



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

Departamento de Ingeniería Química Petrolera

TESIS INDIVIDUAL

**“MODELACIÓN Y SIMULACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO DE
UN REACTOR DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS”**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO PETROLERO

PRESENTA:
MAURICIO LÓPEZ AMBRIZ

DIRECTOR:
DR. EDGAR RAMÍREZ JIMÉNEZ

NOVIEMBRE 2015



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-088-15

México, D. F., 21 de septiembre del 2015.

Al C. Pasante:
MAURICIO LÓPEZ AMBRIZ

Boleta:
2009320346

Carrera:
IQP

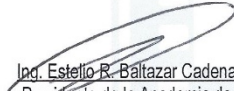
Generación:
2008-2012


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. Dr. **Edgar Ramírez Jiménez**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


"Modelación y simulación del estado estacionario de un reactor de reformación catalítica de naftas".

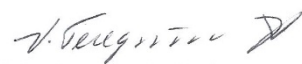
- Resumen.
- Introducción.
- I.- Objetivos y ámbito del estudio.
- II.- Reformación catalítica.
- III.- Modelo cinético.
- IV.- Desarrollo del modelo cinético y del reactor.
- V.- Resultados y discusiones.
- Conclusiones.
- Bibliografía.
- Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Ing. Estello R. Baltazar Cadena
Presidente de la Academia de
Fundamentos de la Ingeniería.


Dr. Edgar Ramírez Jiménez
Director de Tesis
Ced. Prof. 4834048


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

c. c. p.-Subdirección Académica
c. c. p.-Evaluación y Seguimiento Académico
c. c. p.- Control Escolar.
GATA/rcr



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-088-15

México, D. F., 26 de octubre del 2015.

Al C. Pasante:
MAURICIO LÓPEZ AMBRIZ
PRESENTE

Boleta:
2009320346

Carrera:
IQP

Generación:
2008-2012

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Modelación y simulación del estado estacionario de un reactor de reformación catalítica de naftas”

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO


Ing. Estelío R. Baltazar Cadena
Presidente


M. en C. René Hernández Mendoza
Secretario


Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel
1er. Vocal


Dr. José Felipe Sánchez Minero
2º Vocal


Dr. Edgar Ramírez Jiménez
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rer

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABLAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
NOMENCLATURA.....	iv
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVOS Y ÁMBITO DEL ESTUDIO.....	4
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	4
1.2. OBJETIVOS PARTICULARES.....	4
1.3. ÁMBITO DEL ESTUDIO.....	4
2. REFORMACIÓN CATALÍTICA.....	6
2.1. GENERALIDADES.....	6
2.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO	7
2.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	7
2.3.1. Sección de alimentación.....	9
2.3.2. Sección de reacción.....	9
2.3.3. Sección de separación.....	10
2.3.4. Sección de re-contacto.....	11
2.3.5. Sección de estabilización.....	12
2.4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LA CARGA.....	14
2.4.1. Análisis PONA.....	14
2.4.2. Rendimiento.....	14
2.4.3. Número de octano.....	15
2.4.4. Presión de vapor Reíd (PVR).....	16
2.4.5. Contenido de benceno.....	16
2.5. ALIMENTACIÓN.....	16
2.6. REFORMADO.....	17

2.7.	REACCIONES.....	19
2.8.	CATALIZADORES.....	19
2.9.	TIPOS DE PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA.....	21
2.9.1.	Semi-regenerativo.....	23
2.9.2.	Regeneración cíclica.....	24
2.9.3.	Regeneración continua.....	25
2.10.	VARIABLES DEL PROCESO.....	26
2.10.1.	Temperatura del reactor.....	26
2.10.2.	Espacio velocidad.....	27
2.10.3.	Presión del reactor.....	27
2.10.4.	Relación de hidrógeno/hidrocarburo.....	28
3.	MODELO CINÉTICO.....	29
3.1.	INTRODUCCIÓN.....	29
3.2.	QUÍMICA DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA.....	30
3.2.1.	Deshidrogenación de naftenos.....	30
3.2.2.	Isomerización de n-parafinas.....	31
3.2.3.	Deshidrogenación y aromatización de parafinas.....	31
3.2.4.	Hidrocraqueo de n-parafinas.....	31
3.3.	TERMODINÁMICA.....	32
3.4.	MODELOS CINÉTICOS.....	35
3.4.1.	Modelo de Smith.....	35
3.4.2.	Modelo de Krane.....	37
3.4.3.	Modelo de Henningsen y Bundgaard-Nielsen.....	38
3.4.4.	Modelo de Ancheyta.....	39
3.4.5.	Modelo de Hu y Hou.....	40
3.4.6.	Modelo de Wei.....	40
4.	DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO Y DEL REACTOR.....	41
4.1.	DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.....	41
4.1.1.	Cálculo de las composiciones en la isomerización de parafinas.....	42

4.1.2. Efectos de la presión y temperatura sobre los coeficientes cinéticos.....	44
4.1.3. Modelo cinético propuesto.....	45
4.2. DESARROLLO DEL MODELO DEL REACTOR.....	52
4.2.1. Balance de Materia y Energía y Caída de Presión.....	54
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	57
5.1. SIMULACIÓN DE LA UNIDAD DE REFORMACIÓN CATALÍTICA.....	57
5.1.1. Comparación de los valores de planta y calculados.....	63
5.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE ALIMENTACIÓN SOBRE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA.....	65
5.2.1. Efecto de la temperatura.....	65
5.2.2. Efecto del flujo de alimentación.....	68
5.3. NÚMERO DE OCTANO DE LA NAFTA REFORMADA.....	71
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFÍA.....	77
ANEXOS.....	80
ANEXO 1: Datos termodinámicos de Parafinas.....	81
ANEXO 2: Coeficientes cinéticos (k_i^0).....	84
ANEXO 3: Propiedades de compuestos puros contenidos en la alimentación y productos de reformación.....	86
ANEXO 4: RON calculado de las naftas de alimentación y reformadas.....	89

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Diferencias entre algunas propiedades de la nafta alimentada y reformada.....	18
Tabla 2. Distribución mundial de la reformación de nafta por capacidad y tipo de proceso.....	22
Tabla 3. Comparación termodinámica de las principales reacciones de reformación.....	34
Tabla 4. Energías de activación.....	44
Tabla 5. Factores para el efecto de la presión para cada reacción de reformación.....	45
Tabla 6. Coeficientes cinéticos (k_i^0).....	47
Tabla 7. Especificaciones del catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3	52
Tabla 8. Caracterización de la nafta de alimentación.....	53
Tabla 9. Fracciones mol de la nafta alimentada.....	53
Tabla 10. Variables y condiciones de operación de cada reactor.....	54
Tabla 11. Resultados de la presión en los reactores.....	57
Tabla A1-1. Datos termodinámicos de Parafinas.....	82
Tabla A2-1. Coeficientes cinéticos (k_i^0).....	85
Tabla A3-1. Propiedades de compuestos puros.....	87
Tabla A4-1. Cálculo del RON de la nafta de alimentación.....	90
Tabla A4-2. Cálculo del RON de la nafta reformada de una planta comercial.....	91
Tabla A4-3. Cálculo del RON de la nafta reformada del caso base.....	92
Tabla A4-4. Cálculo del RON de la nafta reformada a 813 K.....	93
Tabla A4-5. Cálculo del RON de la nafta reformada a 773 K.....	94
Tabla A4-6. Cálculo del RON de la nafta reformada a 18,000 BPD.....	95
Tabla A4-7. Cálculo del RON de la nafta reformada a 30,000 BPD.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Capacidad de producción y procesos de la Refinería “Ing. Antonio M. Amor”.....	5
Figura 2. Diagrama general de flujo de la Reformadora de Salamanca, Guanajuato.....	8
Figura 3. Sección de alimentación.....	9
Figura 4. Sección de reacción.....	9
Figura 5. Sección de separación.....	9
Figura 6. Sección de re-contacto.....	9
Figura 7. Sección de estabilización.....	9
Figura 8. Sección de reacción de la reformación catalítica semi-regenerativo.....	23
Figura 9. Sección de reacción de la reformación catalítica por regeneración cíclica.....	24
Figura 10. Sección de reacción de la reformación catalítica por regeneración continua.....	25
Figura 11. Reacciones que se llevan a cabo en el proceso de reformación catalítica.....	32
Figura 12. Evolución de los modelos cinéticos para la reformación catalítica.....	35
Figura 13. Modelo cinético propuesto por Smith (1959).....	36
Figura 14. Modelo propuesto por Henningsen y Bundgaard-Nielsen (1970).....	38
Figura 15. Modelo cinético propuesto por Ancheyta (2002).....	39
Figura 16. Modelo propuesto por Hou (2007).....	40
Figura 17. Modelo cinético propuesto.....	46
Figura 18. Perfiles de las temperaturas del reactor de reformación.....	59
Figura 19. Perfiles de la composiciones de Aromáticos en cada reactor.....	59
Figura 20. Perfiles de las composiciones de Naftenos en cada reactor.....	60

Figura 21. Perfiles de las composiciones de Naftenos en cada reactor.....	60
Figura 22. Perfiles de las composiciones de n-Parafinas en cada reactor.....	61
Figura 23. Perfiles de las composiciones de n-Parafinas en cada reactor.....	62
Figura 24. Perfiles de las composiciones de i-Parafinas en cada reactor.....	62
Figura 25. Perfiles de las composiciones por familia de hidrocarburo.....	63
Figura 26. Comparación de valores calculados y de planta por pseudocomponente.....	64
Figura 27. Comparación de valores calculados y de planta por familia de hidrocarburo.....	64
Figura 28. Efecto de la temperatura en las composiciones de n-Parafinas.....	66
Figura 29. Efecto de la temperatura en las composiciones de i-Parafinas.....	66
Figura 30. Efecto de la temperatura en las composiciones de Alquilciclopentanos.....	67
Figura 31. Efecto de la temperatura en las composiciones de Alquilciclohexanos.....	67
Figura 32. Efecto de la temperatura en las composiciones de Aromáticos.....	68
Figura 33. Efecto del flujo en las composiciones de n-Parafinas.....	69
Figura 34. Efecto del flujo en las composiciones de i-Parafinas.....	69
Figura 35. Efecto del flujo en las composiciones de Alquilciclopentanos.....	70
Figura 36. Efecto del flujo en las composiciones de Alquilciclohexanos.....	70
Figura 37. Efecto del flujo en las composiciones de Aromáticos.....	71
Figura 38. Comportamiento del RON variando la temperatura.....	72
Figura 39. Comportamiento del RON variando el flujo de alimentación.....	72

NOMENCLATURA

A	Aromáticos, A ₆
A,B,C,D	Constantes para calcular Cp
ACH	Alquilciclohexanos, ACH ₆
ACP	Alquilciclopentanos, ACP ₆
C _{pi}	Capacidad calorífica del componente <i>i</i> @ P y T, J/gmol-K
C _{pi} ⁰	Capacidad calorífica en el estado estándar del componente <i>i</i> , J/gmol-K
ΔCp ⁰	Cambio en la capacidad calorífica estándar de reacción, J/gmol-K
d _p	Diámetro de la partícula, m
E _{aj}	Energía de activación para la reacción <i>j</i> , J/gmol
F _i	Flujo molar del componente <i>i</i> , Kgmol/h
g _c	Factor de conversión fuerza a masa, Kg·m/Kg _f ·s ²
G	Velocidad superficial másica, Kg/h·m ²
ΔG ⁰	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción, J/gmol
ΔG _f ⁰	Cambio en la energía de Gibbs estándar de formación, J/gmol
ΔG ₀ ⁰	Energía de Gibbs estándar de reacción a la temperatura de referencia T ₀ , J/gmol
ΔH _R	Calor de reacción, J/gmol
ΔH _f ⁰	Cambio en la entalpía estándar de formación, J/gmol
ΔH _f	Cambio en la entalpía de formación @ P y T, J/gmol
ΔH ₀ ⁰	Calor estándar de reacción a la temperatura de referencia T ₀ , J/gmol
K _i	Constante de equilibrio del componente <i>i</i>
k _i	Coeficiente cinético a T, 1/h
k _i ⁰	Coeficiente cinético a T ₀ , 1/h
LHSV	Espacio velocidad liquido por hora, m ³ /m ³ _{cat.} ·h

MON	Número de octano del motor
M_i	Peso molecular del componente i , Kg/Kgmol
n	Orden de reacción
N	Número de reactores
N	Naftenos, N_6
NC	Número de componentes
NR	Número de reacciones
P	Presión de reacción, Kg_f/cm^2
P	Parafinas, P_{11}
P_0	Presión de referencia, Kg_f/cm^2
P_0	Presión inicial, Kg_f/cm^2
PVR	Presión de vapor Reíd, bar
ΔP	Caída de presión, Kg_f/cm^2
r_i	Velocidad de reacción del componente i , $\text{Kgmol}/\text{m}^3\text{-h}$
R	Constante universal de gases ideales, $\text{J}/\text{gmol-K}$
RON_i	Número de Octano de Investigación del componente i
$\text{RON}_{\text{MEZ.}}$	Número de Octano de Investigación de la mezcla
S	Área de sección transversal, m^2
sg	Gravedad específica
SV	Espacio velocidad, $1/\text{h}$
T	Temperatura de reacción, K
T_0	Temperatura de referencia, K
T_0	Temperatura inicial, K
T_b	Temperatura de ebullición, K
V_i	Flujo volumétrico del componente i , m^3/h
V_T	Flujo volumétrico total, m^3/h
W	Fracción peso
WABT	Temperatura promedio de lecho por peso, K
WAIT	Temperatura promedio de entrada por peso, K
WHSV	Espacio velocidad masa por hora, $\text{Kg}/\text{Kg}_{\text{cat.}}\text{-h}$
y_i	Fracción mol del componente i

$y_{i,0}$	Fracción mol del componente i inicial
z	Longitud del reactor, m

Letras Griegas

α	Factor para el efecto de la presión
ε	Fracción vacía
ρ_b	Densidad del lecho, $\text{Kg}_{\text{cat.}}/\text{m}^3$
ρ_g	Densidad del fluido, Kg/m^3
τ	Relación de temperatura= T/T_0
μ	Viscosidad del fluido, $\text{Kg}/\text{m-h}$
ν	Coefficiente estequiométrico

Subíndices

b	Lecho
c	Catalizador
g	Fluido
p	Productos
r	Reactivos
pe	Promedio de entrada
pl	Promedio de lecho

RESUMEN

En este trabajo se realiza la modelación y simulación de un reactor de reformación catalítica de naftas tomando como base un modelo cinético reportado en la literatura, el cual toma en cuenta 33 pseudocomponentes así como 41 isómeros de parafinas, con el objetivo de simular la operación de una refinería del Sistema Nacional de Refinación. Con el modelo cinético se busca obtener una nafta reformada con las mismas composiciones y número de octano reportado por esta unidad de reformación de uso industrial.

El modelo cinético antes mencionado, fue modificado a 29 pseudocomponentes y 40 isómeros de parafinas, utilizando n-parafinas, i-parafinas, naftenos y aromáticos con las que se contaba información de la planta. Por medio de las reacciones consideradas se desarrollan las expresiones de velocidad de reacción que están en función del coeficiente cinético (k_i) y que son de primer orden en la concentración de cada pseudocomponente (P_i , N_i , A_i), que junto a los balances de materia y energía y la caída de presión dan origen a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual fue resuelto por el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

Los resultados obtenidos de la simulación de una planta de reformación catalítica de naftas sobre las temperaturas a la salida de cada reactor, se encuentran en un intervalo de ± 20 K con respecto a las temperaturas reportadas por la refinería, mientras que la diferencia en las composiciones no rebasa el 3% mol de los valores comerciales en cada reactor. Con base a los resultados de las composiciones a la salida del tercer reactor, obtenemos una nafta reformada de 96 octanos, igual que la obtenida en planta.

Se analiza el efecto de las temperaturas de entrada y flujos de alimentación de la nafta sobre las fracciones mol y el RON de la nafta reformada. Se observa que el aumentar 20 K la temperatura de entrada, la producción de aromáticos se eleva un 2% mol mientras que; por otro lado, al disminuir el flujo a 18,000 BPD, la producción de aromáticos aumenta hasta un 1% mol. Para el objetivo de la reformación catalítica, es más conveniente aumentar la temperatura ya que el RON de la nafta reformada llegaría hasta 97 octanos, obteniendo más cantidad de aromáticos que pueden ser utilizados para procesos petroquímicos posteriores.

ABSTRACT

In this work the modeling and simulation of a catalytic reforming reactor of naphtha is performed based on a kinetic model reported in the literature, which takes into account 33 lumps and 41 isomers of paraffins to simulate the operation of a refinery of the National Refining System. The purpose of this kinetic model is to match the reformed naphtha compositions and octane number reported by such reforming unit of industrial use.

The aforementioned kinetic model that was based, was modified to 29 lumps and 40 isomers of paraffins, using n-paraffins, i-paraffins, naphthenes and aromatics based on information obtained from the plant. The rate expressions are a function of the kinetic coefficient (k_i) and are first-order in the concentration of each component (P_i , N_i , A_i). The latter help to establish the mass and energy balances as well as the pressure drop equation, giving rise to a system of ordinary differential equations, which was solved by the fourth order Runge-Kutta method.

The results of the simulation in terms of the outlet temperatures of each reactor are within a range of ± 20 K with respect to the temperatures reported by the refinery, while the difference in compositions does not exceed 3 mol% of commercial values in each reactor. Based on the results of the compositions at the outlet of the third reactor, the octane number of the obtained reformed naphtha was 96, the same as the one reported by the plant.

The effect of inlet temperatures and flow naphtha on mol% and the reformed naphtha RON is analyzed. It is observed that increasing the temperature by 20 K, the production of aromatics is raised by 2 mol%; mean while decreasing the flow rate to

18,000 BPD, aromatics production increases to 1 mol%. For purposes of catalytic reforming process, is more convenient to increase the temperature because the RON of the reformed naphtha would reach 97 octanes, yielding the largest amount of aromatics that can be utilized for later petrochemical processes.

INTRODUCCIÓN

La reformación catalítica de naftas es uno de los procesos importantes en las refinerías modernas. El objetivo principal de este proceso es mejorar las naftas con bajo número de octano, procedentes de la destilación primaria del petróleo crudo, para obtener nafta reformada con alto número de octano. Además de producir nafta reformada, también es una fuente principal para la generación de aromáticos utilizados en la industria petroquímica (benceno, tolueno y xilenos) (Ancheyta y Aguilar, 1993).

