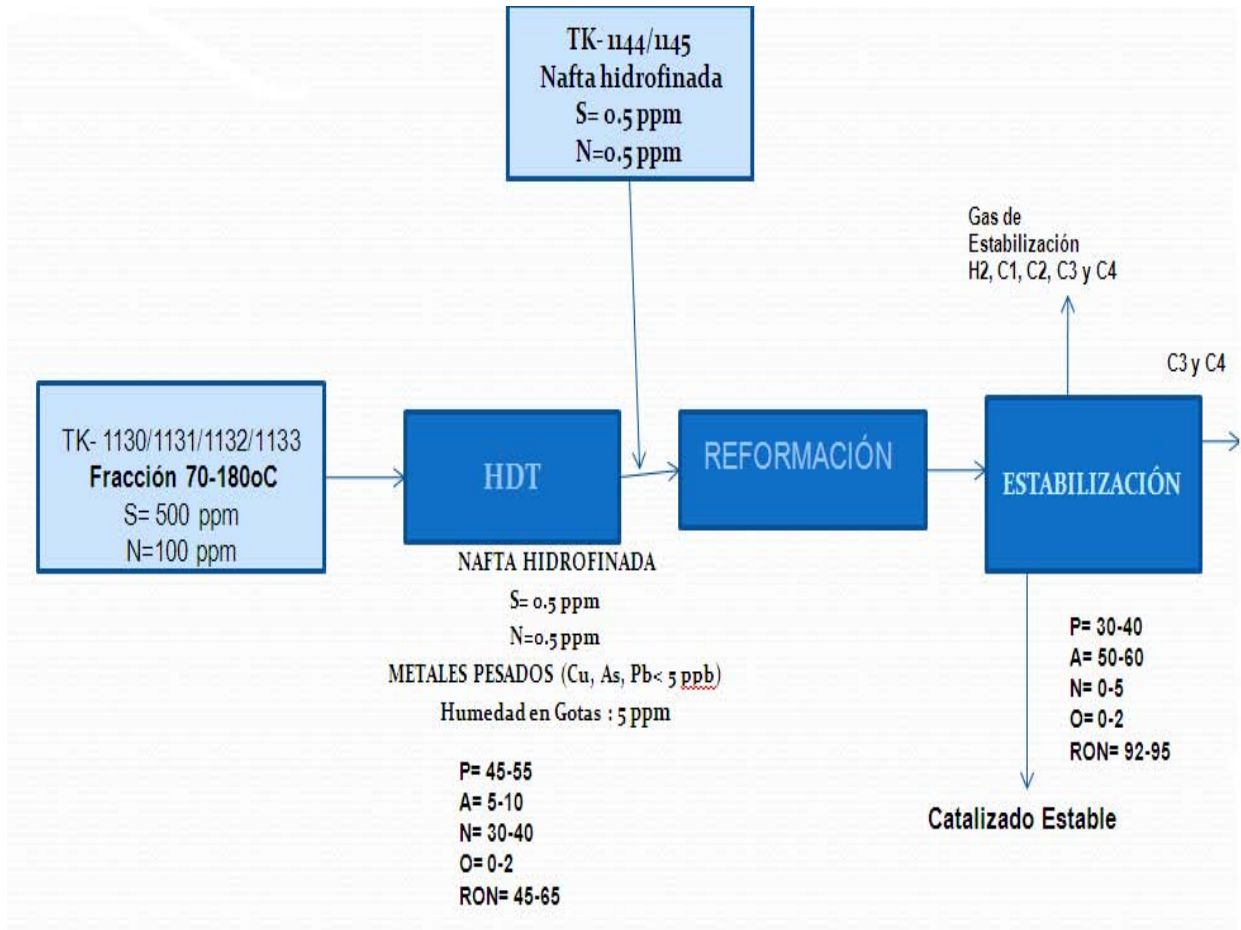
Rodriguez, N. 1999. *Informatica Aplicada a la Ingenieria de Procesos. Modelado y Optimizacion*. Rosario. Argentina : Universidad Tecnologica Nacionl, 1999. 950-42-0022-2.

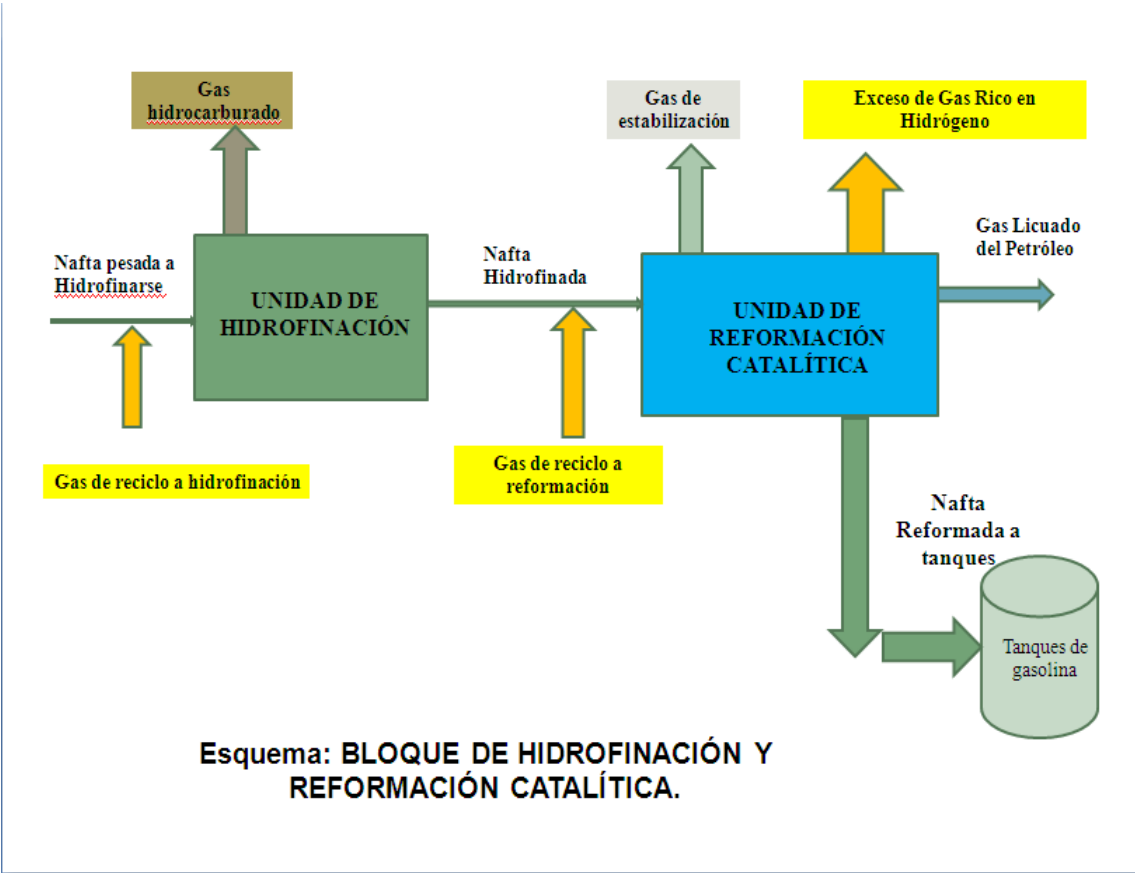
Technology, Aspen. 2009. <http://www.aspentech.com/product>. [En línea] 2009. [Citado el: 24 de Abril de 2012.]