Las principales cargas de alimentación para el proceso de reformación catalítica provienen de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Otras naftas que pueden constituir la alimentación son las derivadas de la desintegración térmica y catalítica, las gasolinas naturales y algunos refinados parafínicos. La factibilidad de las naftas para ser reformadas está determinada por la concentración de los hidrocarburos que se encuentran en la carga, tales como parafinas, naftenos y aromáticos.

En las últimas décadas, la demanda de gasolinas con un alto octanaje ha tenido un gradual ascenso, pero han surgido muchas exigencias por gasolinas de mejor calidad con menor riesgo para el medio ambiente. Dichas exigencias han sometido a las refinerías trabajar a severidades más bajas en las unidades de reformado catalítico, con el fin de disminuir la cantidad de aromáticos en las gasolinas, aunque esto se ve afectado en el número de octano del reformado (Montesdeoca, 2013).

Antes de la reformación catalítica, la nafta alimentada necesita ser tratada con hidrógeno para reducir el contenido de impurezas (compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno), ya que si no se eliminan, se puede envenenar el catalizador de la

reformación. La concentración máxima permitida en la nafta de alimentación es de 0.5 ppm en peso de azufre, 0.5 ppm en peso de nitrógeno y 30 ppm en peso de oxígeno. Este pretratamiento es obligatorio, ya que el catalizador se envenena poco a poco, lo que conduce a la coquización excesiva y rápida desactivación.

Los procesos de reformación catalítica se clasifican comúnmente de acuerdo con el modo de regeneración del catalizador, en semi-regenerativa, regeneración cíclica y regeneración continua. La principal diferencia entre los tres tipos de procesos es la necesidad de parar la unidad para la regeneración del catalizador en el caso del proceso semi-regenerativo; el uso de un reactor de repuesto para la regeneración del catalizador en el proceso cíclico; la sustitución del catalizador durante el funcionamiento normal para el tipo de regeneración continua. Actualmente, se están diseñando los reformadores catalíticos y se modernizan las plantas semi-regenerativas para operar por regeneración continua.

Dicho lo anterior, es necesario contar con modelos que permitan simular el proceso general de reformación catalítica, como una herramienta útil para las refinerías, pues permite correlacionar el esquema de operación de las unidades de reformación con las características del producto a obtener.

Existen diferentes modelos cinéticos que describen el sistema de reacción del proceso de reformación catalítica, los cuales proponen coeficientes cinéticos obtenidos a partir de diferentes tipos de cargas y catalizadores, así como a diferentes condiciones de operación. El uso de modelos matemáticos de simulación es de gran utilidad para poder optimizar las condiciones de operación, estudiar el efecto de las variables del proceso y como consecuencia incrementar la eficiencia del mismo.

En este trabajo, con base en datos de planta obtenidos, se modificó un modelo cinético publicado en la literatura (Ancheyta, 2002), el cual, junto con las ecuaciones de balance de materia y energía, se resolvió mediante la implementación de un algoritmo de solución en Fortran, para una planta de reformación catalítica del Sistema Nacional de Refinación. También, se trabajó con diferentes variables de operación, tales como: temperatura de entrada al reactor y flujo másico de alimentación de la nafta, para estudiar el efecto que genera cada una de estas variables sobre el reformado, con el propósito de determinar las mejores condiciones para el proceso de reformación.

1. OBJETIVOS Y ÁMBITO DEL ESTUDIO

1.1. OBJETIVO GENERAL

- Modelar y simular una planta de reformación catalítica de una refinería del Sistema Nacional de Refinación.

1.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar un modelo cinético para el proceso de reformación catalítica.
- Obtener las composiciones de la nafta reformada, temperaturas a la salida y caídas de presión de cada reactor con base en la información disponible de una planta de reformación catalítica.
- Analizar el comportamiento del proceso de reformación catalítica de nafta con base en la manipulación de ciertas variables importantes del proceso.

1.3. ÁMBITO DEL ESTUDIO

Los casos analizados y la información con la que se desarrolla el presente trabajo corresponden a la unidad de reformación catalítica de la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” de Salamanca, Guanajuato.

Esta refinería es un complejo industrial con capacidad para procesar 220,000 barriles de petróleo por día, que inició sus operaciones en el año de 1950.

Abastece la demanda de combustibles a los estados de Durango, Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán, Guanajuato, Querétaro, Hidalgo, San Luis Potosí, Zacatecas y Aguascalientes. La refinería es la única productora de lubricantes, parafinas y alcohol isopropílico que se distribuyen en todo el país. En la Fig.1, se observan los diversos procesos que se llevan a cabo en la refinería, la conexión que existe entre los procesos, la capacidad de producción de cada proceso y los productos que se obtienen.

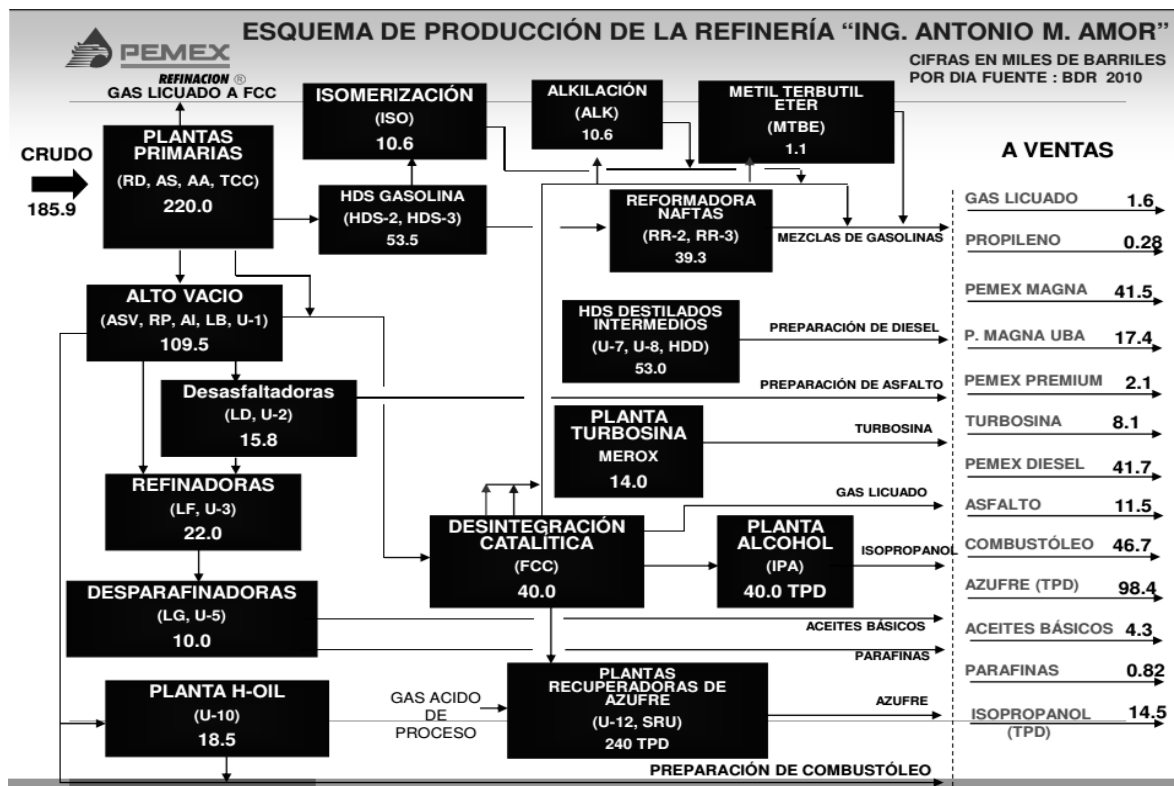


Figura 1. Capacidad de producción y procesos de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" (PEMEX Refinación, 2010).

2. REFORMACIÓN CATALÍTICA

2.1. GENERALIDADES

Las unidades de reformación catalítica son importantes para las refinerías en la actualidad, y cuya principal característica es la conversión de nafta de bajo octanaje en un producto reformado para que mejoren su calidad antidetonante, lo que ocurre en una serie de reactores catalíticos.

La reformación catalítica sigue siendo importante para obtener gasolinas de alto octanaje, el cual empieza a desarrollarse cuando las demandas por gasolinas de mayor octanaje ejercieron una presión por el despliegue de nuevas tecnologías. Las gasolinas obtenidas directamente por destilación atmosférica tienen índices de octano bajos, por lo que cualquier proceso que mejore el octanaje ayuda a satisfacer esta demanda; surgen, de esta forma, los procesos de reformado térmico y luego los de reformación catalítica.

El proceso modifica la estructura molecular de los hidrocarburos. Se genera una reconstrucción de las especies de bajo número de octano presentes en la nafta, hacia componentes de estructura molecular con mejores valores de octano.

De la extracción y fraccionamiento de aromáticos se pueden obtener el benceno de alta pureza, tolueno y mezclas de xilenos para la industria petroquímica. El hidrógeno (subproducto de las reacciones de formación de aromáticos) es útil para la preparación de la carga a las unidades de reformación, así como para otras unidades de hidrotratamiento. Los gases ligeros (subproductos de la reacciones de

cracking) generalmente son utilizados como combustible en otros procesos de las refinerías. Los butanos (otro subproducto del craqueo) fueron normalmente usados para ajustar las presiones de vapor de las gasolinas. Es así como la mayoría de las refinerías y muchos fabricantes de la petroquímica han encontrado en el proceso de reformación catalítica, un invaluable apoyo.

2.2. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO

Una unidad típica de reformado catalítico se compone de un sistema de alimentación, varios calentadores, reactores en serie y un separador tipo flash. La mayoría de las reacciones implicadas en el reformado catalítico son de naturaleza endotérmica, se utilizan calentadores intermedios para mantener la temperatura a valor deseada; es decir, los productos salientes de los reactores se precalientan y se alimentan al siguiente. Conforme la alimentación pasa a través de los reactores, las velocidades de reacción disminuyen requiriéndose mayor tamaño en ellos. Las reacciones se hacen menos endotérmicas, por lo cual el diferencial de temperatura a través de los reactores disminuye, por lo que la diferente distribución del catalizador en los reactores es menor en el primero y mayor en el último. El diagrama general del proceso se puede observar en la Fig. 2.

2.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Esta unidad se puede separar en 5 secciones que describen detalladamente el proceso de obtención del reformado.

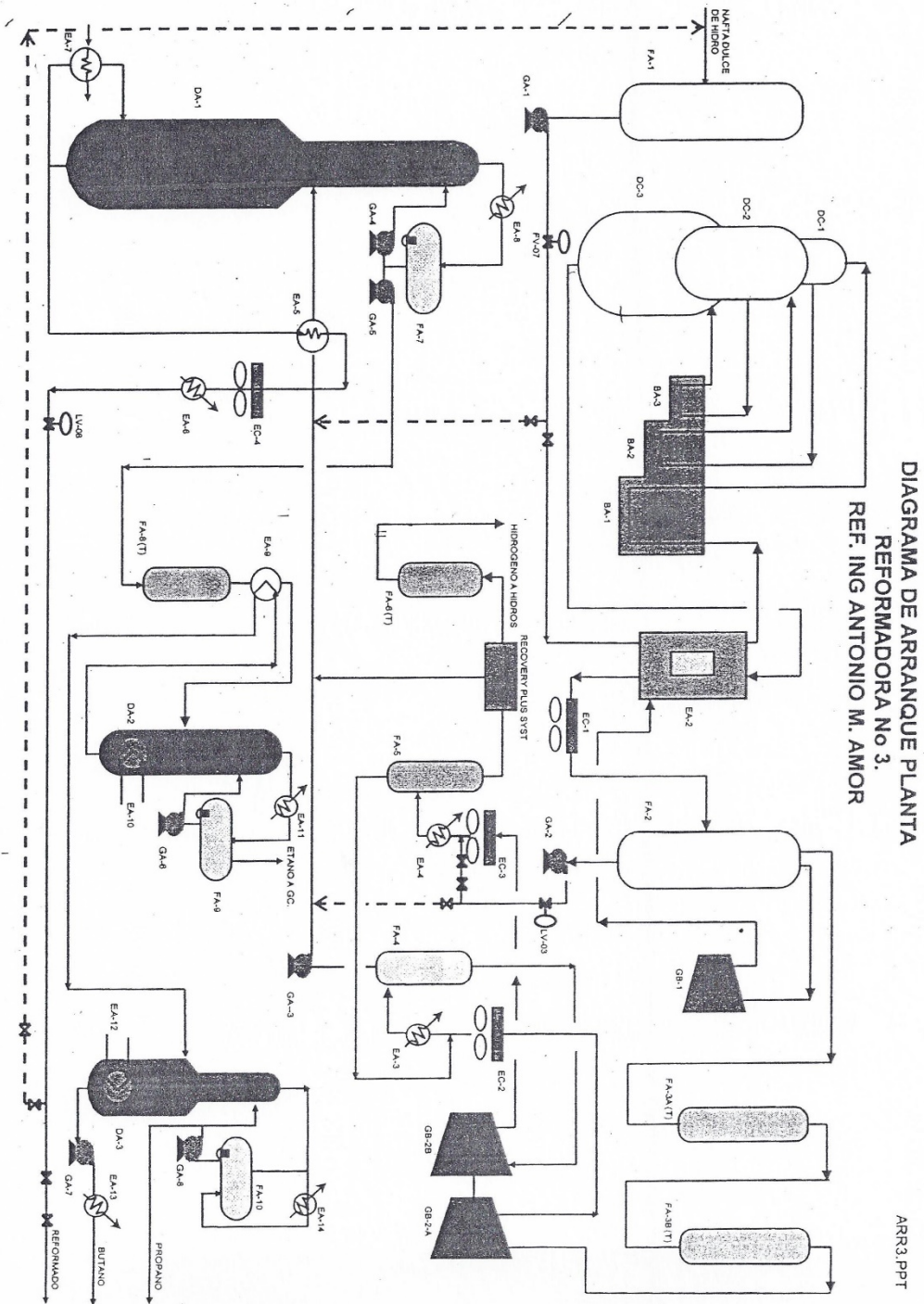


Figura 2. Diagrama general de flujo de la Reformadora de Salamanca, Guanajuato (Manual de operación PEMEX, 2002).

2.3.1. Sección de alimentación

La carga es nafta hidrotratada. La corriente entra bajo flujo controlado y se combina con la corriente de recirculación de hidrógeno, proveniente del compresor de recirculación, dentro del intercambiador de carga combinada. De allí la carga combinada sigue al horno de calentamiento de carga, donde alcanza la temperatura de reacción, para luego pasar al primer reactor.

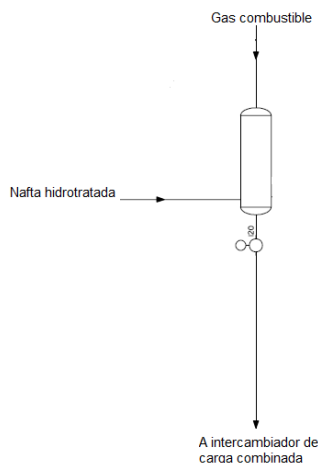


Figura 3. Sección de alimentación.

2.3.2. Sección de reacción

La carga combinada fluye por el lecho catalítico de tres reactores. La temperatura de entrada a cada reactor es la misma. El efluente de cada reactor se calienta en los hornos, antes de entrar al siguiente reactor para mantener constante la temperatura de entrada ya que la mayoría de las reacciones son endotérmicas. Las reacciones químicas ocurren en la presencia del catalizador de reformación. Generalmente en el primer y el segundo reactor se produce todo el hidrógeno

gracias a las reacciones de los naftenos y, en el último reactor, ocurren las reacciones más difíciles que requieren por lo general el 50% del volumen del catalizador del proceso; éstas son la deshidrociclización de parafinas y las de alquilación y desmetilación de aromáticos. Los diferenciales de temperaturas en cada reactor indican el grado de conversión de las reacciones. Al salir el efluente del último reactor, éste se enfría intercambiando calor con la alimentación combinada. El catalizador circula de reactor en reactor y se purga antes de salir del último reactor con hidrógeno para desalojar el hidrocarburo del catalizador gastado antes de que sea regenerado.

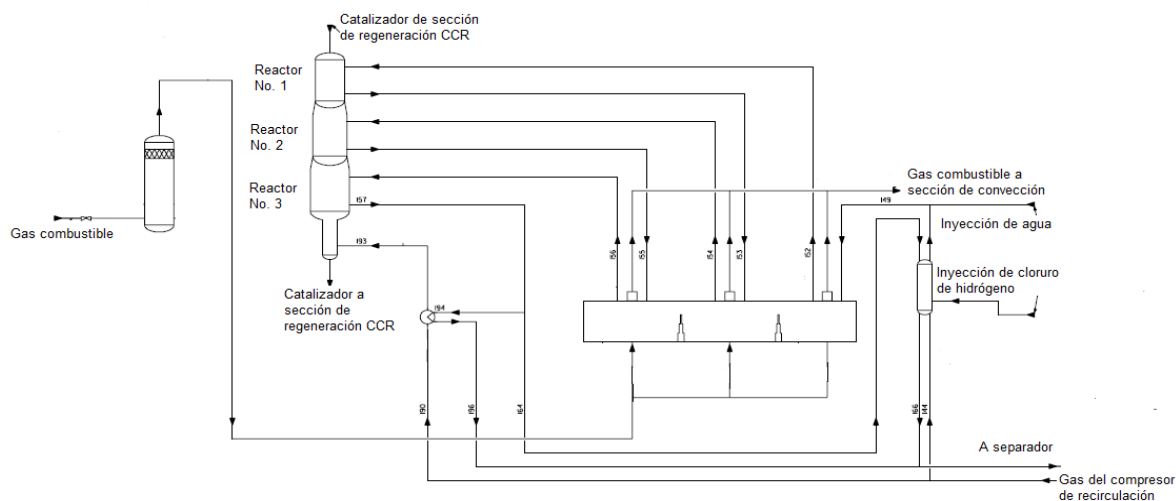


Figura 4. Sección de reacción.