TIVENCA. 2007. *Filosofía de Operación y Control Sección 200/600*. s.l. : s.l. : ingeniería básica y detalle- proyecto N° 00001, 2007, 2007.

## ANEXO I

### Esquemas simplificados del proceso de Reformación Catalítica.

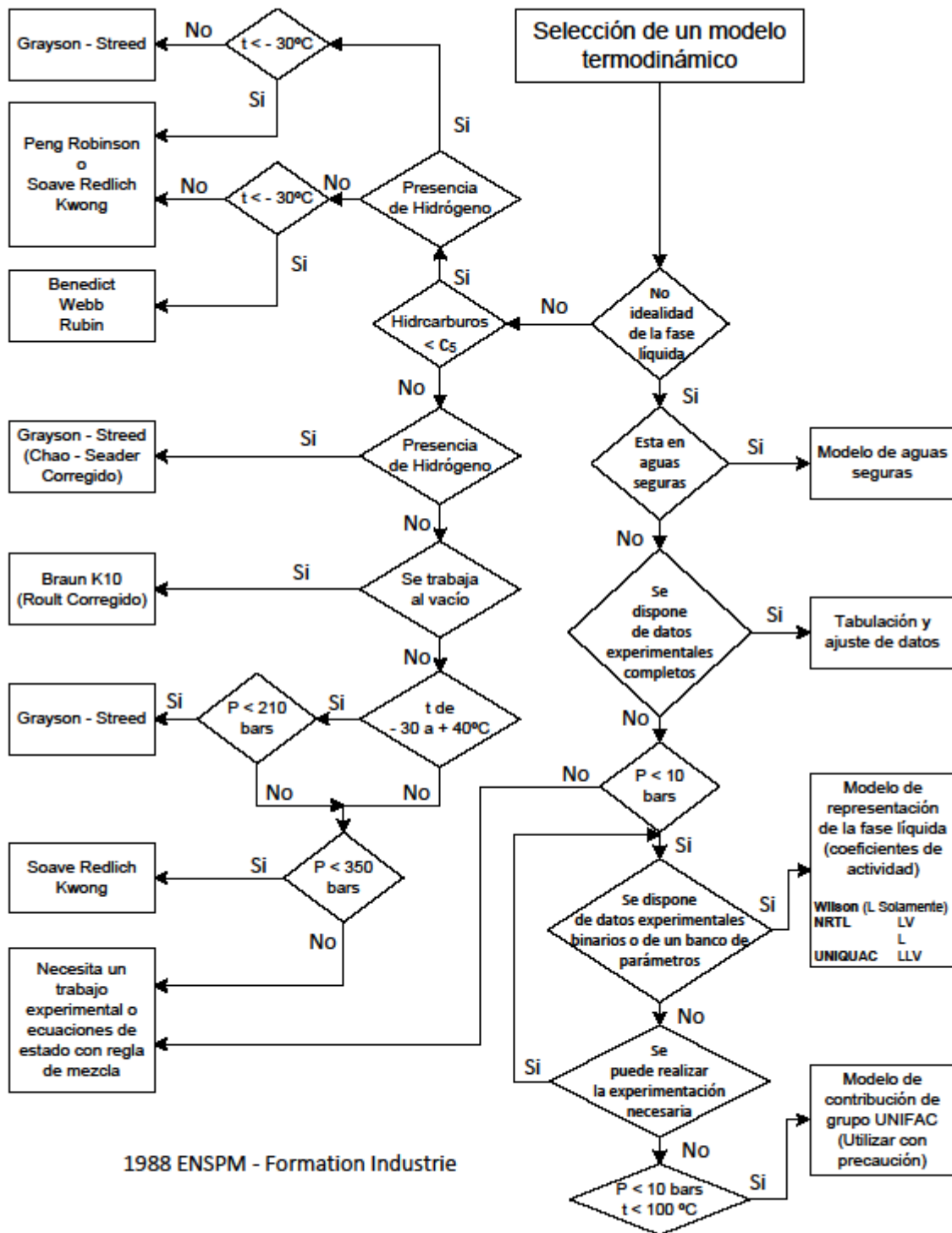






## ANEXO II

### Selección del modelo termodinámico.



## ANEXO III



Designation: D6304 – 07

## Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D6304; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope\*

1.1 This test method covers the direct determination of water in the range of 10 to 25 000 mg/kg entrained water in petroleum products and hydrocarbons using automated instrumentation. This test method also covers the indirect analysis of water thermally removed from samples and swept with dry inert gas into the Karl Fischer titration cell. Mercaptan, sulfide ( $S^{2-}$  or  $H_2S$ ), sulfur, and other compounds are known to interfere with this test method (see Section 5).

1.2 This test method is intended for use with commercially available coulometric Karl Fischer reagents and for the determination of water in additives, lube oils, base oils, automatic transmission fluids, hydrocarbon solvents, and other petroleum products. By proper choice of the sample size, this test method may be used for the determination of water from mg/kg to percent level concentrations.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*<sup>2</sup>

D1193 Specification for Reagent Water

D1298 Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method

D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.02.03 on Sampling, Sediment, Water.

Current edition approved July 15, 2007. Published August 2007. Originally approved in 1998. Last previous edition approved in 2004 as D6304-04a<sup>1</sup>. DOI: 10.1520/D6304-07.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D5854 Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products

E203 Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

### 3. Summary of Test Method

3.1 An aliquot is injected into the titration vessel of a coulometric Karl Fischer apparatus in which iodine for the Karl Fischer reaction is generated coulometrically at the anode. When all of the water has been titrated, excess iodine is detected by an electrometric end point detector and the titration is terminated. Based on the stoichiometry of the reaction, 1 mol of iodine reacts with 1 mol of water; thus, the quantity of water is proportional to the total integrated current according to Faraday's Law.