2.3.3. Sección de separación

El efluente del reactor se enfría adicionalmente en el condensador de productos, luego va al separador, el cual separa la fase gaseosa y líquida. La fase gas pasa al compresor de recirculación, del cual se envía una parte de vuelta a la sección de reacción y la restante sigue hacia la sección de re-contacto. Mientras que la fase líquida es bombeada a re-contacto.

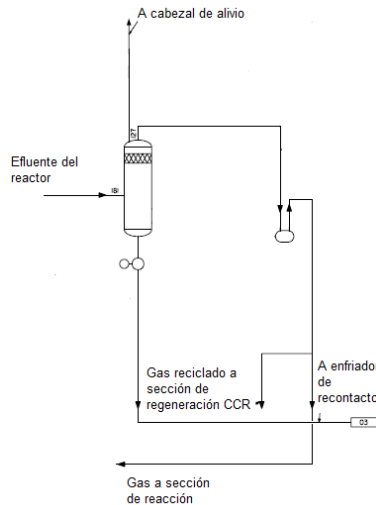


Figura 5. Sección de separación.

2.3.4. Sección de re-contacto

La corriente gaseosa es dirigida hacia la sección de re-contacto la cual comprende una compresión en dos etapas, que remueven el reformado contenido. El gas es enfriado y dirigido al compresor de la primera etapa, luego se enfría para recontactarse con la corriente de líquido del segundo tambor de re-contacto y es condensado, el líquido es bombeado a la desbutanizadora.

La corriente de gas entra a la segunda etapa de compresión, enfriándose para recontactarse por segunda vez con la corriente líquida del tambor y enfriándose posteriormente para seguir al segundo tambor de re-contacto. El gas de salida es enviado a la unidad de recuperación de ligeros, recuperándolos por contacto con líquido a baja temperatura.

El gas rico en hidrógeno es tratado con cloruro de hidrógeno (HCl), donde los cloruros son removidos antes que el gas sea enviado al cabezal de refinería. Tanto el líquido de la unidad de recuperación de ligeros, como de los tambores son enviados como carga a la desbutanizadora.

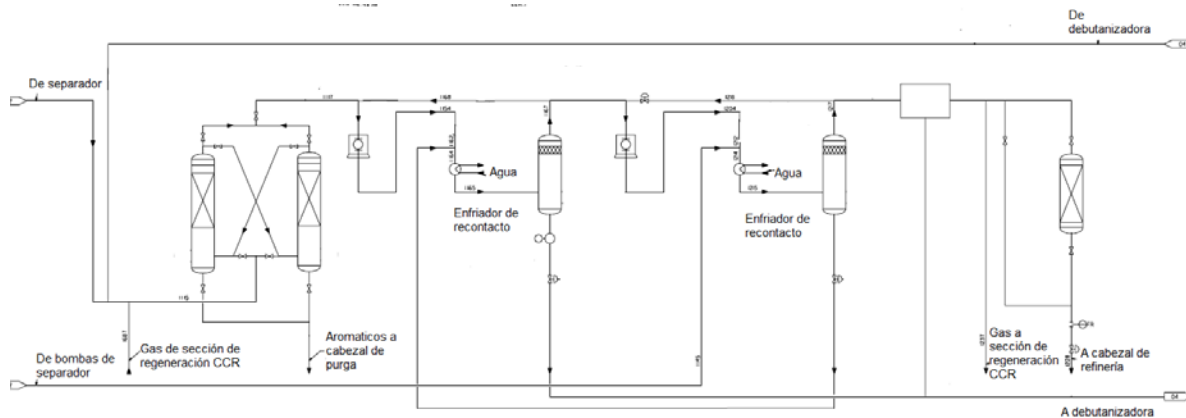


Figura 6. Sección de re-contacto.

2.3.5. Sección de estabilización

La gasolina que se envía a la desbutanizadora intercambia calor con la corriente de reformado, para luego entrar a esta torre, donde se remueven los componentes ligeros del reformado.

Por el domo de la torre se condensan los gases y son enviados al acumulador de reflujo del domo de la torre desbutanizadora, del cual se envían los gases incondensables a re-contacto, una parte de la corriente líquida del domo se bombea al tratador de reflujo, mientras que la otra es el reflujo de la torre desbutanizadora para rectificar y estabilizar el reformado.

Los gases incondensables que se enviaron a re-contacto, intercambian calor con la corriente de la mezcla de propano/butano que sale del fondo de la torre de deetanizadora y entran a esta torre para separar el etano.

La mezcla propano/butano entra a una torre para ser separada y utilizarse en otro proceso como combustible.

El reformado sale por el fondo de la desbutanizadora debido al fraccionamiento, una parte se recircula al horno rehedvidor, a través de la bomba y la otra parte se enfría, donde finalmente se envía el reformado a tanques.

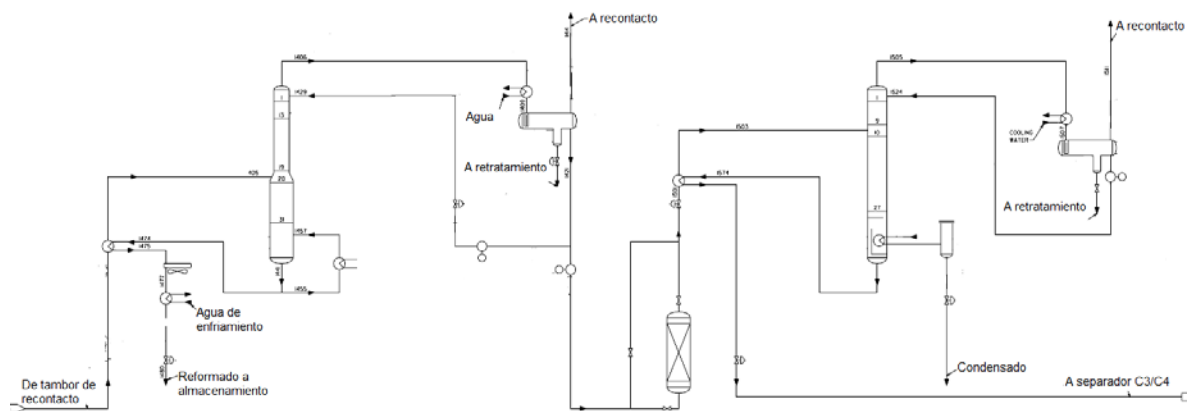


Figura 7. Sección de estabilización.

2.4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LA CARGA

2.4.1. Análisis PONA

La naturaleza química de la alimentación es frecuentemente determinada por el análisis PONA (Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos), el cual simplemente proporciona el porcentaje en volumen de los diferentes tipos de hidrocarburos. Al conocer los resultados PONA se hace posible determinar el índice de reformabilidad, el cual proporciona un significado práctico de la caracterización de una alimentación.

Un valor bajo en el índice representa un contenido alto de parafinas, el cual requerirá reformar la alimentación bajo condiciones relativamente severas para la obtención de la calidad del reformado. Por el contrario, un valor alto del índice señala una proporción elevada de naftenos y aromáticos, lo que permite operar a menores condiciones de severidad para la misma calidad de reformado. El valor del índice de reformabilidad normalmente varía entre 30 y 80.

2.4.2. Rendimiento

El rendimiento se refiere a la cantidad de producto, en este caso reformado, que se obtiene durante el proceso de reformación catalítica específicamente de las reacciones químicas.

El rendimiento del reformado depende del origen de la alimentación, las reacciones secundarias que puedan tener lugar, el estado del catalizador y las condiciones de operación que fijan la severidad requerida del tratamiento para alcanzar cierto número de octano. Generalmente tiene un intervalo de 65 a 85% peso con respecto a la alimentación, aunque en el caso de reformadores con regeneración continua este porcentaje es mucho mayor, alrededor de 90 %.

2.4.3. Número de octano

Es una de las principales propiedades de la nafta. El octanaje se refiere a la resistencia que presenta el combustible a detonar en el motor.

Los dos métodos comúnmente usados para la gasolina automotriz son: el número de octano de investigación (RON, por sus siglas en inglés) y el número de octano del motor (MON, por sus siglas en inglés), los cuales difieren esencialmente en la velocidad de rotación del motor y en la temperatura de la mezcla de combustible-aire en la entrada del mismo.

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON).

$$\text{Índice de Octano} = \frac{RON+MON}{2} \quad (1)$$

2.4.4. Presión de vapor Reid (PVR)

La presión de vapor Reid es una propiedad relacionada con la volatilidad, y es la presión que ejerce la porción vaporizada de un líquido en un recipiente. Específicamente es un término utilizado para referirse a la presión de vapor en las gasolinas. Esta medida se utiliza para controlar la pérdida de productos por vaporización y así evitar un peligro latente debido a que se crea una atmósfera explosiva por la liberación del gas.

2.4.5. Contenido de benceno

El benceno es un componente básico para la industria petroquímica, para producir estireno o xilenos y tolueno; pero debido a su toxicidad las leyes ambientales han limitado su contenido en las gasolinas. El contenido máximo de benceno se encuentra en el intervalo de 2-3% volumen, y seguramente este valor será reducido en un futuro próximo (Castillo, 2010).

Por tal motivo, las refinerías tienen que reducir el contenido de benceno presente en la gasolina ya sea produciendo menos benceno, separando el benceno de los componentes de la gasolina o hidrogenando el benceno en ciclohexano.

2.5. ALIMENTACIÓN

La carga que se utiliza para el proceso de reformación catalítica tiene diversas propiedades, de las cuales existen algunas donde pueden variar en ciertos valores

pero que se encuentran dentro de un determinado intervalo. Una propiedad de la nafta de alimentación como lo es la gravedad específica depende del intervalo de destilación de la alimentación. A un mismo intervalo de destilación, una alimentación parafínica tendrá una gravedad específica más baja que una alimentación nafténica.

El punto de ebullición está relacionado con las especificaciones de volatilidad requeridas en la gasolina. El punto inicial de ebullición (IBP, por sus siglas en inglés), se registra cuando la primera gota de líquido es observada y el punto final de ebullición (EBP, por sus siglas en inglés) es la temperatura máxima registrada durante la prueba. El punto final debe ser limitado debido a la dificultad de combustión de los componentes pesados y al ensuciamiento de la cámara de combustión.

Existen diversos tipos de naftas, cada una de ellas contiene diferentes cantidades de hidrocarburos, por ello se le denomina nafta rica para describir a una alimentación con mayor contenido de naftenos; y nafta pobre, a una con mayor contenido de parafinas. Cualquier nafta que se alimenta a la unidad reformadora está compuesta por Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas. Normalmente en la carga se presenta mayor cantidad de Parafinas, seguido de las Isoparafinas, Naftenos y por último los Aromáticos.

2.6. REFORMADO

Como resultado de las reacciones que ocurren durante el proceso, el reformado se compone principalmente de parafinas ramificadas, pero especialmente de compuestos aromáticos. Las parafinas de la alimentación se reforman a isoparafinas y se ciclizan para generar los naftenos. Posteriormente, los naftenos

son deshidrogenados hacia compuestos aromáticos. Mientras que los aromáticos de la alimentación básicamente se mantienen sin cambio.

Para la nafta reformada se espera una composición contraria a la nafta que se alimenta, con mayor cantidad de hidrocarburos aromáticos, ya que estos incrementan el número de octano. En el reformado se esperan varias características como son:

- Alto contenido de aromáticos.
- Bajo contenido de parafinas.
- Bajo contenido de productos ligeros.
- Bajo contenido de naftenos.
- Mayor proporción de isoparafinas que parafinas.

Para tener una idea de la importancia que tiene la reformación catalítica de nafta, se realizó una comparación, que se muestra en la Tabla 1, entre las propiedades de la nafta alimentada y la del reformado, en donde se observa, que existen incrementos en las propiedades.

Tabla 1. Diferencias entre algunas propiedades de la nafta alimentada y reformada (Hernández, 2005).

Propiedades		
	Carga	Reformado
Origen	Nafta Atmosférica	Reformación Catalítica
Intervalo de ebullición	50 a 180 °C	50 a 200 °C
Gravedad específica	0.73	0.78
Número de Octano (RON)	50	98

2.7. REACCIONES

Durante la reformación catalítica, la estructura de las moléculas de hidrocarburos se transforman hacia estructuras isoméricas y aromáticas principalmente, que poseen mayor octanaje.

Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:

- Deshidrociclización de parafinas hacia aromáticos.
- Isomerización de alquilciclopentanos hacia alquilciclohexanos.
- Deshidrogenación de alquilciclohexanos hacia compuestos aromáticos.
- Isomerización de parafinas lineales hacia isoparafinas.
- Hidrocraqueo de naftenos y parafinas.
- Hidrodesalquilación de compuestos aromáticos.
- Formación de coque.

Las reacciones más importantes en reformación son las de deshidrogenación, hidrogenación y deshidrociclización.

2.8. CATALIZADORES

Un catalizador tiene como función el incrementar la rapidez con la que una reacción o grupo de reacciones se acercan al equilibrio. El catalizador de reformación es de tipo bifuncional, es decir tiene dos tipos de funciones catalíticas:

- Función ácida: Participa en las reacciones de isomerización y desintegración.
- Función metálica: Participa en las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación.

Típicamente un catalizador de reformación moderno está compuesto de:

- Soporte.
- Fase Metálica.
- Promotor de Acidez.

Los catalizadores utilizados poseen una función metálica constituida por Platino (Pt) modificado por el agregado de un segundo metal (renio, estaño, iridio, germanio, entre otros.) y una función ácida constituida por el soporte clorado (alúmina). El primer catalizador bifuncional utilizado fue Pt/Al₂O₃ introducido por la Universal Oil Product, la primera patente concerniente a los catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃ apareció en 1968. La formulación catalítica basada en Pt-Re/Al₂O₃ es la más utilizada en el proceso semi-regenerativo. El Pt-Re desplazó al Pt como componente metálico del catalizador por su mayor estabilidad, lo que permite periodos de tiempo más largos entre regeneraciones y hace posible operar con mayor severidad (menor presión de hidrógeno y mayor temperatura). La función metálica Pt-Re posee alta capacidad hidrogenante de los hidrocarburos, es decir, rompe el enlace C-C final, lo cual conduce a la producción de metano. Para solucionar este inconveniente es necesario la sulfuración del catalizador. La interacción del Re con el Pt es muy fácil de generar en catalizadores desactivados y operados a alta severidad. A esto se debe el empleo generalizado de este tipo de catalizadores en el proceso semi-regenerativo. El problema de la necesidad de sulfurizar limita su uso en los procesos de regeneración continua.

Además del Re se han estudiado otros elementos promotores de las funciones del catalizador (Ge, Sn, Ir, entre otros), pero fundamentalmente siempre la función metálica es ocupada por el Pt y la ácida por el soporte de Al_2O_3 clorada. En los últimos años se ha tratado de mejorar las ventajas del Pt-Re/ Al_2O_3 mediante la adición de uno o de varios componentes, que reduzcan su capacidad hidrogenante. También se trata de modificar la acidez del soporte para reducir su capacidad craqueante y hoy en día también se busca aumentar la relación isómeros/aromáticos para cumplir con las regulaciones ambientales en cuanto a la disminución de aromáticos en la nafta reformada. Un posible aditivo a Pt-Re puede ser Ge o Sn. Hay más de 500 unidades comerciales semi-regenerativas operando en el mundo, que usan Pt-Re/ Al_2O_3 sulfurado como catalizador y más de un centenar de unidades con regeneración continua del catalizador que utilizan Pt-Sn/ Al_2O_3 . Este último, tiene menor rendimiento que el Pt-Re pero no necesita ser sulfurado después de la regeneración, por ello se prefiere usar en el proceso continuo.

2.9. TIPOS DE PROCESOS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA

En la actualidad surgen nuevas exigencias de los mercados, como la demanda de gasolinas de mayor octanaje que cumplan con los estándares de calidad en cuanto a salud y el medio ambiente, por lo que se requiere una reconfiguración total en la refinería así como de los productos para lograr las especificaciones requeridas.

Las primeras unidades de reformado catalítico de lecho fijo a nivel industrial que fueron construidas para producir gasolina de alto octanaje y alto contenido de aromáticos, fueron conocidas con el nombre de Unidades de Hidroformación.

Los procesos de reformación catalítica comúnmente se clasifican de acuerdo a la frecuencia y modo de regeneración del catalizador:

1. Semi-regenerativo.
2. Regeneración cíclica.
3. Regeneración continua.

Tabla 2. Distribución mundial de la reformación de nafta por capacidad y tipo de proceso. (Gyngazova, et al., 2011).

Región	Numero de refinerías	Capacidad de reformación de crudo (%)	Capacidad de reformación por tipo de proceso (%)		
			SR	CCR	Otros
Norteamérica	159	20.5	46.4	26.8	26.8
Europa (zona Este)	104	14.6	54.0	31.5	14.5
Europa (zona Oeste)	93	14.9	86.4	11.0	2.6
Asia (zona Pacífico)	161	9.3	42.4	44.8	12.8
Medio Oriente	45	10.2	63.0	23.1	13.9
Sudamérica	67	6.5	80.4	9.3	10.3
África	46	14.8	81.9	0.0	18.1
Total	675	13.8	56.8	26.9	16.3

SR: semi-regenerativo; CCR: regeneración continua.

2.9.1. Semi-regenerativo

Un proceso de reformación catalítica semi-regenerativo usualmente tiene tres o cuatro reactores en serie con un sistema de lecho fijo catalítico y opera continuamente desde seis meses hasta un año (duración del ciclo). Durante este periodo, la actividad del catalizador disminuye debido al depósito de coque, provocando una disminución en la producción de aromáticos y en la pureza de hidrógeno. Para minimizar la velocidad de desactivación del catalizador, las unidades semi-regenerativas operan a altas presiones (200 a 300 psig). Para compensar la disminución de actividad del catalizador y mantener la conversión más o menos constante, las temperaturas del reactor se incrementan continuamente. Cuando las temperaturas del reactor en el fin del ciclo se alcanzan, la unidad se para y el catalizador se regenera en el lugar.

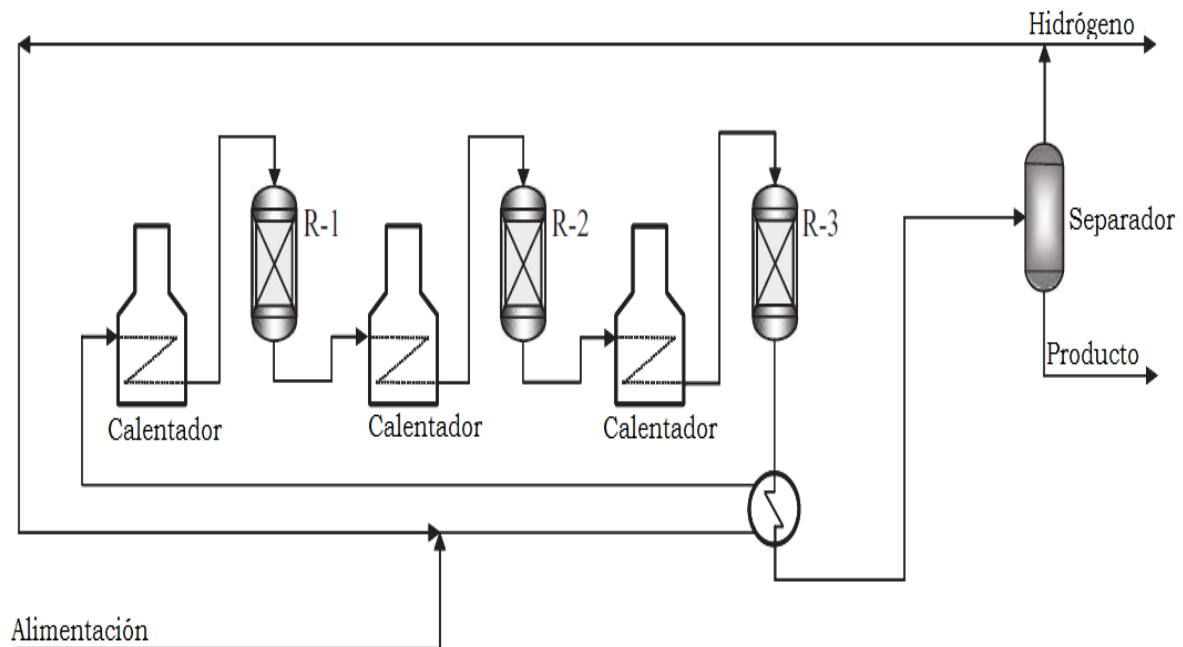


Figura 8. Sección de reacción de la reformación catalítica semi-regenerativo (Ancheyta, 2011).

2.9.2. Regeneración Cíclica

El proceso de regeneración cíclica tiene un reactor de balance adicional, que se utiliza cuando el lecho fijo catalítico de cualquiera de los reactores habituales necesita regeneración. El reactor con el catalizador regenerado se convierte en el reactor de recambio. De esta forma, el proceso de reformación mantiene la operación continua. Operando a presión más baja (- 200 psig) permite al proceso de regeneración cíclica lograr un mayor rendimiento de reformado y de producción de hidrógeno. En comparación con el tipo semi-regenerativo, en el proceso de regeneración cíclica la actividad global del catalizador varía mucho menos con el tiempo, por lo que la conversión y la pureza del hidrógeno se mantienen más o menos constantes durante toda la operación.

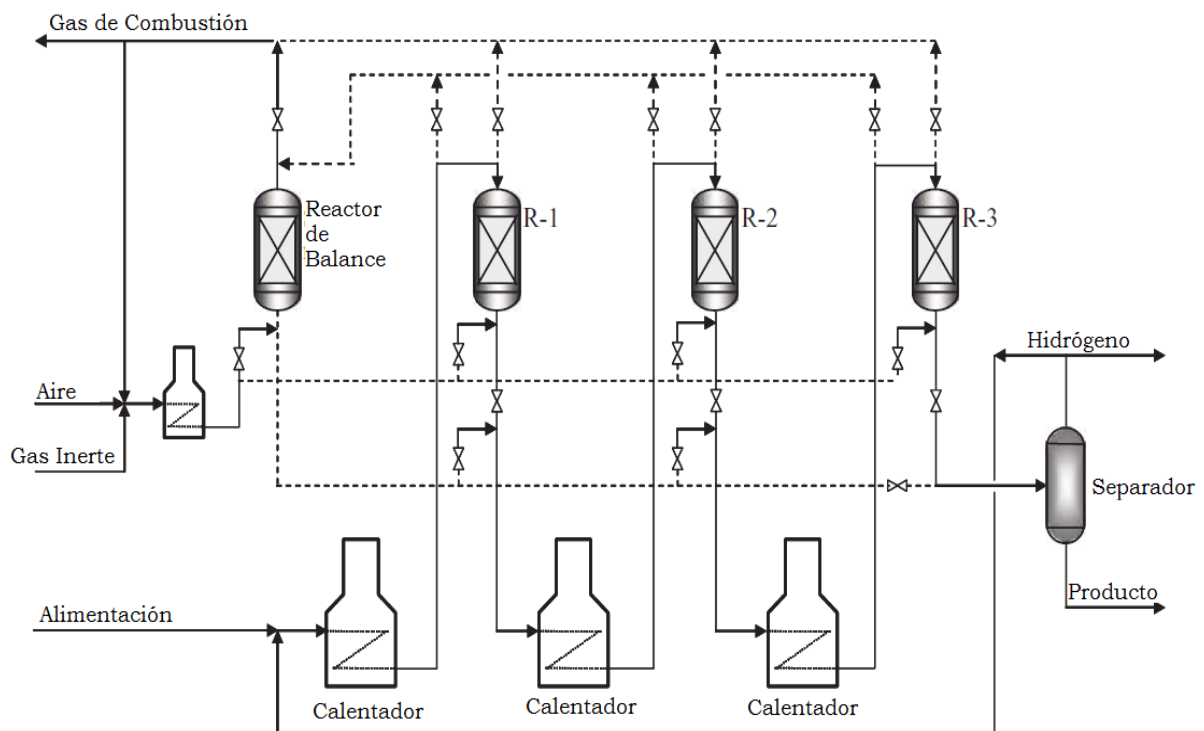


Figura 9. Sección de reacción de la reformación catalítica por regeneración cíclica (Ancheyta, 2011).

2.9.3. Regeneración Continua

Las deficiencias en la reformación por regeneración cíclica se resuelve por una presión baja (50 psig.) en el proceso de regeneración continua, que se caracteriza por alta actividad del catalizador con requisitos reducidos del catalizador, produciendo reformado más uniforme de mayor contenido de aromáticos y alta pureza de hidrógeno. Este tipo de proceso se utiliza en el diseño de reactores de lecho móvil, en donde los reactores están apilados. El lecho catalítico se mueve por gravedad desde la parte superior a la parte inferior de los reactores apilados. El catalizador usado se retira del último reactor y se envía a la parte superior del regenerador para quemar el coque. El transporte del catalizador entre los reactores y el regenerador se realiza por el método de elevación con gas. Durante la operación normal, pequeñas cantidades de catalizador se retiran continuamente. Los catalizadores frescos o regenerados se añaden en la parte superior del primer reactor para mantener un inventario constante de catalizador.

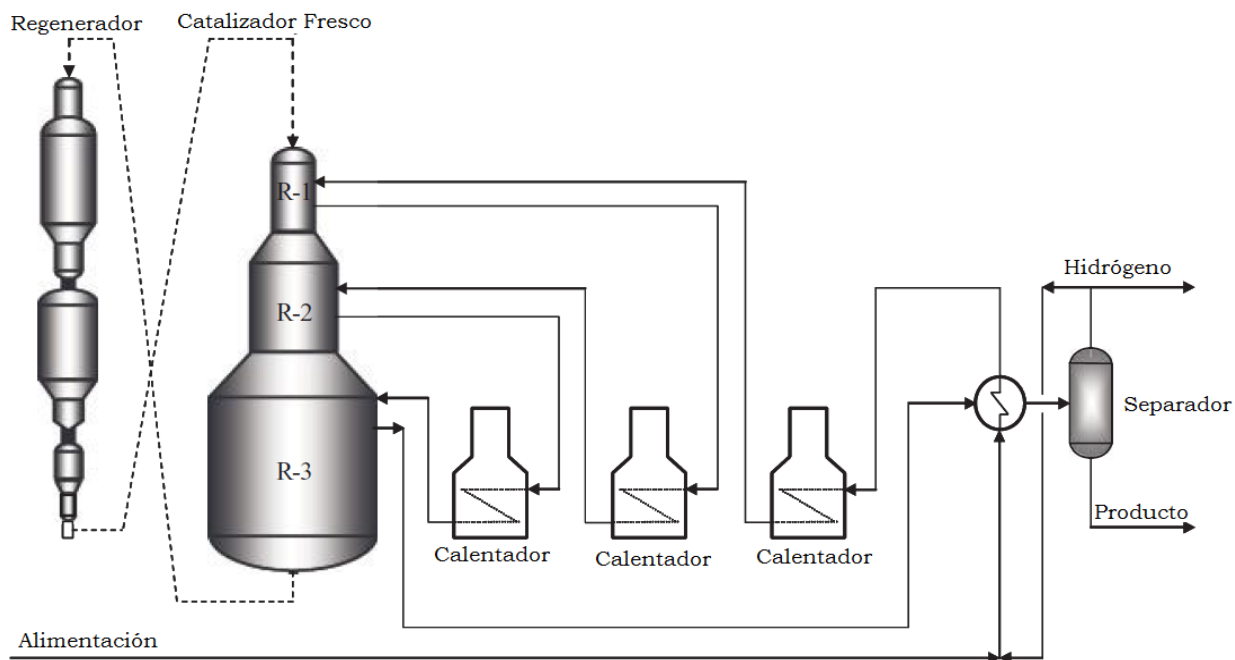


Figura 10. Sección de reacción de la reformación catalítica por regeneración continua (Ancheyta, 2011).

2.10. VARIABLES DEL PROCESO

En el proceso de reformación catalítica existen cuatro variables principales que influyen en el rendimiento de la unidad: presión del reactor, temperatura del reactor, velocidad espacial y relación molar hidrógeno/hidrocarburo.

2.10.1. Temperatura del reactor

La temperatura de los lechos del catalizador en el reactor de reformación es el principal parámetro de control que las refinerías utilizan para cumplir con los requerimientos de calidad del producto. Los catalizadores de reformación son capaces de operar en un amplio intervalo de temperatura con pocos efectos adversos en el rendimiento y estabilidad del catalizador, sin embargo, a temperaturas elevadas de 560°C pueden causar reacciones que disminuirán los rendimientos y reformado e incrementarán la velocidad de depósito de carbón.

La temperatura del reactor puede definirse de dos formas, bien sea temperatura promedio de entrada por peso (WAIT) o temperatura promedio de lecho por peso (WABT).

$$WAIT = \sum W_{lc} T_{el} \quad (2)$$

$$WABT = \sum W_{lc} T_{pl} \quad (3)$$

2.10.2. Espacio Velocidad

Es la medida de la cantidad de nafta que se procesa en una cantidad determinada de catalizador durante un periodo de tiempo. Esta variable tiene un efecto importante en la calidad del producto. Mientras más alta sea el espacio velocidad, el tiempo de residencia es menor y por ende la calidad del producto disminuye. El incremento a la temperatura del reactor compensará el efecto. Cuando se utiliza densidad del catalizador y volumen, la velocidad se representa como LHSV. Cuando se utiliza densidad de catalizador y peso, el espacio velocidad se representa como WHSV.

2.10.3. Presión del reactor

Debido a su efecto sobre las velocidades de reacción, la presión parcial del hidrógeno es la variable básica, pero por facilidad de uso, la presión total del reactor puede utilizarse, no siendo necesaria la pureza del hidrógeno.

Generalmente se utiliza la presión de entrada al último reactor como la presión promedio del catalizador ya que por lo regular el último reactor contiene el 50% del catalizador.

Al disminuir la presión del reactor, aumentará la conversión a aromáticos, disminuye la conversión de hidrocraqueo, sin embargo, se promueve la desactivación del catalizador lo que aumentará la velocidad de coquificación.

2.10.4. Relación de hidrógeno/hidrocarburo

Esta relación se puede definir como los moles de hidrógeno de recirculación por cada mol de nafta que entra a la unidad. El hidrógeno es necesario en la operación de las plantas para controlar la formación de carbón en el catalizador.

Un incremento en la relación hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC) afecta la producción de aromáticos, incrementa el hidrocraqueo y reduce la velocidad de desactivación del catalizador. Esta relación está definida como sigue:

$$\left(\frac{H_2}{HC}\right) = \frac{\text{moles de hidrógeno de recirculación}}{\text{mol de carga de nafta a la unidad}} \quad (4)$$

3. MODELO CINÉTICO

3.1. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de modelos cinéticos para las reacciones de reformado catalítico, uno de los enfoques que proporciona buenos resultados constituye la metodología de agrupamientos, mediante el uso de pseudocomponentes.

Debido a la naturaleza compleja de la alimentación y de los productos que se obtienen, el número de componentes que forman parte de las reacciones que ocurren durante el reformado catalítico es extenso (los análisis por cromatografía, reportan hasta 250 compuestos presentes en las naftas), lo cual hace que proponer un modelo cinético que involucre a todas las especies y tome en cuenta a todas las reacciones, sea un trabajo difícil.

El gran número de componentes químicos se pueden reducir a un conjunto manejable, más pequeño de grupos cinéticos, cada uno compuesto por especies químicas que tienen características de reacción similares.

Si los grupos describen correctamente el sistema reformado, los parámetros de velocidad de reacción serán independientes de la composición de la materia prima y no requerirá de factores adicionales de ajuste y correlación para predicciones exactas.

3.2. QUÍMICA DE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA

Se producen un gran número de reacciones en el reformado catalítico, como la deshidrogenación y deshidroisomerización de naftenos a aromáticos, la deshidrogenación de parafinas a olefinas, deshidrociclización de parafinas y olefinas a aromáticos, isomerización o hidroisomerización en isoparafinas, isomerización de alquilciclopentanos y aromáticos sustituidos, e hidrocraqueo de parafinas y naftenos en hidrocarburos pequeños.

Con mayor frecuencia, las reacciones que ocurren durante el reformado catalítico se clasifican en los siguientes cuatro tipos.

3.2.1. Deshidrogenación de naftenos.

Los naftenos están presentes en las alimentaciones de la reformación en forma de ciclohexanos y ciclopentanos. Los ciclohexanos se deshidrogenan para dar compuestos aromáticos, mientras los ciclopentanos primero se hidroisomerizan para producir ciclohexano, que aún más se deshidrogenan en aromáticos. La deshidrogenación de los naftenos en aromáticos es, probablemente, la reacción más importante en la reformación catalítica. Es altamente endotérmica, cuenta con las más altas velocidades de reacción y produce hidrógeno.

3.2.2. Isomerización de n-parafinas.

Las parafinas se isomerizan para formar moléculas de cadena ramificada (isoparafinas). Las reacciones de isomerización son tan rápidas que las concentraciones reales están cerca del equilibrio. La isomerización de n-parafinas es una reacción relativamente rápida con pequeños efectos de la temperatura. Altas relaciones de H_2 / hidrocarburo reducen la presión parcial de hidrocarburo y por lo tanto favorecen la formación de isómeros. La isomerización de n-parafinas no consume o produce hidrógeno.

3.2.3. Deshidrogenación y aromatización de parafinas.

Las parafinas se someten a deshidrociclización para producir naftenos. La reacción de deshidrociclización implica pasos de deshidrogenación y de aromatización, y produce hidrógeno.

3.2.4. Hidrocraqueo de n-parafinas.

Las parafinas son hidrocraqueadas para formar moléculas más pequeñas. Esta reacción es la única que consume hidrógeno y es exotérmica. Dado que es relativamente lenta, la mayor parte del hidrocraqueo se produce en la parte final del sistema de reacción.

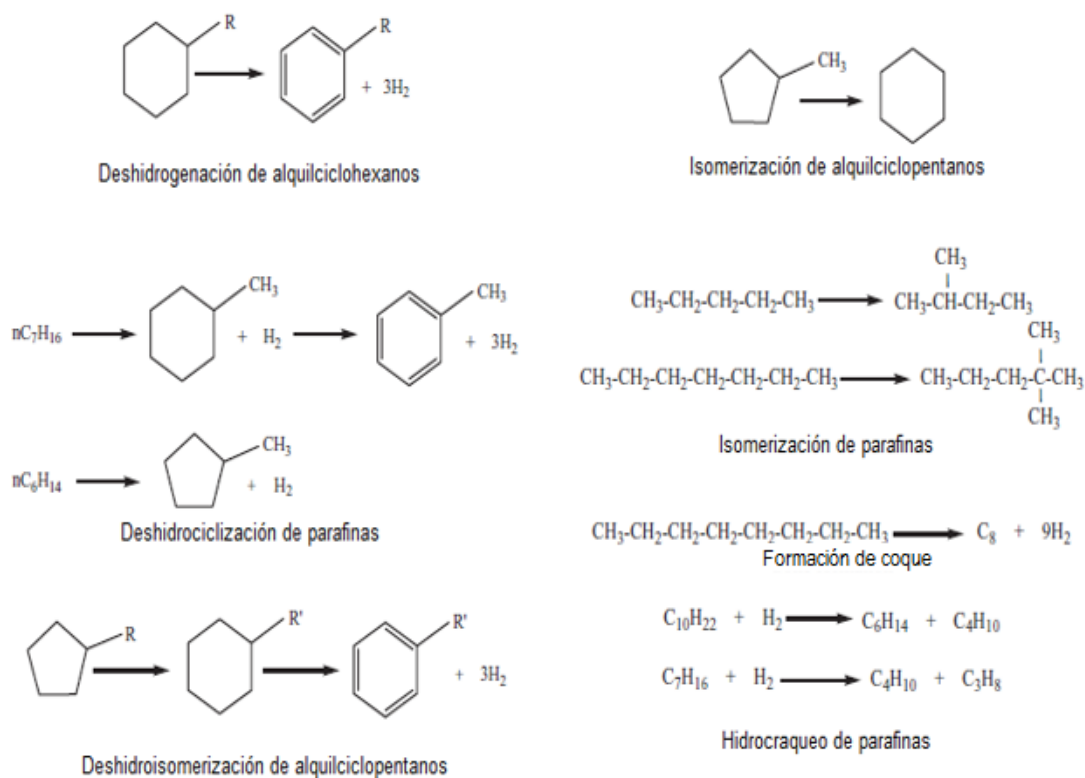


Fig. 11. Reacciones que se llevan a cabo en el proceso de reformación catalítica (Ancheyta, 2011).