3.2 The sample injection can be done either by mass or volume.

3.3 The viscous samples can be analyzed by using a water vaporizer accessory that heats the sample in the evaporation chamber, and the vaporized water is carried into the Karl Fischer titration cell by a dry inert carrier gas.

### 4. Significance and Use

4.1 A knowledge of the water content of lubricating oils, additives, and similar products is important in the manufacturing, purchase, sale, or transfer of such petroleum products to help in predicting their quality and performance characteristics.

4.2 For lubricating oils, the presence of moisture could lead to premature corrosion and wear, an increase in the debris load resulting in diminished lubrication and premature plugging of filters, an impedance in the effect of additives, and undesirable support of deleterious bacterial growth.

### 5. Interferences

5.1 A number of substances and classes of compounds associated with condensation or oxidation-reduction reactions interferes in the determination of water by Karl Fischer

\*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.

 D6304 – 07

TABLE 1 Test Sample Size Based on Expected Water Content

| Expected Water Concentration | Sample Size g or mL | µg Water Titrated |
|------------------------------|---------------------|-------------------|
| 10 to 100 mg/kg or µg/mL     | 3.0                 | 30 to 300         |
| 10 to 500 mg/kg or µg/mL     | 2.0                 | 200 to 1000       |
| 0.02 to 0.1 %                | 1.0                 | 200 to 1000       |
| 0.1 to 0.5 %                 | 0.5                 | 500 to 2500       |
| 0.5 to 2.5 %                 | 0.25                | 1250 to 6250      |

titration. In petroleum products, the most common interferences are mercaptans and sulfides. At levels of less than 500 mg/kg as sulfur, the interference from these compounds is insignificant for water concentrations greater than 0.02 mass %. For more information on substances that interfere in the determination of water by the Karl Fischer titration method, see Test Method E203. Some interferences, such as ketones, may be overcome if the appropriate reagents are used.

5.2 The significance of the mercaptan and sulfide interference on the Karl Fischer titration for water in the 10 to 200 mg/kg range has not been determined experimentally. At these low water concentrations, however, the interference may be expected to be significant for mercaptan and sulfide concentrations of greater than 500 mg/kg as sulfur.

5.3 Helpful hints in obtaining reliable results are given in Appendix X1.

## 6. Apparatus

6.1 *Coulometric Karl Fischer Apparatus (using electrometric end point)*—A number of automatic coulometric Karl Fischer titration assemblies consisting of titration cell, platinum electrodes, magnetic stirrer, and a control unit are available on the market. Instructions for operation of these devices are provided by the manufacturers and are not described herein.

6.1.1 *Water Vaporizer Accessory*—A number of automatic water vaporizer accessories are available on the market. Instructions for the operation of these devices are provided by the manufacturers and are not described herein.

6.2 *Syringes*—Samples are most easily added to the titration vessel by means of accurate glass or disposable plastic syringes with luer fittings and hypodermic needles of suitable length to dip below the surface of the anode solution in the cell when inserted through the inlet port septum. The bores of the needles used shall be kept as small as possible, but large enough to avoid problems arising from back pressure or blocking while sampling. Suggested syringe sizes are as follows:

6.2.1 Ten microlitres, with a needle long enough to dip below the surface of the anode solution in the cell when inserted through the inlet port septum and graduated for readings to the nearest 0.1 µL or better. This syringe can be used to accurately inject a small quantity of water to check reagent performance as described in Section 10.

6.2.2 As identified in Table 1, syringes of the following capacities: 250 µL accurate to the nearest 10 µL; 500 µL accurate to the nearest 10 µL; 1 mL accurate to the nearest 0.01 mL; 2 mL accurate to the nearest 0.01 mL; and 3 mL accurate to the nearest 0.01 mL. A quality gas-tight glass syringe with a TFE-fluorocarbon plunger and luer fitting is recommended.

## 7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society<sup>3</sup>, where such specifications are available. Use other grades, provided the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type II of Specification D1193.

7.3 *Xylene, Reagent Grade*, less than 100 to 200 mg/kg water, dried over a molecular sieve (**Warning**—Flammable. Vapor harmful).

7.4 *Karl Fischer Reagent*, standard commercially available reagents for coulometric Karl Fischer titrations.

7.4.1 *Anode Solution*—Mix six parts of commercial Karl Fischer anode solution with four parts of reagent grade xylene on a volume basis. Newly made Karl Fischer anode solution shall be used. Other proportions of anode solution and xylene may be used and determined for a particular reagent, apparatus, and sample tested. Some samples may not require any xylene, whereas others will require the solvent effect of the xylene (**Warning**—Flammable, toxic if inhaled, swallowed, or absorbed through skin).

NOTE 1—Toluene may be used in place of xylene. However, the precision data in Section 17 were obtained using xylene.

7.4.2 *Cathode Solution*—Use standard commercially available cathode Karl Fischer solution. Newly made solution shall be used (**Warning**—Flammable, may be fatal if inhaled, swallowed, or absorbed through skin. Possible cancer hazard).

7.4.3 If the sample to be analyzed contains ketone, use commercially available reagents that have been specially modified for use with ketones.

NOTE 2—Some laboratories add the ketone suppressing reagent as part of their standard analytical procedure since often the laboratory does not know whether the sample contains ketone.

7.5 *Hexane, Reagent Grade*, less than 100 to 200 mg/kg water (**Warning**—Flammable. Vapor harmful). Dried over molecular sieve.

7.6 *White Mineral Oil*—Also called paraffin oil or mineral oil. Reagent grade.

7.7 *Molecular Sieve 5A*—8 to 12 mesh.

## 8. Sampling

8.1 Sampling is defined as all the steps required to obtain an aliquot representative of the contents of any pipe, tank, or other system and to place the sample into a container for analysis by a laboratory or test facility.

8.2 *Laboratory Sample*—The sample of petroleum product presented to the laboratory or test facility for analysis by this

<sup>3</sup> Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For Suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

 D6304 – 07

test method. Only representative samples obtained as specified in Practices D4057 and D4177 and handled and mixed in accordance with Practice D5854 shall be used to obtain the laboratory sample.

**NOTE 3**—Examples of laboratory samples include bottles from a manual sampling, receptacles from automatic samplers, and storage containers holding a product from a previous analysis.

**8.3 Test Specimen**—The aliquot obtained from the laboratory sample for analysis by this test method. Once drawn, use the entire portion of the test specimen in the analysis.

**8.4** Select the test specimen size as indicated in Table 1 based on the expected water concentration.

## 9. Preparation of Apparatus

**9.1** Follow the manufacturer's directions for preparation and operation of the titration apparatus.

**9.2** Seal all joints and connections to the vessel to prevent atmospheric moisture from entering the apparatus.

**9.3** Add the Karl Fischer anode solution to the anode (outer) compartment. Add the solution to the level recommended by the manufacturer.