3.3. TERMODINÁMICA

Las reacciones de deshidrogenación son la fuente principal de producto reformado y se considera que son las reacciones más importantes en el proceso de reformación catalítica. Estas son reacciones muy endotérmicas y requieren de una gran cantidad de calor para mantener las reacciones en marcha. Las reacciones de deshidrogenación son reversibles y el equilibrio es establecido en función de la temperatura y presión.

Las reacciones más rápidas (deshidrogenación de naftenos) alcanzan el equilibrio termodinámico, mientras que las otras son controladas por su cinética. El aumento en la temperatura de reacción y la reducción de la presión tienen un efecto positivo en la velocidad de reacción y la viabilidad termodinámica para la deshidrogenación de naftenos.

Otros detalles importantes de la termodinámica de las reacciones de reformación son los siguientes:

- La deshidrogenación de naftenos y parafinas es rápida y las concentraciones de equilibrio se establecen en las porciones del lecho catalítico.
- Las olefinas son fácilmente hidrogenadas y en el equilibrio sólo pueden existir pequeñas concentraciones.
- La isomerización de parafinas es una reacción suficientemente rápida y termodinámicamente controlada, lo que significa que las concentraciones reales son cercanas a las del equilibrio.
- La deshidrociclización de parafinas es una reacción mucho más lenta y controlada cinéticamente.
- Las velocidades de reacción del hidrocraqueo aumentan con la presión y reducen el rendimiento de reformado.

- La coquización es muy lenta, pero incrementa rápidamente a bajas presiones de hidrógeno y altas temperaturas.

De acuerdo con lo anterior, es altamente recomendable que las condiciones de operación de los reactores se correspondan con altas temperaturas y bajas presiones, sin embargo, bajo estas condiciones, la desactivación del catalizador también se ve favorecida.

Tabla 3. Comparación termodinámica de las principales reacciones de reformación (Ancheyta, 2011).

Tipo de reacción	Velocidad de reacción	Calor de reacción	Equilibrio termodinámico
Deshidrogenación de naftenos	Muy rápida	Muy endotérmica	Alcanzado
Isomerización de naftenos	Rápida	Levemente exotérmica	Alcanzado
Isomerización de parafinas	Rápida	Levemente exotérmica	Alcanzado
Deshidrociclización de parafinas	Lenta	Muy endotérmica	No alcanzado
Deshidrogenación de parafinas	Muy rápida	Endotérmica	No alcanzado
Hidrocraqueo	Muy rápida	Exotérmica	No alcanzado

3.4. MODELOS CINÉTICOS

Varios modelos cinéticos para reacciones de reformación catalítica que han sido reportados en literatura fueron objeto de diversos análisis. Los primeros intentos de modelo para las reacciones cinéticas de reformación catalítica fueron reportados hace más de 50 años.

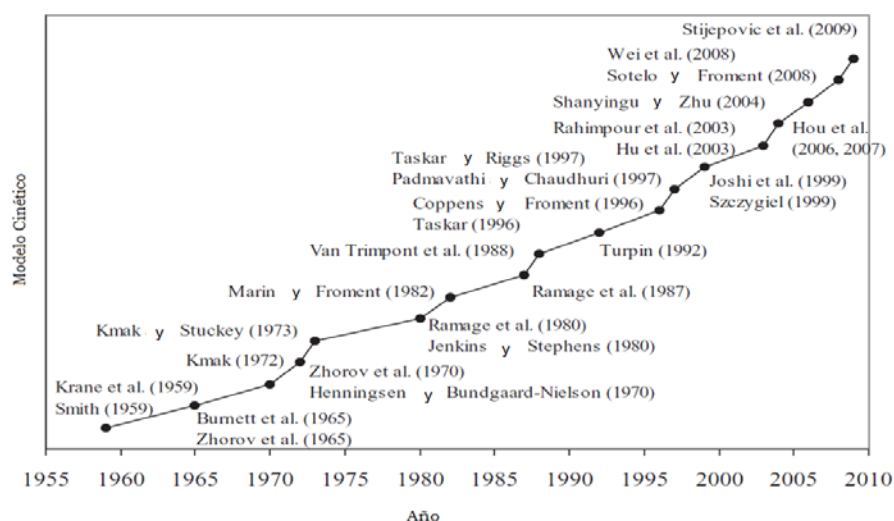


Figura 12. Evolución de los modelos cinéticos para la reformación catalítica (Rodríguez y Ancheyta, 2011).

3.4.1. Modelo de Smith

El modelo cinético más antiguo, propuesto por Smith (1959), divide la nafta alimentada en tres tipos de hidrocarburos; parafinas, naftenos y aromáticos. Cada una de estas tres clases de hidrocarburos está representada por un simple compuesto que tiene las propiedades promedio de esa clase. No se hace distinción en base al número de átomos de carbono dentro de cada clase. Un análisis cinético

es desarrollado cuando describe la operación de reformación con una precisión satisfactoria. El hidrógeno y los hidrocarburos ligeros (etano, propano y butano) también se toman en cuenta en el modelo. Por lo tanto este modelo implica cinco pseudocomponentes: parafinas, naftenos, aromáticos, hidrocarburos ligeros e hidrógeno.

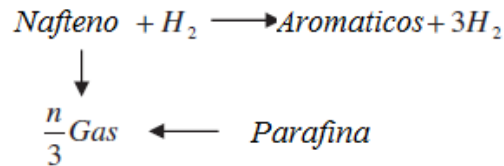


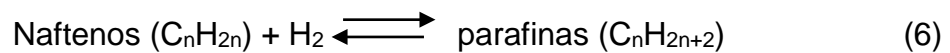
Figura 13. Modelo cinético propuesto por Smith (1959).

Para simplificar este sistema de reformación catalítica, fueron consideradas las siguientes cuatro reacciones:

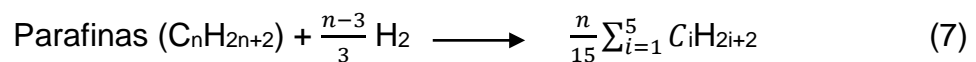
Deshidrogenación de naftenos a aromáticos



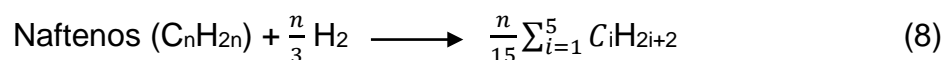
Hidrogenación de naftenos a parafinas



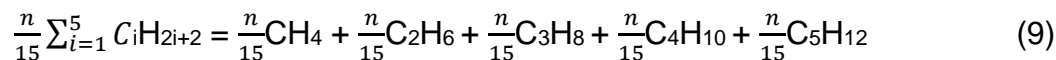
Hidro craqueo de parafinas a hidrocarburos ligeros



Hidro craqueo de naftenos a hidrocarburos ligeros



donde, $\frac{n}{15} \sum_{i=1}^5 C_i H_{2i+2}$ representa a los hidrocarburos ligeros y se expresa por la siguiente ecuación:



3.4.2. Modelo de Krane

Krane et al. (1959) propuso otro trabajo más extenso para modelar las reacciones de reformación catalítica de nafta, que consistía en una red de reacciones de 20 pseudocomponentes con hidrocarburos en un intervalo de 6 a 10 átomos de carbono, así como la diferencia entre parafinas, naftenos y aromáticos, que se someten a 53 etapas de reacción. La red de reacciones propuesta por Krane et al. (1959) se puede resumir de la siguiente manera:

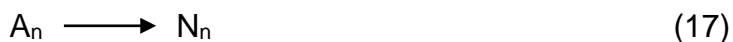
Parafinas



Naftenos



Aromáticos



Todas las reacciones están representadas por ecuaciones de velocidad de primer orden con respecto a la concentración del hidrocarburo. Las constantes de velocidad de reacción fueron derivadas de experimentos con nafta.

3.4.3. Modelo de Henningsen y Bundgaard-Nielsen

Henningsen y Bundgaard-Nielsen (1970) proponen un tratamiento diferente para los naftenos C_5 y C_6 y expresan las constantes de velocidad de reacción en forma de la ecuación de Arrhenius para tener en cuenta la influencia de la temperatura. La desactivación del catalizador fue también incluida en el modelo. Los valores para el calor de reacción y las energías de activación también se proporcionaron.

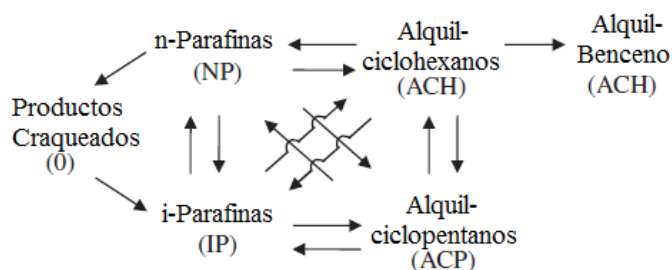


Figura 14. Modelo propuesto por Henningsen y Bundgaard-Nielsen (1970).

3.4.4. Modelo de Ancheyta

El modelo de Krane se mejoró por Ancheyta (1994, 2000, 2001, 2002) para tener en cuenta los efectos de temperatura y presión en las constantes de velocidad también mediante la ecuación de Arrhenius; para extender la composición de nafta a hidrocarburos parafínicos, naftenícos y aromáticos con 11 átomos de carbono, la inclusión de las reacciones de isomerización de parafinas y la formación más precisa de benceno mediante la adición de la isomerización de metilciclopentano a ciclohexano. El modelo modificado incluye 71 reacciones. Los valores de los parámetros cinéticos se estimaron utilizando información experimental obtenida en un reactor a escala de lecho fijo.

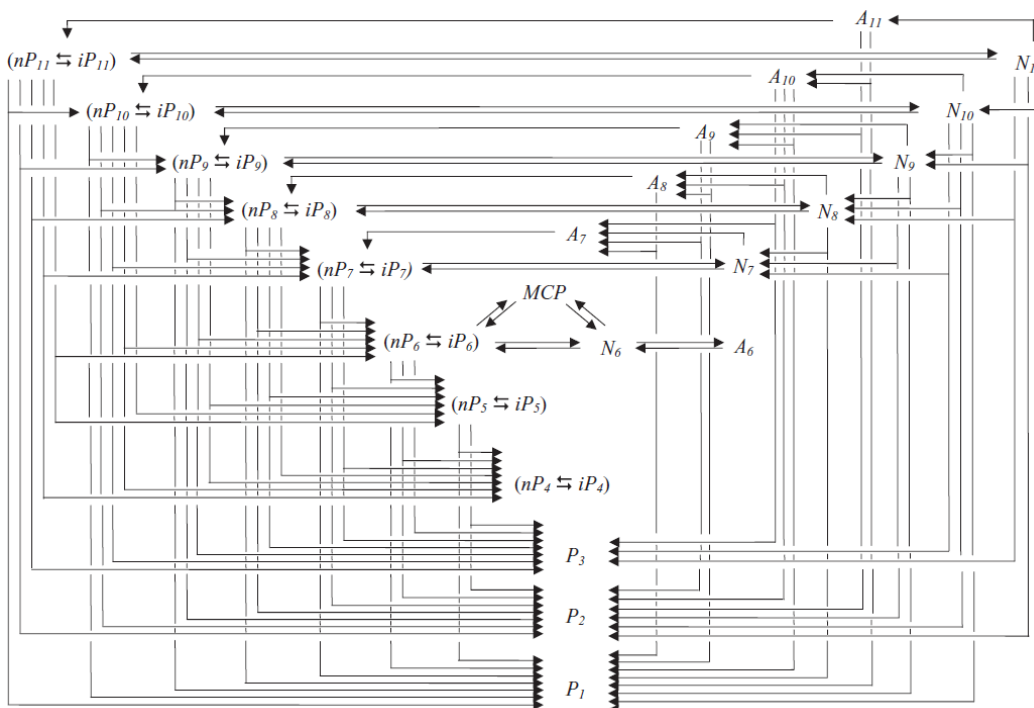


Figura 15. Modelo cinético propuesto por Ancheyta (2002).

3.4.5. Modelo de Hu y Hou

Hou (2006,2007) subdividió el grupo de aromáticos con 8 carbonos del modelo de Hu (2003) en sus cuatro isómeros: PX (para-xileno), MX (meta-xileno), OX (orto-xileno), y EB (etilbenceno). El modelo Hu utiliza 17 pseudocomponentes con 17 reacciones en su simulación para la reformación catalítica.

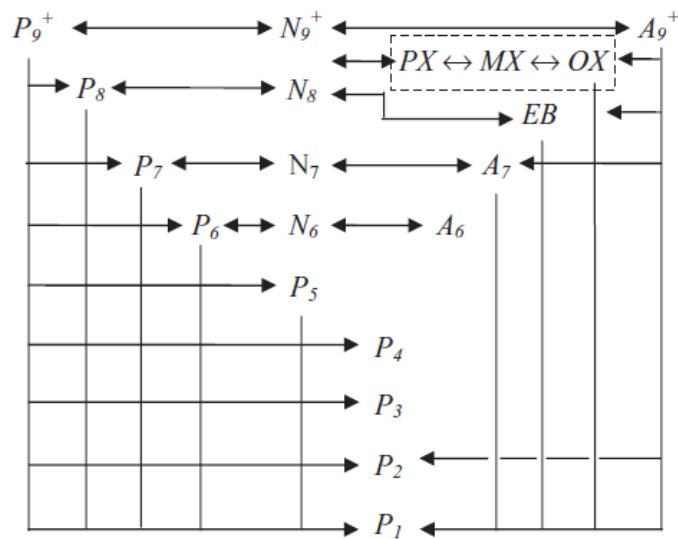


Figura 16. Modelo propuesto por Hou (2007).

3.4.6. Modelo de Wei

Wei (2008) desarrolló un enfoque para el modelado de las cinéticas de reacción de reformación catalítica introduciendo un número de pseudocomponentes representativos. De esta manera, la complejidad de la alimentación se redujo y se generó por computadora una red de reacciones de esta alimentación.

4. DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO Y DEL REACTOR.

4.1. DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO.

El modelo cinético que se toma como base para desarrollar el presente trabajo fue el elaborado por Ancheyta (2002). Dicho modelo toma en cuenta 33 pseudocomponentes así como 41 isómeros de las parafinas utilizadas. El desarrollo del modelo cinético permite simular la operación de una planta de reformación catalítica de naftas. El modelo cinético de Ancheyta (2002) se presenta detalladamente por Rodríguez y Ancheyta (2011), donde la isomerización de parafinas se considera una reacción rápida que llega al equilibrio, por ello se calculan las composiciones de las parafinas en el equilibrio, las ecuaciones para llegar a dichas composiciones son las realizadas en el trabajo antes mencionado.

En este trabajo no se toman en cuenta a las Olefinas, ya que en pocas ocasiones están presentes en la nafta de alimentación; tampoco las reacciones de hidrocrqueo de naftenos y aromáticos, las reacciones de hidroisomerización de aromáticos y las reacciones de hidrogenación debido a que no son comunes y no se tienen los datos termodinámicos para realizar el análisis. Los compuestos y reacciones antes citados se presentan en el proceso pero la variación en las composiciones de la nafta reformada no son considerables.

En este sentido, el análisis se hace con respecto a Parafinas, Naftenos y Aromáticos. Los pseudocomponentes utilizados están en el intervalo de 1 a 11 átomos de carbono para las parafinas y de 6 a 10 átomos de carbono para naftenos y aromáticos. Las reacciones que se toman en cuenta son las siguientes:

- Deshidrociclización de parafinas
- Deshidrogenación de naftenos
- Hidrocraqueo de parafinas
- Isomerización de parafinas
- Isomerización de naftenos

4.1.1. Cálculo de las composiciones en la isomerización de parafinas.

Las reacciones de isomerización de n-parafinas a i-parafinas son altamente deseables en el proceso de reformación catalítica, ya que la producción de i-parafinas contribuye al incremento en el número de octano en el reformado. La isomerización es una reacción rápida catalizada por sitios ácidos y alcanza el equilibrio a las condiciones de la reformación catalítica. Por lo tanto, la distribución de la parafinas puede ser estimada por el cálculo de las composiciones en el equilibrio (Rodríguez y Ancheyta, 2011). La constante de equilibrio (K_i) es:

$$K_i = \frac{y_{iP_i}}{1-y_{iP_i}} \quad (18)$$

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio está dado por:

$$\ln(K_i) = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (19)$$

donde ΔG^0 es la energía de Gibbs estándar de reacción. ΔG^0 puede determinarse con:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (20)$$

Para calcular ΔG° se puede utilizar la siguiente ecuación de la capacidad calorífica dependiente de la temperatura:

$$C p_i^0 = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (21)$$

Las integrales se pueden evaluar de la siguiente forma:

$$\int_{T_0}^T \Delta C p^0 dT = \Delta A(\tau - 1)T_0 + \frac{\Delta B}{2}(\tau^2 - 1)T_0^2 + \frac{\Delta C}{3}(\tau^3 - 1)T_0^3 + \frac{\Delta D}{4}(\tau^4 - 1)T_0^4 \quad (22)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^0}{T} dT = \Delta A \ln(\tau) + \Delta B(\tau - 1)T_0 + \frac{\Delta C}{2}(\tau^2 - 1)T_0^2 + \frac{\Delta D}{3}(\tau^3 - 1)T_0^3 \quad (23)$$

donde:

$$\tau = \frac{T}{T_0} \quad (24)$$

Una vez que se han determinado todos los valores de la constante de equilibrio (K_i), la fórmula para calcular la composición (y_i) es la siguiente:

$$y_i = \frac{K_i}{1 + \sum_{i=1}^{n_{isomeros}} K_i} \quad (25)$$

Los datos termodinámicos para calcular las constantes de equilibrio se encuentran en el Anexo 1.

4.1.2. Efectos de la presión y temperatura sobre los coeficientes cinéticos.

Se utilizará una variación en la ecuación de Arrhenius para determinar los coeficientes cinéticos, a las condiciones de operación de los reactores en la planta, con valores de energía de activación para cada tipo de reacción, así como también, un factor que representa el efecto de la presión. La ecuación para el efecto combinado de la temperatura y la presión sobre los parámetros cinéticos se puede expresar de la siguiente manera:

$$k_i = k_i^0 \times \exp \left[\frac{E_{aj}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\alpha_k} \quad (26)$$

Los valores de las energías de activación (E_{aj}) para cada reacción j , y los factores que afectan la presión (α_k) están reportados en las Tablas 4 y 5, respectivamente. Se toma como base los valores de los coeficientes cinéticos (k_i^0) reportados por Krane, et al. (1959), estos valores están en un intervalo de 471 a 515°C y $P_0= 300$ psig., una relación de Hidrógeno/Hidrocarburo de 2 a 8 mol/mol y un espacio velocidad (WHSV) de 0.7 a 5.0 1/h, los cuales se encuentran en el Anexo 2.

Tabla 4. Energías de activación (Rodríguez y Ancheyta, 2011).

Reacción	E_{aj} , J/gmol
Parafinas	
$P_n \longrightarrow N_n$	188406.0
$P_n \longrightarrow P_{n-i} + P_i$	230274.0
Naftenos	
$N_n \longrightarrow A_n$	125604.0
$N_n \longrightarrow N_{n-i} + P_i$	230274.0
$N_n \longrightarrow P_n$	188406.0

$ACP_n \longrightarrow ACH_n$	167472.0
Aromáticos	
$A_n \longrightarrow A_{n-i} + P_i$	167472.0
$A_n \longrightarrow P_n$	188406.0
$A_n \longrightarrow N_n$	125604.0

n: número de átomos de carbono ($1 \leq i \leq 5$).

Para cualquier número de átomos de carbono se utiliza el mismo valor de la energía de activación (E_{aj}).

Tabla 5. Factores para el efecto de la presión para cada reacción de reformación (Rodríguez y Ancheyta, 2011).

Reacción	α_k
Isomerización	0.370
Deshidrociclización	-0.700
Hidrocraqueo	0.433
Hidrodealquilación	0.500
Deshidrogenación	0.000

4.1.3. Modelo cinético propuesto

Con base en lo anterior, se ajustó el modelo cinético a 29 pseudocomponentes más 40 isómeros de las parafinas de 5 a 10 carbonos. El esquema de reacción propuesto se muestra en la Fig. 17. Todas las reacciones dentro del proceso se asume que son de primer orden con respecto al hidrocarburo. Cada ecuación de velocidad de reacción está en función del coeficiente cinético (k_i) y de la concentración de cada

pseudocomponente (P_i , N_i , A_i). La velocidad de reacción de cada grupo está dada por las siguientes ecuaciones, que comprenden el modelo cinético, a saber:

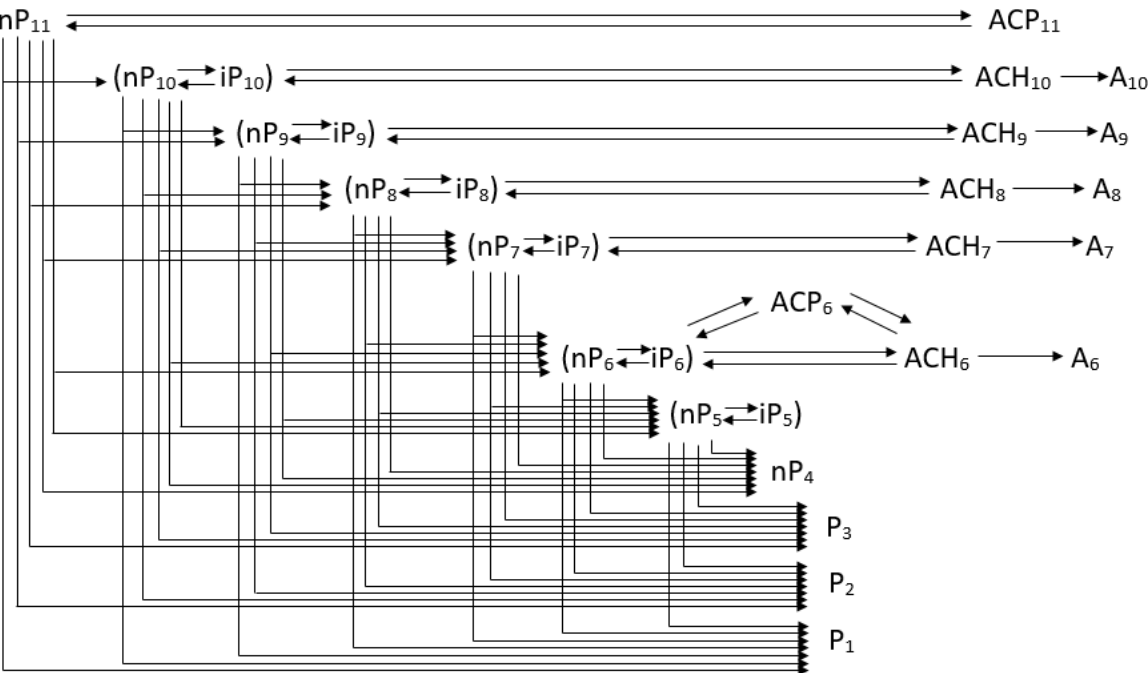


Figura 17. Modelo cinético propuesto.

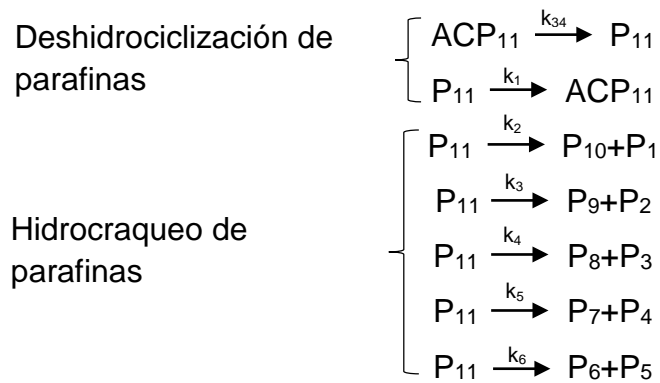
Los coeficientes cinéticos reportados por Krane, et al. (1959) al ser datos experimentales se hizo la suposición de que estos coeficientes podrían cambiar dependiendo de las condiciones de operación. Por tal motivo, se manipulan algunos de los coeficientes cinéticos, hasta llegar a los reportados en la Tabla 6, los cuales son utilizados para el cálculo de la velocidad de reacción. Rodríguez y Ancheyta (2011) toman como base $T_0 = 493 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_0 = 300 \text{ psig}$, debido a que estas condiciones de operación son las más utilizadas en la industria, por lo cual, también se tomarán los mismos valores de T_0 y P_0 .

Tabla 6. Coeficientes cinéticos (k_i°).

Reacción	k, 1/h		Reacción	k, 1/h	
P ₁₁ ----ACP ₁₁	0.00756	k ₁	P ₇ ----P ₅ +P ₂	0.00098	k ₂₅
P ₁₁ ----P ₁₀ +P ₁	0.00075	k ₂	P ₇ ----P ₄ +P ₃	0.00022	k ₂₆
P ₁₁ ----P ₉ +P ₂	0.00100	k ₃	P ₆ ----ACH ₆	0.00350	k ₂₇
P ₁₁ ----P ₈ +P ₃	0.00135	k ₄	P ₆ ----ACP ₆	0.00200	k ₂₈
P ₁₁ ----P ₇ +P ₄	0.00135	k ₅	P ₆ ----P ₅ +P ₁	0.00014	k ₂₉
P ₁₁ ----P ₆ +P ₅	0.00191	k ₆	P ₆ ----P ₄ +P ₂	0.00018	k ₃₀
P ₁₀ ----ACH ₁₀	0.00734	k ₇	P ₆ ----2P ₃	0.00027	k ₃₁
P ₁₀ ----P ₉ +P ₁	0.00049	k ₈	P ₅ ----P ₄ +P ₁	0.00012	k ₃₂
P ₁₀ ----P ₈ +P ₂	0.00063	k ₉	P ₅ ----P ₃ +P ₂	0.00015	k ₃₃
P ₁₀ ----P ₇ +P ₃	0.00109	k ₁₀	ACP ₁₁ ----P ₁₁	0.00500	k ₃₄
P ₁₀ ----P ₆ +P ₄	0.00890	k ₁₁	ACH ₁₀ ----P ₁₀	0.00540	k ₃₅
P ₁₀ ----2P ₅	0.00724	k ₁₂	ACH ₁₀ ----A ₁₀	0.24500	k ₃₆
P ₉ ----ACH ₉	0.00641	k ₁₃	ACH ₉ ----P ₉	0.00160	k ₃₇
P ₉ ----P ₈ +P ₁	0.00030	k ₁₄	ACH ₉ ----A ₉	0.24500	k ₃₈
P ₉ ----P ₇ +P ₂	0.00039	k ₁₅	ACH ₈ ----P ₈	0.00470	k ₃₉
P ₉ ----P ₆ +P ₃	0.00068	k ₁₆	ACH ₈ ----A ₈	0.21500	k ₄₀
P ₉ ----P ₅ +P ₄	0.00550	k ₁₇	ACH ₇ ----P ₇	0.00200	k ₄₁
P ₈ ----ACH ₈	0.00433	k ₁₈	ACH ₇ ----A ₇	0.09030	k ₄₂
P ₈ ----P ₇ +P ₁	0.00190	k ₁₉	ACH ₆ ----P ₆	0.01480	k ₄₃
P ₈ ----P ₆ +P ₂	0.00085	k ₂₀	ACH ₆ ----A ₆	0.08020	k ₄₄
P ₈ ----P ₅ +P ₃	0.00330	k ₂₁	ACH ₆ ----ACP ₆	0.00400	k ₄₅
P ₈ ----2P ₄	0.00350	k ₂₂	ACP ₆ ----P ₆	0.00080	k ₄₆
P ₇ ----ACH ₇	0.00280	k ₂₃	ACP ₆ ----ACH ₆	0.02380	k ₄₇
P ₇ ----P ₆ +P ₁	0.00140	k ₂₄			

Para explicar cómo se llega a las ecuaciones de velocidad de reacción para cada uno de los pseudocomponentes, se toma como ejemplo a P₁₁.

Se tiene 1 reacción de producción y 6 reacciones de consumo de P₁₁, que son las siguientes:



Todas las reacciones presentes en el modelo cinético se reportan en la Tabla 6, mientras que el coeficiente cinético se determina a través de la Ec. (26). Para elaborar la velocidad de reacción para cada pseudocomponente, se presenta la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_n}{d(1/SV)} = \sum k_i C_{np} - \sum k_i C_{nr} \quad (27)$$

La velocidad de reacción que se obtiene para P₁₁ se muestra en la Ec. (28). Por lo que, siguiendo esta lógica de análisis, las Ecs. (29)-(50) son las expresiones de velocidad para cada pseudocomponente considerado, a saber:

Parafinas

$$\frac{dP_{11}}{d(1/SV)} = k_{34}ACP_{11} - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)P_{11} \quad (28)$$

$$\frac{dP_{10}}{d(1/SV)} = k_2P_{11} + k_{35}ACH_{10} - (k_7 + k_8 + k_9 + k_{10} + k_{11} + k_{12})P_{10} \quad (29)$$

$$\frac{dP_9}{d(1/SV)} = k_3P_{11} + k_8ACH_9 - (k_{13} + k_{14} + k_{15} + k_{16} + k_{17})P_9 \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_8}{d(1/SV)} = & k_4P_{11} + k_9P_{10} + k_{14}P_9 + k_{39}ACH_8 - (k_{18} + k_{19} + k_{20} \\ & + k_{21} + k_{22})P_8 \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_7}{d(1/SV)} = & k_5P_{11} + k_{10}P_{10} + k_{15}P_9 + k_{19}P_8 + k_{41}ACH_7 - (k_{23} + k_{24} \\ & + k_{25} + k_{26})P_7 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_6}{d(1/SV)} = & k_6P_{11} + k_{11}P_{10} + k_{16}P_9 + k_{20}P_8 + k_{24}P_7 + k_{43}ACP_6 \\ & + k_{45}ACH_6 - (k_{27} + k_{28} + k_{29} + k_{30} + k_{31})P_6 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_5}{d(1/SV)} = & k_6P_{11} + 2k_{12}P_{10} + k_{17}P_9 + k_{21}P_8 + k_{25}P_7 + k_{29}P_6 \\ & - (k_{32} + k_{33})P_5 \end{aligned} \quad (34)$$

$$\frac{dP_4}{d(1/SV)} = k_5P_{11} + k_{11}P_{10} + k_{17}P_9 + 2k_{22}P_8 + k_{26}P_7 + k_{30}P_6 + k_{32}P_5 \quad (35)$$

$$\frac{dP_3}{d(1/SV)} = k_4P_{11} + k_{10}P_{10} + k_{16}P_9 + k_{21}P_8 + k_{26}P_7 + 2k_{31}P_6 + k_{33}P_5 \quad (36)$$

$$\frac{dP_2}{d(1/SV)} = k_3P_{11} + k_9P_{10} + k_{15}P_9 + k_{20}P_8 + k_{25}P_7 + k_{30}P_6 + k_{33}P_5 \quad (37)$$

$$\frac{dP_1}{d(1/SV)} = k_2P_{11} + k_8P_{10} + k_{14}P_9 + k_{19}P_8 + k_{24}P_7 + k_{29}P_6 + k_{32}P_5 \quad (38)$$

Alquilciclopentanos

$$\frac{dACP_{11}}{d(1/SV)} = k_1P_{11} - k_{34}ACP_{11} \quad (39)$$

$$\frac{dACP_6}{d(1/SV)} = k_{27}P_6 + k_{46}ACH_6 - (k_{43} + k_{44})ACP_6 \quad (40)$$

Alquilciclohexanos

$$\frac{dACH_{10}}{d(1/SV)} = k_7P_{10} - (k_{35} + k_{36})ACH_{10} \quad (41)$$

$$\frac{dACH_9}{d(1/SV)} = k_{13}P_9 - (k_{37} + k_{38})ACH_9 \quad (42)$$

$$\frac{dACH_8}{d(1/SV)} = k_{18}P_8 - (k_{39} + k_{40})ACH_8 \quad (43)$$

$$\frac{dACH_7}{d(1/SV)} = k_{23}P_7 - (k_{41} + k_{42})ACH_7 \quad (44)$$

$$\frac{dACH_6}{d(1/SV)} = k_{28}P_6 + k_{44}ACP_6 - (k_{45} + k_{46} + k_{47})ACH_6 \quad (45)$$

Aromáticos

$$\frac{dA_{10}}{d(1/SV)} = k_{36}ACH_{10} \quad (46)$$

$$\frac{dA_9}{d(1/SV)} = k_{38}ACH_9 \quad (47)$$

$$\frac{dA_8}{d(1/SV)} = k_{40}ACH_8 \quad (48)$$

$$\frac{dA_7}{d(1/SV)} = k_{42}ACH_7 \quad (49)$$

$$\frac{dA_6}{d(1/SV)} = k_{47}ACH_6 \quad (50)$$

4.2. DESARROLLO DEL MODELO DEL REACTOR.

Como ya se había comentado en los capítulos anteriores, se utilizarán los datos de la Planta Reformadora No. 3 de la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” de Salamanca, Guanajuato. La descripción del proceso se explica en el Capítulo 3, representado por la Fig. 2. El tipo de proceso que trabaja la planta reformadora es de regeneración continua, compuesta por 3 reactores pseudo-homogéneos, de lecho catalítico fluidizado (Down Flow), que operan adiabáticamente. Se realiza la modelación de un reactor tubular, puesto que es el de uso común industrial.

El catalizador usado es bimetálico Pt-Sn/Al₂O₃, es el más usado para los procesos de regeneración continua. Las especificaciones del catalizador se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Especificaciones del catalizador Pt-Sn/Al₂O₃.

Propiedad	Valor
Área específica superficial, m ² /g	221
Volumen del poro, cm ³ /g	0.36
Diámetro de la partícula, mm	1.60

La nafta de alimentación proviene del proceso de Hidrotratamiento. La caracterización y el análisis PONA de la nafta alimentada se muestran en las Tablas 8 y 9, respectivamente.

Tabla 8. Caracterización de la nafta de alimentación.

Característica	Valor
Flujo Másico, Kg/h	110,304.00
Flujo Volumétrico, m ³ /h	149.05
Flujo Molar, Kgmol/h	987.84
Peso molecular de la mezcla, Kg/Kgmol	111.66
Gravedad API, °API	56.04
Relación H ₂ /HC, gmol/gmol	3.48
Densidad del fluido, Kg/m ³	740.10
Viscosidad del fluido, Kg/m-h	0.13
RON	58.00

Tabla 9. Fracciones mol de la nafta alimentada (Refinería Ing. Antonio M. Amor, Salamanca, Guanajuato).

No. de C	n-Parafinas	i-Parafinas	ACP	ACH	Aromáticos	Total
1	-	-	-	-	-	0.0
2	-	-	-	-	-	0.0
3	-	-	-	-	-	0.0
4	-	-	-	-	-	0.0
5	0.00410	-	-	-	-	0.00410
6	0.05600	0.02400	0.00810	0.03400	0.00590	0.12800
7	0.09100	0.07400	-	0.07600	0.02300	0.26400
8	0.08100	0.08500	-	0.08400	0.05200	0.30200
9	0.05700	0.06800	-	0.03700	0.03400	0.19600
10	0.01800	0.06500	-	0.00890	0.01200	0.10390
11	0.00169	-	0.00031	-	-	0.00200
Total	0.30879	0.31600	0.00841	0.23990	0.12690	1

Las variables de cada reactor y las condiciones de operación del proceso de reformación catalítica se observan en la Tabla 10.

Tabla 10. Variables y condiciones de operación de cada reactor.

Variable	Reactor		
	1	2	3
Longitud, m	7.05	8.35	9.35
Diámetro, m	2.10	2.30	2.60
Masa catalizador, Kg _{cat.}	7362.75	17179.80	24542.50
Proporción de catalizador, %	15	35	50
WHSV, Kg/Kg _{cat.} -h	14.98	6.42	4.49
Temperatura entrada, K	793.15	793.15	793.15
Presión, Kg/cm ²	7.10	6.60	6.10
Densidad de lecho, Kg _{cat.} /m ³	301.52	495.20	494.39
ρ _b /ρ _g	1.0	2.0	3.0

4.2.1. Balance de Materia y Energía y Caída de Presión.

La Ec. (51) describe el cambio en la fracción mol del componente *i* respecto a la posición en el corte longitudinal del reactor.