**9.4** Add the Karl Fischer cathode solution to the cathode (inner) compartment. Add the solution to a level 2 to 3 mm below the level of the solution in the anode compartment.

**9.5** Turn on the apparatus and start the magnetic stirrer for a smooth stirring action. Allow the residual moisture in the titration vessel to be titrated until the end point is reached. Do not proceed beyond this stage until the background current (or background titration rate) is constant and less than the maximum recommended by the manufacturer of the instrument.

**NOTE 4**—High background current for a prolonged period may be due to moisture on the inside walls of the titration vessel. Gentle shaking of the vessel (or more rigorous stirring action) will wash the inside with electrolyte. Keep the titrator on to allow stabilization to a low background current.

## 10. Calibration and Standardization

**10.1** In principle, standardization is not necessary since the water titrated is a direct function of the coulombs of electricity consumed. However, reagent performance deteriorates with use and shall be regularly monitored by accurately injecting a known quantity of water (see 7.2) that is representative of the typical range of water concentrations being determined in samples. As an example, one may accurately inject 10 000 µg or 10 µL of water to check reagent performance. Suggested intervals are initially with fresh reagent and then after every ten determinations (see 11.3).

## 11. Procedure A (by Mass)

**11.1** Add newly made solvents to the anode and cathode compartments of the titration vessel and bring the solvent to end-point conditions as described in Section 9.

**11.2** Add the petroleum product test specimen to the titration vessel using the following method:

**11.2.1** Starting with a clean, dry syringe of suitable capacity (see Table 1 and Note 5), withdraw and discard to waste at least three portions of the sample. Immediately withdraw a further portion of sample, clean the needle with a paper tissue, and

weigh the syringe and contents to the nearest 0.1 mg. Insert the needle through the inlet port septum, start the titration, and with the tip of the needle just below the liquid surface, inject the test specimen. Withdraw the syringe, wipe clean with a paper tissue, and reweigh the syringe to the nearest 0.1 mg. After the end point is reached, record the micrograms of water titrated.

**NOTE 5**—If the concentration of water in the sample is completely unknown, it is advisable to start with a small trial portion of sample to avoid excessive titration time and depletion of the reagents. Further adjustment of the aliquot size may then be made as necessary.

**11.2.2** When the background current or titration rate returns to a stable reading at the end of the titration as discussed in 9.5, additional specimens may be added as per 11.2.1.

**11.3** Replace the solutions when one of the following occurs and then repeat the preparation of the apparatus as in Section 9.

**11.3.1** Persistently high and unstable background current.

**11.3.2** Phase separation in the anode compartment or oil coating the electrodes.

**11.3.3** The total oil content added to the titration vessel exceeds one quarter of the volume of solution in the anode compartment.

**11.3.4** The solutions in the titration vessel are greater than one week old.

**11.3.5** The instrument displays error messages that directly or indirectly suggest replacement of the electrolytes—see instrument operating manual.

**11.3.6** The result of a 10 µL injection of water is outside  $10\,000 \pm 200$  µg.

**11.4** Thoroughly clean the anode and cathode compartment with xylene if the vessel becomes contaminated with product. Never use acetone or similar ketones. Clogging of the frit separating the vessel compartments will cause instrument malfunction.

**11.5** For products too viscous to draw into a syringe, add the sample to a clean, dry bottle and weigh the bottle and product. Quickly transfer the required amount of sample to the titration vessel by suitable means, such as with a dropper. Reweigh the bottle. Titrate the sample as in 11.2.

## 12. Procedure B (by Volume)

**12.1** Follow steps 11.2.1 through 11.5 from Procedure A, taking sample by volume instead of mass.

**NOTE 6**—A volume aliquot of the product is titrated to an electrometric end point using a coulometric Karl Fischer apparatus. The steps described in Procedure A are followed except as noted. The volume injection method is applicable only when the vapor pressure and viscosity of the sample permit an accurate determination of the volume of the sample.

**NOTE 7**—The referee procedure for determination of water in liquid petroleum products by coulometric Karl Fischer titration is Procedure A, which uses a mass measurement of the product test specimen.

**NOTE 8**—The presence of gas bubbles in the syringe can be a source of uncertainty. The tendency of product to form gas bubbles is a function of product type and corresponding vapor pressure. Viscous products can prove to be difficult to measure volumetrically with a precision syringe.

**NOTE 9**—Helpful hints in obtaining reliable results are given in Appendix X1.

 D6304 – 07

### 13. Procedure C (Water Evaporator Accessory)

13.1 If using the water evaporator accessory for samples difficult to analyze by Procedure A or B due to sample viscosity, matrix interference, or extremely small concentrations of water (for example, <100 mg/kg), add 10 mL of white oil to the evaporator accessory. Bubble dry nitrogen gas at about 300 mL/min through the oil. Heat the oil to the temperature suggested by the instrument manufacturer for a particular product type.

13.2 Dissolve  $5 \pm 0.01$  g of accurately weighed viscous sample in a 10 mL volumetric flask. Make up to volume with dried hexane. Shake the sample until it is completely dissolved in the solvent.

NOTE 10—All parts of the glass assembly must be thoroughly dry before use. The smallest amount of contamination by moisture will cause erroneous results. Perform several preliminary runs with known content standards to determine that the system is operating correctly. Water-in-alcohol standards must be capped with rubber septa rather than rubber stoppers.

13.3 Inject 1 mL of dissolved sample into the evaporator assembly. Start the operating sequence. Follow steps 11.1 through 11.5 in Procedure A. After the end point is reached, record the micrograms of water titrated from the digital readout on the instrument.

### 14. Quality Control Checks

14.1 Confirm the performance of the instrument or the procedure each day it is in use by analyzing a QC sample that is representative of samples typically analyzed. Quality control frequency should be increased if a large number of samples are routinely analyzed. If the analysis is shown to be in statistical control, QC frequency may be reduced. Analysis of result(s) from these QC samples may be performed using control chart techniques<sup>4</sup> or other statistical techniques. If the QC sample result determined causes the laboratory to be in an out-of-control situation, such as exceeding the laboratory's control limits, investigate and take corrective action to bring the test back into control before proceeding. An ample supply of QC sample material shall be available for the intended period of use and shall be homogeneous and stable under the anticipated storage conditions. Prior to monitoring the measurement process, the user of the method needs to determine the average value and control limits of the QC sample. The QC sample precision shall be checked against the ASTM method precision to ensure data quality.