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{M_i}{zWHSV} \frac{\rho_b}{\rho_g} r_i \quad (51)$$

Los valores de la relación de densidades ρ_b/ρ_g mostrados en la Tabla 10 son supuestos, debido a que se están manejando reactores pseudo-homogéneos. En principio, en sistemas homogéneos la densidad del lecho y la densidad del fluido se igualan, es decir, se trabaja en una sola fase; sin embargo, debido a que en los reactores no llega a ser totalmente homogéneo, se manipulan a diferentes valores.

Así mismo, la Ec. (52) describe el perfil de temperatura respecto a la posición en el corte longitudinal del reactor.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{S \sum_{i=1}^{NR} (r_i)(-\Delta H_R)\rho_b}{\sum_{i=1}^{NC} F_i C p_i} \quad (52)$$

La Ec. (53) describe la caída de presión respecto a la posición en el corte longitudinal del reactor.

$$-\frac{dP}{dz} = 1.75 \times 10^{-5} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{G^2}{\rho d_p g_c} + 1.5 \times 10^{-3} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{G\mu}{\rho d_p^2 g_c} \quad (53)$$

Las ecuaciones (51), (52) y (53) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que son integradas por cada lecho de los reactores. La ecuación de Ergun fue usada para predecir la caída de presión total de los reactores. Las ecuaciones arriba mencionadas se resuelven simultáneamente por cada reactor utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Las condiciones frontera para resolver el sistema de ecuaciones son:

$$z= 0; \quad y_i= y_{i,0}; \quad T= T_0; \quad P= P$$

Para resolver la ecuación de balance de energía, son necesarios los calores de reacción (ΔH_R), que se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_R = \sum v_p \Delta H_{fp} - \sum v_r \Delta H_{fr} \quad (54)$$

$$\Delta H_{fi} = \Delta H_{fi}^0 + \int_{298K}^T C p_i^0 dT \quad (55)$$

$$C p_i^0 = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (56)$$

El principal objetivo del proceso de reformación catalítica es aumentar el número de octano de la nafta de alimentación, por lo cual, es necesario calcular el octanaje de la nafta alimentada y de la nafta reformada. De esta manera, podemos hacer una comparación del número de octano reportado por la Refinería de Salamanca y el obtenido por el modelo cinético propuesto en este trabajo. La ecuación para calcular el RON de la nafta es la siguiente:

$$RON_{MEZ.} = \sum RON_i * \frac{V_i}{V_T} \quad (57)$$

Las propiedades de los compuestos que se necesitan para las Ecs. (51)-(57) se reportan en el Anexo 3.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En este capítulo se presentan los resultados de la simulación de una reformadora catalítica de Salamanca y de los casos desarrollados, donde se realiza un análisis de sensibilidad sobre la temperatura de entrada y el flujo de alimentación para analizar el efecto que tienen sobre el proceso de reformación.

5.1. SIMULACIÓN DE LA UNIDAD DE REFORMACIÓN CATALÍTICA.

Los resultados que a continuación se presentan y analizan corresponden al desarrollo del modelo cinético que se propuso para reproducir los resultados reportados por la Refinería de Salamanca.

En este trabajo, la caída de presión es muy baja por lo cual no se apreció un efecto considerable sobre el proceso. Se pretendía analizar el efecto de la presión sobre el proceso de reformación, pero para notar un cambio en las composiciones del reformado se necesitaba incrementar o disminuir al menos 5 Kg/cm² sobre la presión utilizada. Los resultados de la caída de presión se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la presión en los reactores.

	R1	R2	R3
Presión de entrada, Kg/cm ²	7.10	6.60	6.10
Presión de salida, Kg/cm ²	7.09	6.59	6.09
ΔP , Kg/cm ²	0.01	0.01	0.01

Los perfiles de las composiciones de la nafta reformada y las temperaturas de salida de cada reactor obtenidas por el modelo cinético se muestran en las Figs. 18-25. De los perfiles se puede observar lo siguiente:

- La temperatura a la salida del primer reactor cae de 793.15 K a 718.535 K ($\Delta T_1 = 74.615$ K), ésto se debe a que se llevan a cabo las reacciones más endotérmicas y rápidas. Como consecuencia de lo anterior, en el segundo y tercer reactor habrá menos conversión y caída de temperatura, por lo que los reactores son más grandes y la masa del catalizador va aumentando. Comparando el valor de la temperatura calculada con el valor comercial, se observó que existe una diferencia aproximada de 20 K, para que la temperatura calculada sea cercana a la comercial se podrá aumentar la masa del catalizador, esto haría que la densidad del lecho aumente y la velocidad espacial disminuya, elevando la conversión del primer reactor para que la temperatura de salida disminuya.
- En el segundo y tercer reactor la disminución de la temperatura de salida es menor en referencia con la obtenida en el primer reactor ($\Delta T_2 = 64.748$ K y $\Delta T_3 = 50.738$ K), la disminución no es grande, ya que algunas de las reacciones principales que se llevan a cabo son exotérmicas y hay menos conversión en estos reactores. Como se observa, los resultados tampoco se empatan con los comerciales, aunque la diferencia no es tan considerable como en el primer reactor.

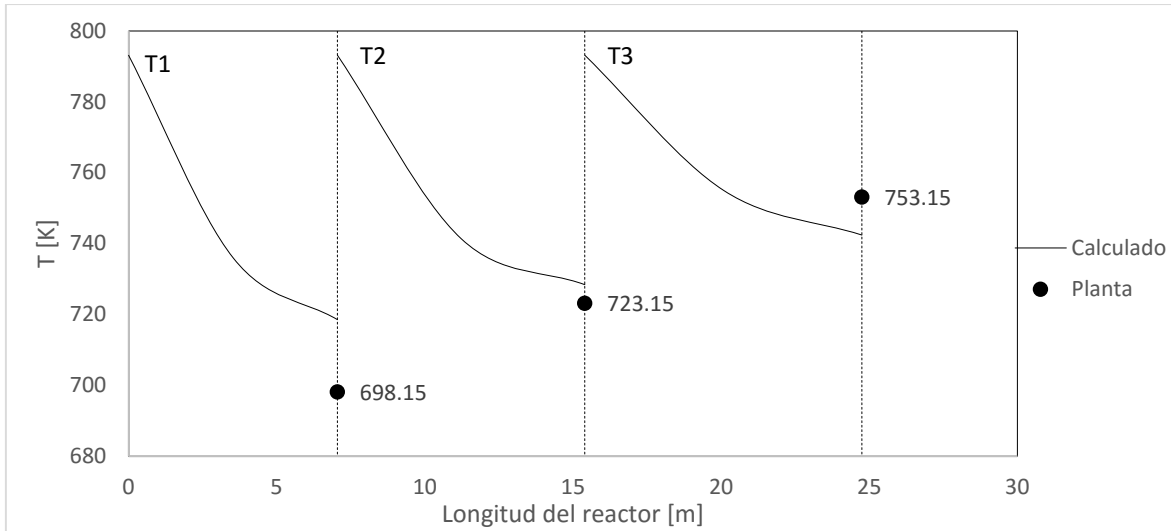


Figura 18. Perfiles de las temperaturas del reactor de reformación.

- En cuanto a las composiciones, se cumple con lo esperado, tanto en las tendencias de cada pseudocomponente como en los resultados obtenidos. El incremento más significativo se da en los aromáticos, especialmente en A₇, A₈ y A₉.

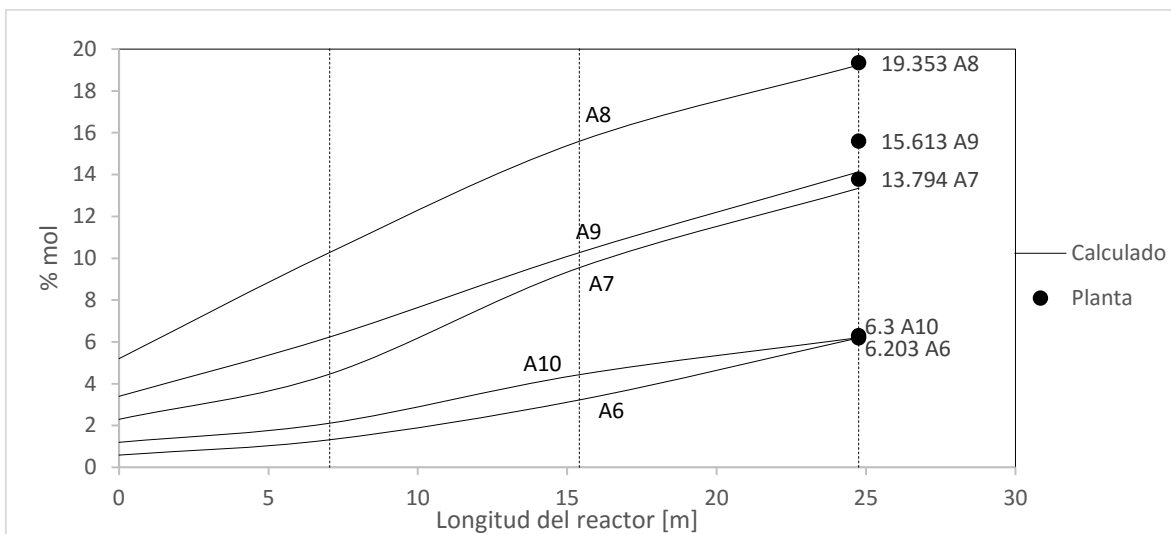


Figura 19. Perfiles de las composiciones de Aromáticos en cada reactor.

- La deshidrogenación de naftenos es una de las reacciones más importantes en la reformación catalítica ya que es la principal vía para producir aromáticos, es por eso que la conversión de naftenos a aromáticos es alta y se puede observar la disminución en las composiciones de los naftenos en cada uno de los reactores.

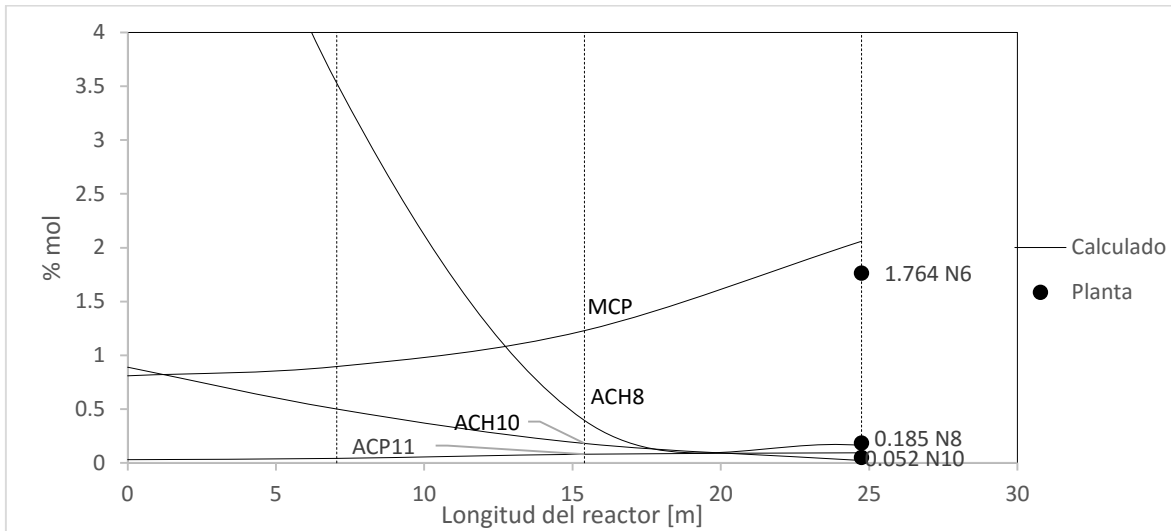


Figura 20. Perfiles de las composiciones de Naftenos en cada reactor.

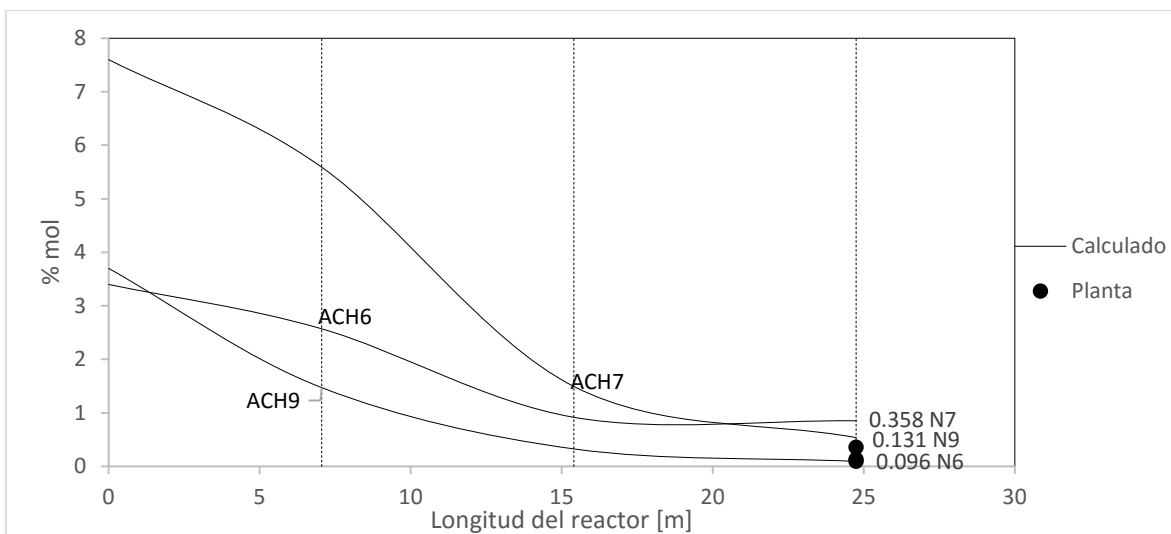


Figura 21. Perfiles de las composiciones de Naftenos en cada reactor.

- Tanto las n-parafinas como las i-parafinas tienen un comportamiento diferente en cada reactor, es decir, aumentan y disminuyen las composiciones. Una de las causas por las que ocurra tal comportamiento es la forma de calcular las composiciones de las isoparafinas ya que dependen de los valores obtenidos por las parafinas en general. Como ya se había mencionado, las isoparafinas son importantes para la reformación catalítica, éstas tienen un número de octano alto y es mejor tener mayor cantidad de i-parafinas que de n-parafinas.
- Se obtienen bajas cantidades de hidrocarburos ligeros (metano, etano, propano, butano) los cuales son separados de la nafta y enviados a otro proceso.

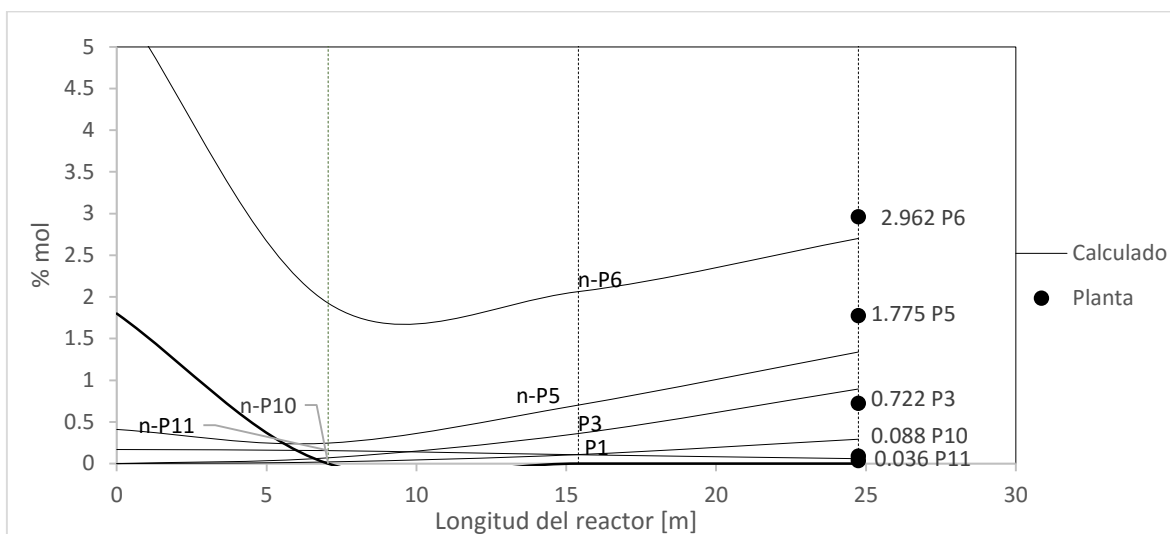


Figura 22. Perfiles de las composiciones de n-Parafinas en cada reactor.

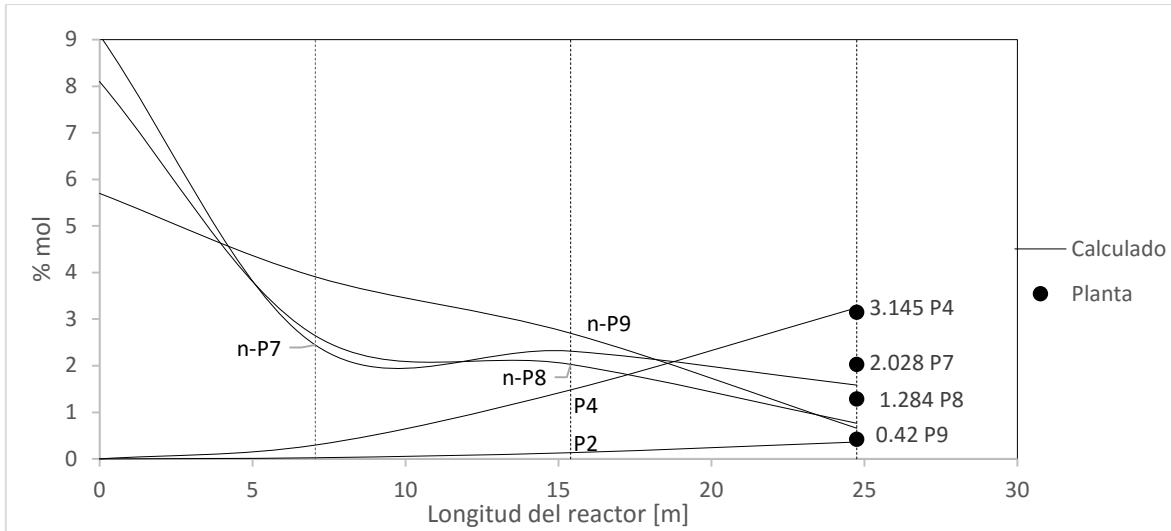


Figura 23. Perfiles de las composiciones de n-Parafinas en cada reactor.