### 15. Calculation

15.1 Calculate the water concentration in mg/kg or  $\mu\text{L/mL}$  of the sample as follows:

$$\begin{aligned} \text{water, mg/kg or } \mu\text{g/g} &= \frac{W_1}{W_2} \text{ or} \\ \text{water, } \mu\text{L/mL} &= \frac{V_1}{V_2} \end{aligned} \quad (1)$$

<sup>4</sup> ASTM MN17, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis*, 6th Edition, Section 3: Control Charts for Individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

where:

$W_1$  = mass of water titrated, mg or  $\mu\text{g}$  (as appropriate),

$W_2$  = mass of sample used, kg or g (as appropriate),

$V_1$  = volume of water titrated,  $\mu\text{L}$ , and

$V_2$  = volume of sample used, mL.

15.2 Calculate the water concentration, in mass or volume %, of the sample as follows:

$$\begin{aligned} \text{water, mass \%} &= \frac{W_1}{10\,000 \times W_2} \text{ or} \\ \text{volume \%} &= \frac{V_1}{10 \times V_2} \end{aligned} \quad (2)$$

where  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $V_1$ , and  $V_2$  are same as in 15.1.

15.3 Use the following equations for calculating the water content of the sample in units of volume % from mass %, or of mass % from volume %.

$$\text{water, volume \%} = \text{water, mass \%} \times \left[ \frac{\text{density of sample at } t}{\text{density of water at } t} \right] \quad (3)$$

$$\text{water, mass \%} = \text{water, volume \%} / \left[ \frac{\text{density of sample at } t}{\text{density of water at } t} \right] \quad (4)$$

where:

$t$  = test temperature.

15.3.1 Density may be measured using approved test methods such as Test Method D1298 and Test Method D4052. If the density is measured in units of g/mL and the density of water at test temperature is assumed to be 1 g/mL, Eq 5 and Eq 6 simplify to:

$$\text{water, volume \%} = \text{water, mass \%} \times \text{density of sample at } t \text{ (g/mL)} \quad (5)$$

$$\text{water, mass \%} = \text{water, volume \%} / \text{density of sample at } t \text{ (g/mL)} \quad (6)$$

### 16. Report

16.1 Report the water concentration to the nearest whole (mg/kg), nearest 0.01 mass %, nearest whole  $\mu\text{L/mL}$ , or nearest 0.01 volume %.

16.2 Report the water concentration as obtained by Test Method D6304, Procedure A, Procedure B, or Procedure C.

### 17. Precision and Bias<sup>5</sup>

17.1 The precision of this test method as determined by the statistical examination of interlaboratory test results is as follows:

17.1.1 *Repeatability*—The difference between successive results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in 1 case in 20.

17.1.2 *Reproducibility*—The difference between 2 single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test materials would, in the long run, exceed the following values in only 1 case in 20.

<sup>5</sup> Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report D02-1436.


**D6304 – 07**

|                 |   |   |
|-----------------|---|---|
| Repeatability   | Volumetric Injection                                    | Mass Injection                                      |
| Reproducibility | 0.08852 $x^{2.7}$ volume %<br>0.5248 $x^{2.7}$ volume % | 0.03813 $x^{2.5}$ mass %<br>0.4243 $x^{2.6}$ mass % |

**18. Keywords**

18.1 coulometric titration; Karl Fischer titration; water

where  $x$  is the mean of duplicate measurements.

17.2 *Bias*—This test method has no bias since the coulometric determination can be defined only in terms of this test method.

**APPENDIX**

(Nonmandatory Information)

**XI. HELPFUL HINTS FOR COULOMETRIC KARL FISCHER WATER ANALYSIS**

X1.1 Following precautions are suggested to obtain accurate and precise results by this test method. Some of these suggestions are also described in the text of the test method, but are compiled here for easy reference.

X1.1.1 A number of chemicals interfere in this titration: mercaptans, sulfides, amines, ketones, aldehydes, oxidizing and reducing agents, and so forth. Some of the interferences can be eliminated by addition of suitable reagents, for example, addition of benzoic or succinic acid for aldehyde and ketone interference.

X1.1.2 At low water concentrations (<0.02 mass %), the interference by mercaptan and sulfide (>500 mg/kg as sulfur) may be significant (see Test Method E203).

X1.1.3 All equipment should be scrupulously clean of moisture. Rinse all syringes, needles, and weighing bottles with anhydrous acetone after cleaning. Then dry in an oven at 100°C for at least an hour and store immediately in a desiccator.

X1.1.4 Fill the dry cooled sample bottle as rapidly as possible with the sample within 15 mm of the top and immediately seal.

X1.1.5 After removing a sample aliquot from the bottle with a dry hypodermic syringe, inject dry nitrogen into the sample bottle with the syringe to displace the removed sample void.

X1.1.6 The presence of gas bubbles in the syringe may be a source of uncertainty. Viscous samples may be difficult to measure with a precision syringe. In such cases, taking the sample aliquot by mass is preferred to volume measurement.

X1.1.7 Although standardization is not necessary in coulometric titrations, reagent performance deteriorates with use and must be regularly monitored by accurately injecting 10 000  $\mu\text{g}$

or 10  $\mu\text{L}$  of pure water. Suggested intervals are initially with fresh reagent, and then after every ten determinations.

X1.1.8 Rinse the clean dry syringe at least three times with the sample and discard the aliquots before taking an aliquot for injecting into the titration vessel.

X1.1.9 During the blank measurement instrument preparation, high background current for a prolonged period may be due to moisture on the inside walls of the titration vessel. Wash the inside with the electrolyte by gently shaking the vessel or by more vigorously stirring.

X1.1.10 The frit separating the vessel compartments may get clogged with sample residues; Disassemble the apparatus in such cases and acid clean the frit.

X1.1.11 Any time one of the following situations occurs, replace the anode and the cathode solutions and then repeat the preparation of the apparatus as in Section 9.

X1.1.11.1 Persistently high and unstable background current.

X1.1.11.2 Phase separation in the anode compartment or the sample coating the electrodes.

X1.1.11.3 The total amount of sample added to the titration vessel exceeds one fourth of the volume of solution in the anode compartment.

X1.1.11.4 The solutions in the titration vessel are over one week old.

X1.1.11.5 The instrument displays error messages that suggest replacement of the electrodes.

X1.1.11.6 The results of a 10  $\mu\text{L}$  injection of water is outside  $10\,000 \pm 200\ \mu\text{g}$ .

X1.1.12 If the titration vessel gets contaminated with the sample, thoroughly clean the anode and cathode compartments with xylene. Never use acetone or similar ketones.



## ANEXO IV

## Cromatografía Nafta hidrofinada. Muestra escogida.

| No        | Parafinas    | Iso-Parafinas | Aromaticos   | Naftenos     | Olefinas    | %          | Contenido de Humedad (ppm) |
|-----------|--------------|---------------|--------------|--------------|-------------|------------|----------------------------|
| 01        | 20.24        | 28.48         | 18.63        | 32.65        | 0.00        | 100        | 69.36                      |
| 02        | 19.99        | 28.88         | 18.70        | 32.43        | 0.00        | 100        | 81.54                      |
| 03        | 20.55        | 28.12         | 18.88        | 32.46        | 0.00        | 100        | 81.34                      |
| 04        | 20.58        | 27.89         | 19.22        | 32.31        | 0.00        | 100        | 63.27                      |
| 05        | 20.44        | 28.47         | 18.82        | 32.27        | 0.00        | 100        | 61.14                      |
| 06        | 20.44        | 28.46         | 18.65        | 32.45        | 0.00        | 100        | 53.37                      |
| <b>07</b> | <b>20.40</b> | <b>28.59</b>  | <b>18.69</b> | <b>32.33</b> | <b>0.00</b> | <b>100</b> | <b>95.21</b>               |
| 08        | 20.40        | 28.25         | 18.93        | 32.41        | 0.00        | 100        | 66.38                      |
| 09        | 20.44        | 28.22         | 19.03        | 32.31        | 0.00        | 100        | 55.01                      |
| 10        | 20.17        | 28.66         | 18.93        | 32.24        | 0.00        | 100        | 53.20                      |

## Parámetros Operacionales planta actual.

| Temp.Tope<br>°C | Temp. Fondo<br>°C | Presión Tope<br>Kg/cm <sup>2</sup> | Presión Fondo<br>Kg/cm <sup>2</sup> | Var. Presión<br>Kg/cm <sup>2</sup> | Reflujo a la Torre<br>m <sup>3</sup> /hr |
|-----------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| 135.65          | 241.65            | 12.3                               | 12.83                               | 0.54                               | 10.73                                    |



## ANEXO V.

Resultados de simulación con parámetros de operación reales de la torre.

| Column T-201 Profile Summary |                  |                    |                              |                              |                             |                          |                          |
|------------------------------|------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Tray                         | Temperature<br>C | Pressure<br>kg/cm2 | Net Liq. Rate<br>kg-mol / hr | Net Vap. Rate<br>kg-mol / hr | Feed To Tray<br>kg-mol / hr | From Tray<br>kg-mol / hr | Heater Duty<br>kcal / hr |
| 1                            | 8.6415422        | 11.99999973        | 40.80583267                  | 38.29740685                  |                             | 38.49699272              | -485356.2569             |
| 2                            | 140.0005487      | 12.5000005         | 55.65809347                  | 79.3028254                   |                             |                          |                          |
| 3                            | 169.4388693      | 12.5200005         | 65.40350749                  | 94.15508623                  |                             |                          |                          |
| 4                            | 177.9030902      | 12.5400005         | 67.84317065                  | 103.9005002                  |                             |                          |                          |
| 5                            | 181.5553571      | 12.5600005         | 67.12371508                  | 106.3401634                  |                             |                          |                          |
| 6                            | 185.8528768      | 12.5800005         | 490.5448726                  | 21.35750435                  | 496.6622478                 |                          |                          |
| 7                            | 187.3681437      | 12.6000005         | 500.719905                   | 32.3796176                   |                             |                          |                          |
| 8                            | 188.2404468      | 12.6200005         | 506.6513251                  | 42.55464996                  |                             |                          |                          |
| 9                            | 188.6483277      | 12.6400005         | 509.4260154                  | 48.48607033                  |                             |                          |                          |
| 10                           | 188.8349572      | 12.66000049        | 510.6771785                  | 51.26076029                  |                             |                          |                          |
| 11                           | 188.9308293      | 12.68000049        | 511.296768                   | 52.51192358                  |                             |                          |                          |
| 12                           | 188.9940469      | 12.70000049        | 511.6822585                  | 53.13151307                  |                             |                          |                          |
| 13                           | 189.0510431      | 12.72000049        | 512.0123767                  | 53.51700366                  |                             |                          |                          |
| 14                           | 189.1165294      | 12.74000049        | 512.3835367                  | 53.84712179                  |                             |                          |                          |
| 15                           | 189.2026614      | 12.76000049        | 512.8717997                  | 54.21828179                  |                             |                          |                          |
| 16                           | 189.3241348      | 12.78000049        | 513.5657098                  | 54.70654489                  |                             |                          |                          |
| 17                           | 189.5026311      | 12.80000049        | 514.591889                   | 55.40045461                  |                             |                          |                          |
| 18                           | 189.773105       | 12.82000049        | 516.1464731                  | 56.42663396                  |                             |                          |                          |
| 19                           | 190.1954831      | 12.84000049        | 518.5469754                  | 57.98121811                  |                             |                          |                          |
| 20                           | 190.8780075      | 12.86000049        | 522.3287858                  | 60.3817204                   |                             |                          |                          |
| 21                           | 192.0179231      | 12.88000049        | 528.4124312                  | 64.16353069                  |                             |                          |                          |
| 22                           | 193.9380605      | 12.90000049        | 538.278885                   | 70.24717634                  |                             |                          |                          |
| 23                           | 197.0027955      | 12.92000049        | 553.727732                   | 80.11363                     |                             |                          |                          |
| 24                           | 201.2443993      | 12.94000049        | 575.4062444                  | 95.56247725                  |                             |                          |                          |
| 25                           | 205.9915399      | 12.96000049        | 600.5845447                  | 117.2409894                  |                             |                          |                          |
| 26                           | 210.3330389      | 12.98000049        | 623.2141472                  | 142.4192897                  |                             |                          |                          |
| 27                           | 214.3099252      | 13.00000049        | 458.165255                   | 165.0488923                  |                             | 458.165255               | 992814.8212              |

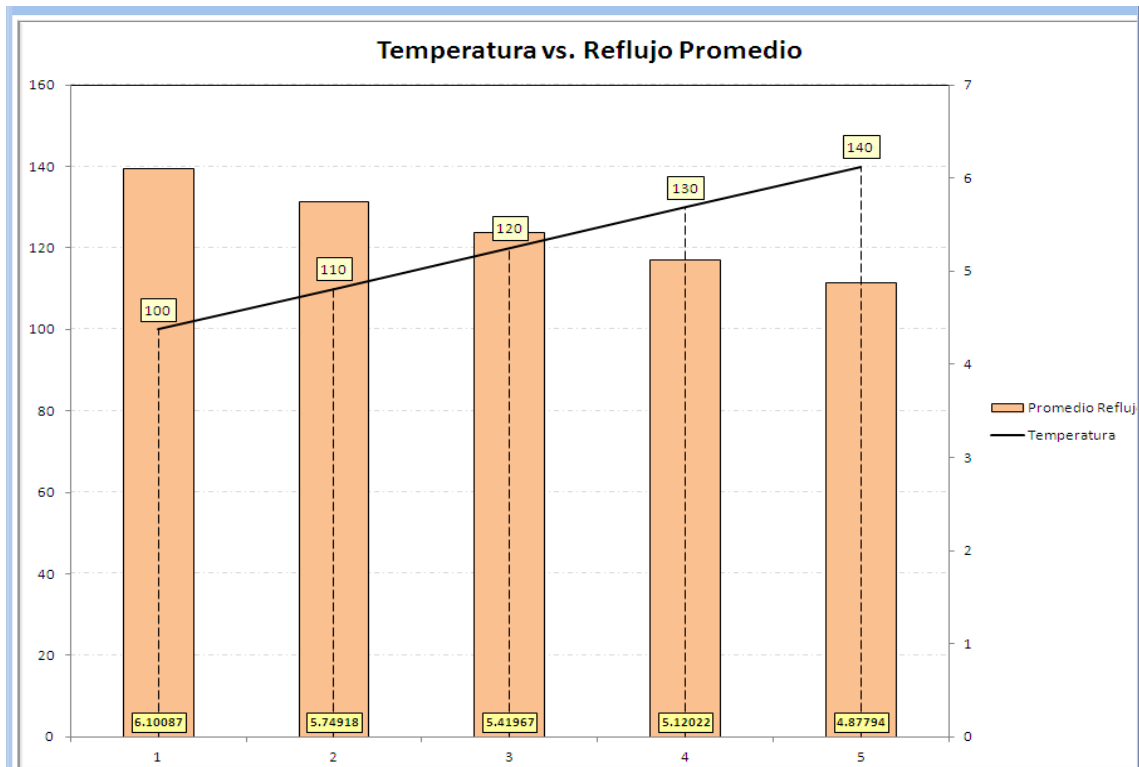
## ANEXO VI

## Variación de la temperatura en el tope de la T-201.

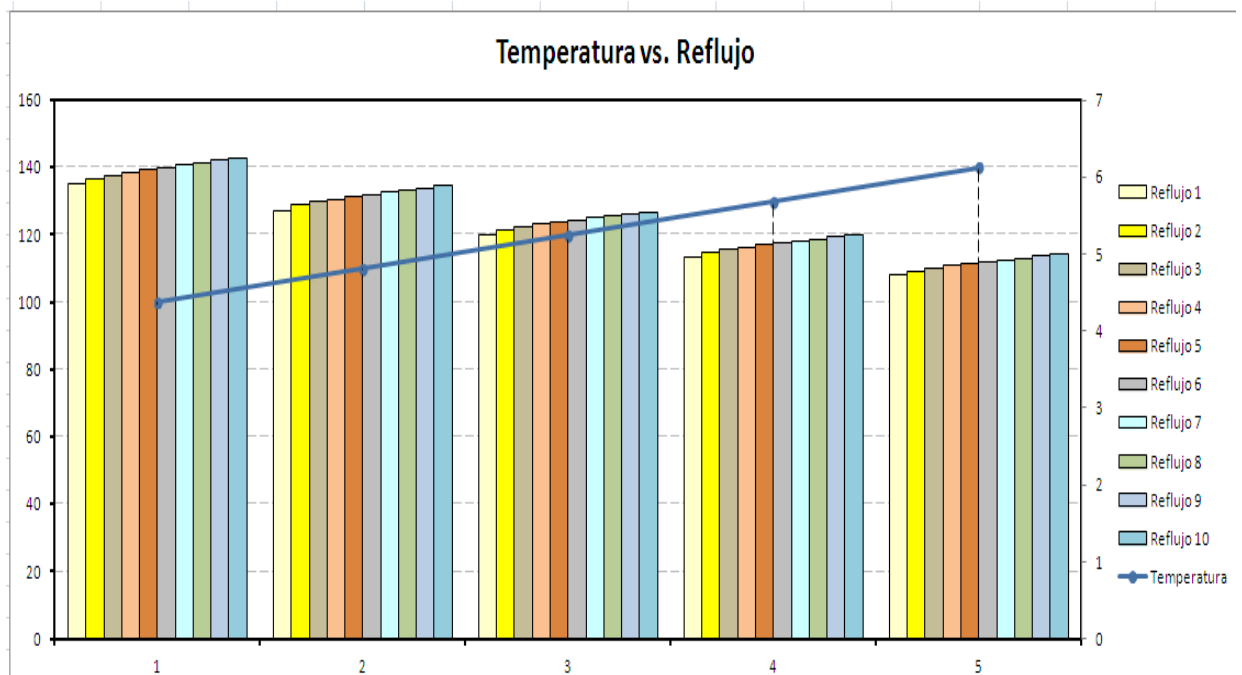
|  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99318 | 1.0008  | 1.0058  | 1.01    | 1.014   | 1.0177  | 1.0214  | 1.025   | 1.0285  | 1.032   |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4875 | -0.4957 | -0.5018 | -0.5074 | -0.5126 | -0.5178 | -0.5228 | -0.5278 | -0.5328 | -0.5377 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     | 136     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 4.8039  | 4.8648  | 4.9021  | 4.9326  | 4.9602  | 4.9863  | 5.0114  | 5.0358  | 5.0596  | 5.0829  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.52265 | 0.52879 | 0.53423 | 0.53893 | 0.5434  | 0.54758 | 0.55178 | 0.55576 | 0.55982 | 0.56387 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22512 | 0.22508 | 0.22507 | 0.22507 | 0.22507 | 0.22506 | 0.22506 | 0.22506 | 0.22507 | 0.22506 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 3.7822  | 8.3101  | 12.839  | 17.368  | 21.898  | 26.427  | 30.957  | 35.487  | 40.017  | 44.547  |
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99594 | 1.0036  | 1.0086  | 1.0129  | 1.0168  | 1.0206  | 1.0243  | 1.0279  | 1.0315  | 1.035   |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4971 | -0.5055 | -0.5118 | -0.5174 | -0.5228 | -0.5281 | -0.5333 | -0.5384 | -0.5434 | -0.5485 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 5.9034  | 5.9788  | 6.0245  | 6.062   | 6.096   | 6.1283  | 6.1593  | 6.1895  | 6.219   | 6.2479  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.14125 | 0.14381 | 0.14529 | 0.14656 | 0.14774 | 0.14882 | 0.1499  | 0.15089 | 0.1519  | 0.15289 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22518 | 0.22515 | 0.22514 | 0.22514 | 0.22514 | 0.22513 | 0.22513 | 0.22514 | 0.22514 | 0.22513 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 4.1636  | 8.695   | 13.228  | 17.76   | 22.293  | 26.826  | 31.359  | 35.892  | 40.425  | 44.958  |
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.9951  | 1.0028  | 1.0077  | 1.012   | 1.016   | 1.0198  | 1.0235  | 1.0271  | 1.0306  | 1.0341  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4952 | -0.5036 | -0.5098 | -0.5154 | -0.5208 | -0.526  | -0.5312 | -0.5363 | -0.5413 | -0.5463 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     | 110     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 5.5639  | 5.6345  | 5.6773  | 5.7126  | 5.7446  | 5.775   | 5.8041  | 5.8325  | 5.8601  | 5.8871  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.17675 | 0.17971 | 0.18157 | 0.18315 | 0.18464 | 0.18599 | 0.18734 | 0.18859 | 0.18986 | 0.19111 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22517 | 0.22514 | 0.22513 | 0.22513 | 0.22513 | 0.22512 | 0.22512 | 0.22513 | 0.22513 | 0.22512 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 4.1281  | 8.6591  | 13.191  | 17.724  | 22.256  | 26.789  | 31.322  | 35.854  | 40.387  | 44.92   |
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99435 | 1.002   | 1.007   | 1.0112  | 1.0152  | 1.019   | 1.0227  | 1.0263  | 1.0298  | 1.0333  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4929 | -0.5013 | -0.5075 | -0.5131 | -0.5184 | -0.5236 | -0.5288 | -0.5338 | -0.5388 | -0.5438 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     | 120     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 5.2454  | 5.3121  | 5.3525  | 5.3856  | 5.4156  | 5.444   | 5.4712  | 5.4978  | 5.5236  | 5.5489  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.23821 | 0.24192 | 0.24444 | 0.24659 | 0.2486  | 0.25044 | 0.25228 | 0.25399 | 0.25574 | 0.25746 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22516 | 0.22512 | 0.22511 | 0.22511 | 0.22511 | 0.2251  | 0.2251  | 0.22511 | 0.22511 | 0.2251  |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 4.0666  | 8.5969  | 13.128  | 17.66   | 22.192  | 26.724  | 31.257  | 35.789  | 40.321  | 44.853  |
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99361 | 1.0013  | 1.0062  | 1.0105  | 1.0144  | 1.0182  | 1.0219  | 1.0255  | 1.029   | 1.0325  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4899 | -0.4982 | -0.5044 | -0.51   | -0.5153 | -0.5205 | -0.5255 | -0.5306 | -0.5355 | -0.5404 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     | 130     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 4.9556  | 5.0185  | 5.0569  | 5.0882  | 5.1156  | 5.1422  | 5.1692  | 5.1944  | 5.2188  | 5.2428  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.36487 | 0.36972 | 0.37358 | 0.37686 | 0.37948 | 0.38094 | 0.38546 | 0.38833 | 0.3911  | 0.39384 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22513 | 0.2251  | 0.22509 | 0.22509 | 0.22509 | 0.22508 | 0.22508 | 0.22509 | 0.22509 | 0.22508 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 3.94    | 8.4692  | 12.999  | 17.53   | 22.062  | 26.594  | 31.123  | 35.655  | 40.186  | 44.717  |
|  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      |
| H2OENTRADA (kg/hr)                       | 4.53    | 9.064   | 13.598  | 18.132  | 22.666  | 27.2    | 31.734  | 36.268  | 40.802  | 45.336  |
| DUTYREBOILER (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | 0.99283 | 1.0005  | 1.0054  | 1.0097  | 1.0136  | 1.0174  | 1.0211  | 1.0247  | 1.0282  | 1.0317  |
| DUTYCONDENS. (x 10 <sup>6</sup> Kcal/hr) | -0.4853 | -0.4936 | -0.4997 | -0.5052 | -0.5104 | -0.5155 | -0.5205 | -0.5255 | -0.5304 | -0.5353 |
| TEMP.TOPE (C)                            | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     | 140     |
| REFLUJO (m3/hr)                          | 4.7208  | 4.78    | 4.8169  | 4.8469  | 4.8741  | 4.8999  | 4.9246  | 4.9487  | 4.9722  | 4.9953  |
| AGUAGAS (kg/hr)                          | 0.7097  | 0.71627 | 0.72349 | 0.72983 | 0.73591 | 0.74168 | 0.74747 | 0.75303 | 0.75871 | 0.76436 |
| AGUANAFTA (kg/hr)                        | 0.22509 | 0.22506 | 0.22505 | 0.22505 | 0.22505 | 0.22504 | 0.22504 | 0.22504 | 0.22505 | 0.22504 |
| AGUASALIDA (kg/hr)                       | 3.5952  | 8.1227  | 12.649  | 17.177  | 21.705  | 26.233  | 30.761  | 35.29   | 39.818  | 44.347  |

## ANEXO VII

Variación del reflujo de tope de la T-201 a 100°C de temperatura y entrada de agua desde 4.53kg/hr a 45.336kg/hr (100 a 1000ppm).



ANEXO VIII



|             |     | Reflujo 1 | Reflujo 2 | Reflujo 3 | Reflujo 4 | Reflujo 5 | Reflujo 6 | Reflujo 7 | Reflujo 8 | Reflujo 9 | Reflujo 10 | Promedio Reflujo |
|-------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------------|
| Temperatura | 100 | 5.9034    | 5.9788    | 6.0245    | 6.062     | 6.096     | 6.1283    | 6.1593    | 6.1895    | 6.219     | 6.2479     | 6.10087          |
|             | 110 | 5.5639    | 5.6345    | 5.6773    | 5.7126    | 5.7446    | 5.775     | 5.8041    | 5.8325    | 5.8601    | 5.8872     | 5.74918          |
|             | 120 | 5.2454    | 5.3121    | 5.3525    | 5.3856    | 5.4156    | 5.444     | 5.4712    | 5.4978    | 5.5236    | 5.5489     | 5.41967          |
|             | 130 | 4.9556    | 5.0185    | 5.0569    | 5.0882    | 5.1156    | 5.1422    | 5.1692    | 5.1944    | 5.2188    | 5.2428     | 5.12022          |
|             | 140 | 4.7208    | 4.78      | 4.8169    | 4.8469    | 4.8741    | 4.8999    | 4.9246    | 4.9487    | 4.9722    | 4.9953     | 4.87794          |