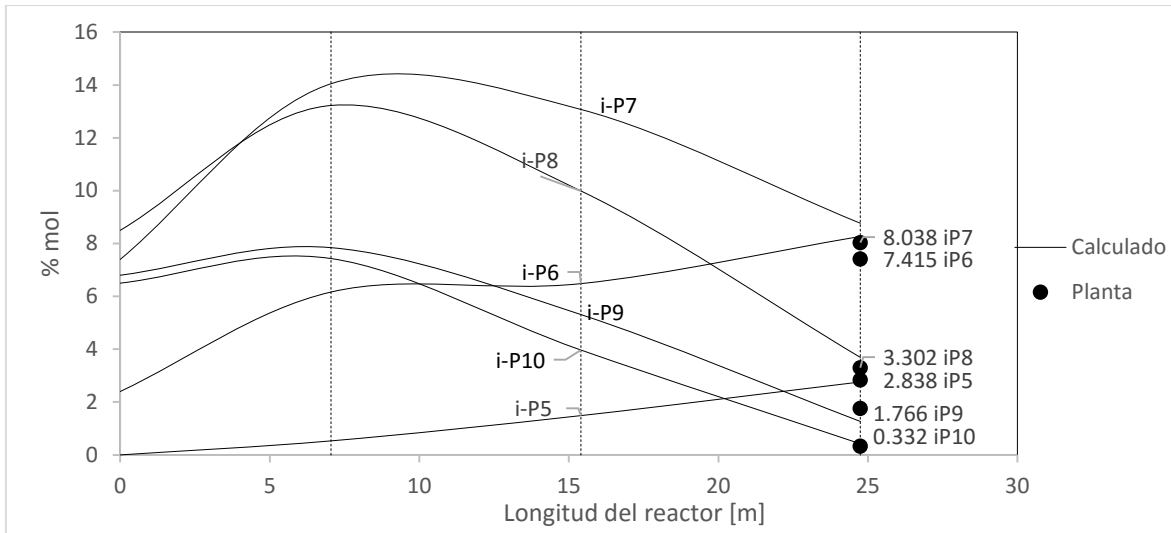


Figura 24. Perfiles de las composiciones de i-Parafinas en cada reactor.

- En términos generales, las composiciones, por familia de hidrocarburo, de la nafta reformada se acercan en $\pm 3\%$ mol a las composiciones reales o comerciales reportadas por la Refinería de Salamanca. Los resultados de las composiciones que se están reportando son a la salida del tercer reactor, mientras que los comerciales son al final del proceso de reformación

catalítica, pero que no afecta demasiado la comparación de los resultados, ya que en el proceso se separan los hidrocarburos ligeros (metano, etano, propano y butano) y estos no superan el 5% mol de la nafta reformada, cantidad que es muy baja.

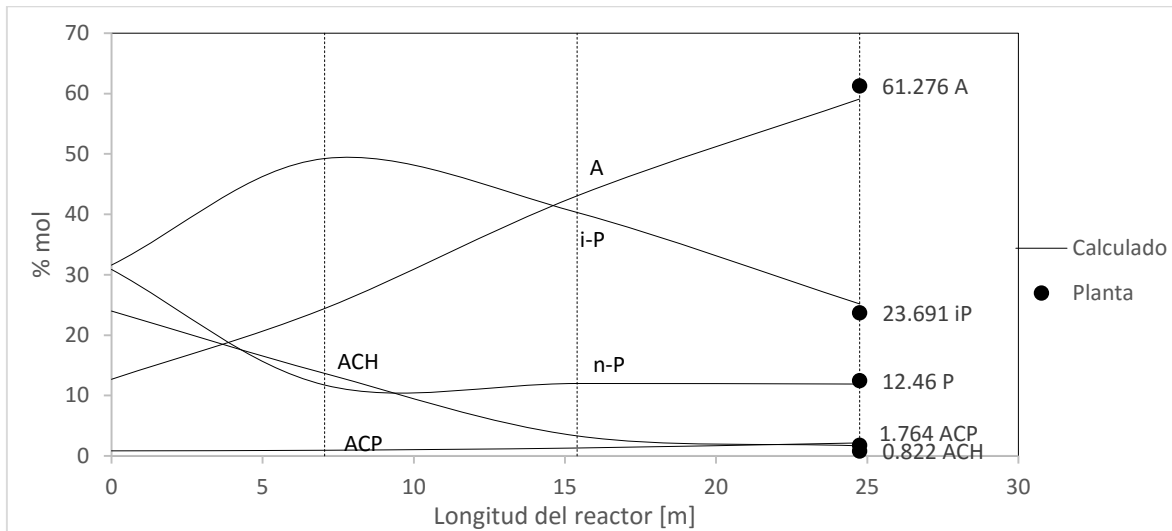


Figura 25. Perfiles de las composiciones por familia de hidrocarburo.

5.1.1. Comparación de los valores de planta y calculados.

Se realiza la comparación de los %mol reportados por la refinería de Salamanca, Guanajuato, para analizar la diferencia de los valores obtenidos.

En la Fig. 26 se presentan todos los pseudocomponentes utilizados en la simulación. Los valores calculados están por debajo de $\pm 3\%$ mol con respecto a los valores de planta.

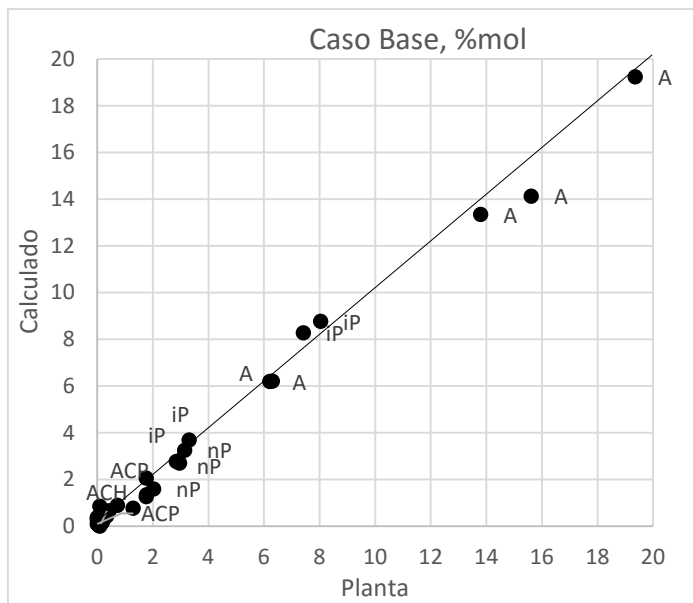


Fig. 26. Comparación de valores calculados y de planta por pseudocomponente.

En la Fig. 27 se analizan los valores calculados y los de planta, en este caso se hace por familia de hidrocarburo (n-P, i-P, ACP, ACH y A). Se observa que los %mol calculados de los Aromáticos están por debajo de los valores de planta, poco más de 2% mol, son los que más diferencia presentan.

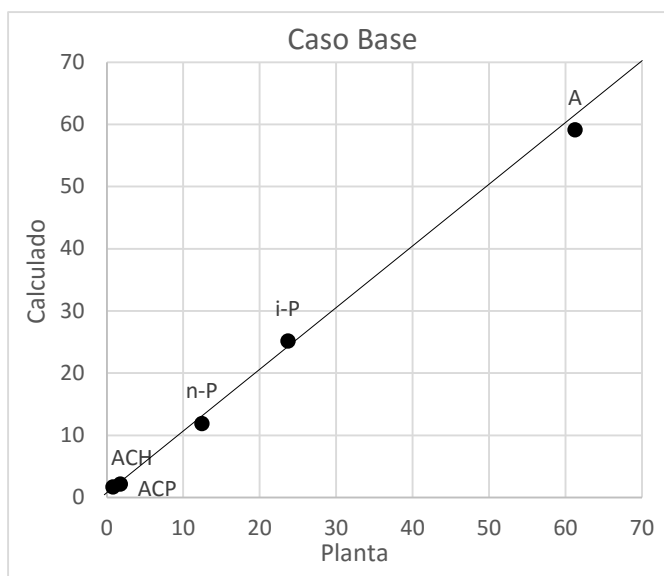


Fig. 27. Comparación de valores calculados y de planta por familia de hidrocarburo.

5.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y EL FLUJO DE ALIMENTACIÓN SOBRE LA REFORMACIÓN CATALÍTICA.

Se analizaron dos casos para determinar el efecto de variables de proceso seleccionadas en el proceso de reformación catalítica, de esta manera se pueden comparar los perfiles de las temperaturas y de las composiciones para determinar que variables pueden ser ajustadas para obtener algún reformado específico. Se eligieron estas dos variables debido a que son las más comunes de ajustar y donde se puede observar un cambio más significativo en el reformado.

El primer caso que se realizó fue sobre la temperatura, en un intervalo de ± 20 K con respecto a la temperatura utilizada en la unidad de reformación de la planta de Salamanca. En el segundo caso desarrollado se ajusta el flujo de alimentación, utilizando flujos de alimentación de la industria.

5.2.1. Efecto de la temperatura.

Los perfiles de los resultados obtenidos por el efecto de la temperatura se presentan en las Figs. 28-32.

- El aumento en la temperatura incrementa la producción de las n-parafinas obteniendo una menor composición de isoparafinas. Como se puede observar, las n-parafinas son más sensibles que las demás familias de componentes al incrementar la temperatura.

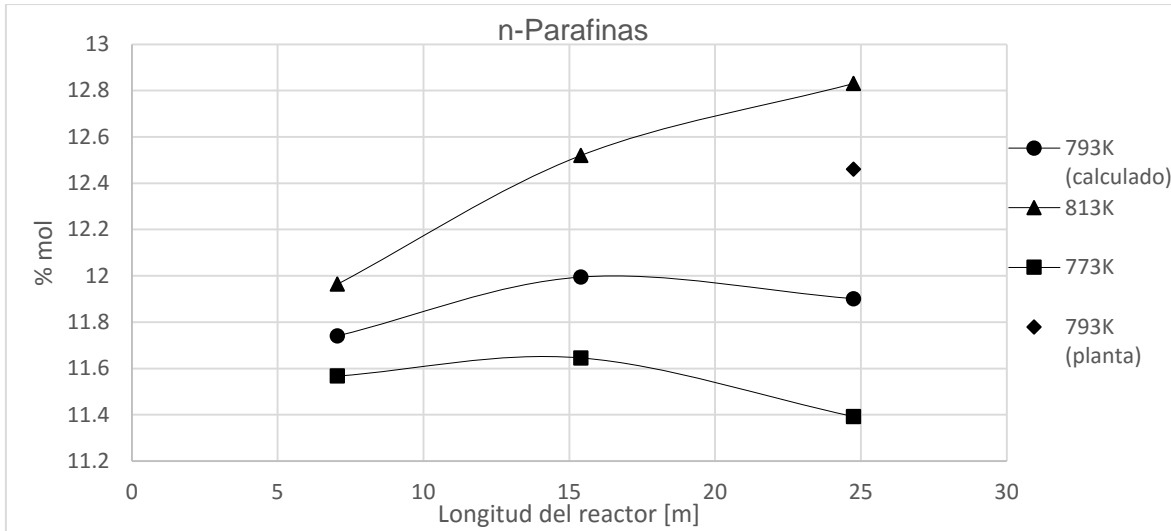


Figura 28. Efecto de la temperatura en las composiciones de n-Parafinas.

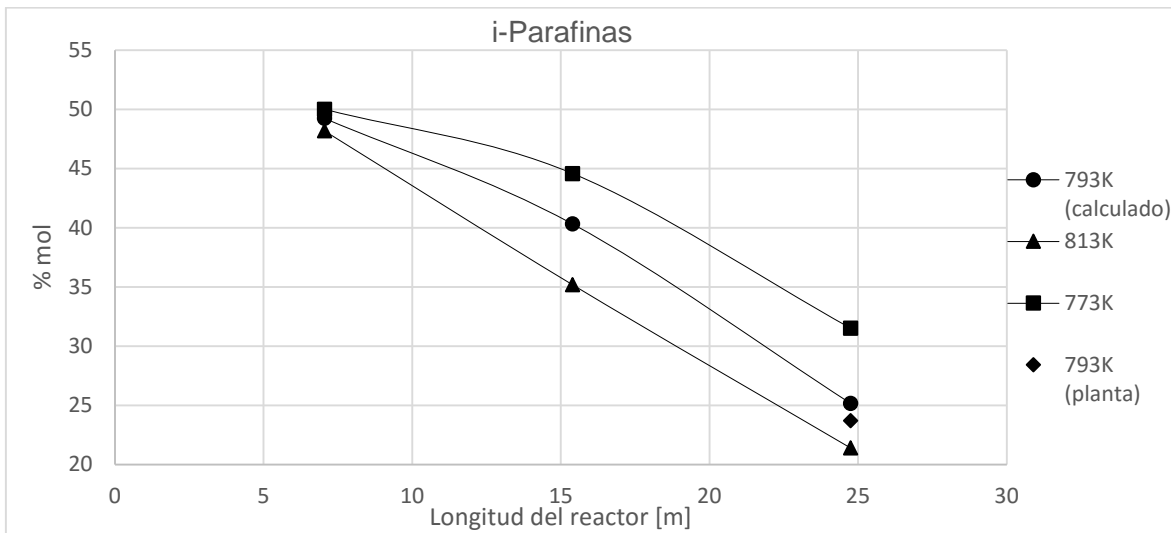


Figura 29. Efecto de la temperatura en las composiciones de i-Parafinas.

- Los alquilciclohexanos no presentan mucho cambio al aumentar o disminuir la temperatura, mientras que los alquilciclopentanos tienen una mayor sensibilidad a la temperatura en el tercer reactor, siendo el metilciclopentano el que determine dicho comportamiento.

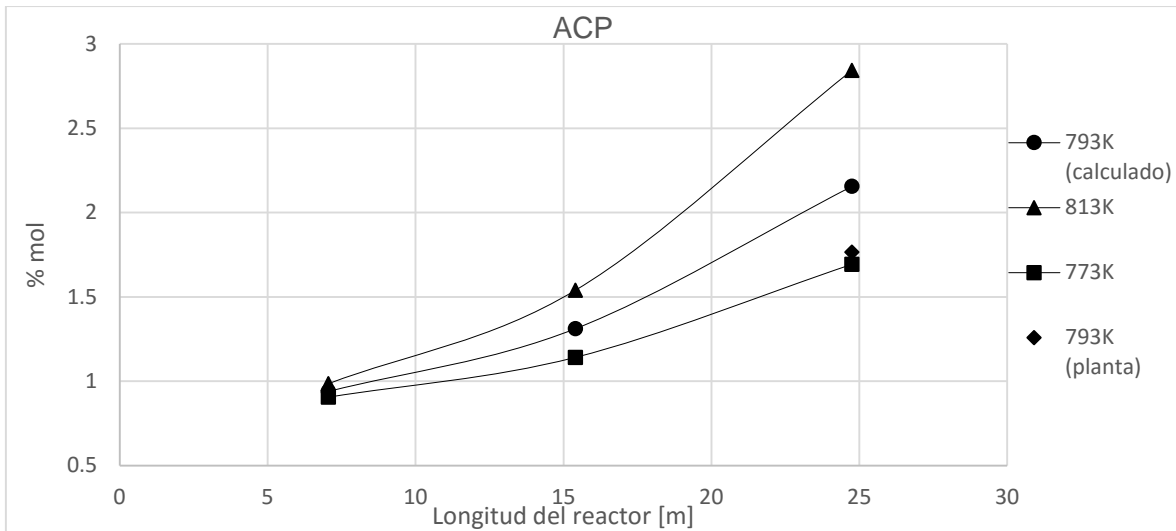


Figura 30. Efecto de la temperatura en las composiciones de Alquilciclopentanos.

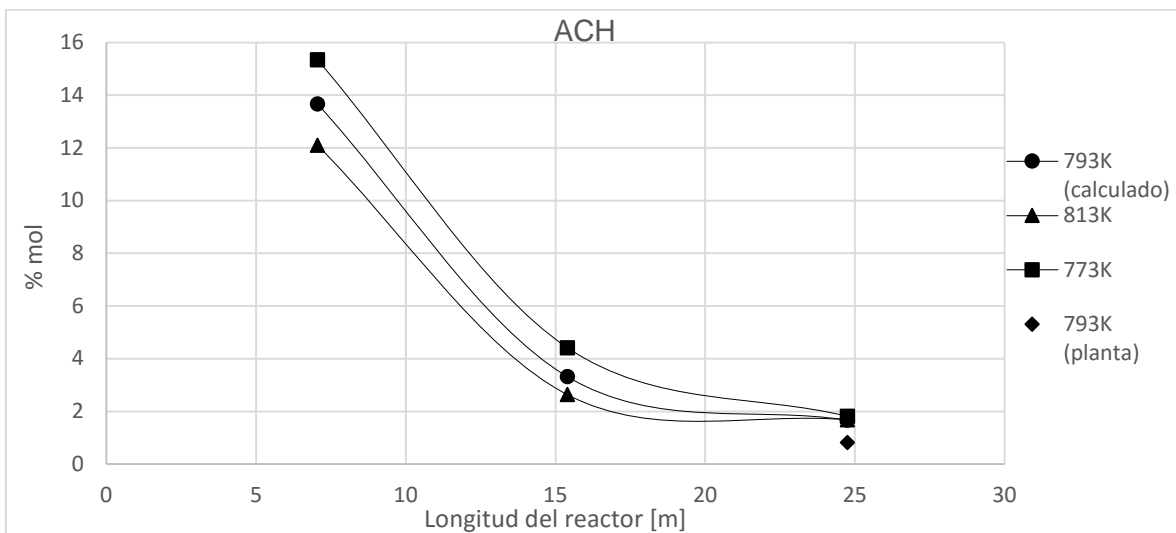


Figura 31. Efecto de la temperatura en las composiciones de Alquilciclohexanos.

- Incrementar la temperatura beneficia a las reacciones de deshidrogenación de naftenos produciendo mayor cantidad de aromáticos lo que ayuda para aumentar el número de octano, sin embargo, esto también favorece al hidrocrackeo, reacción que no es deseable para el proceso de reformación.

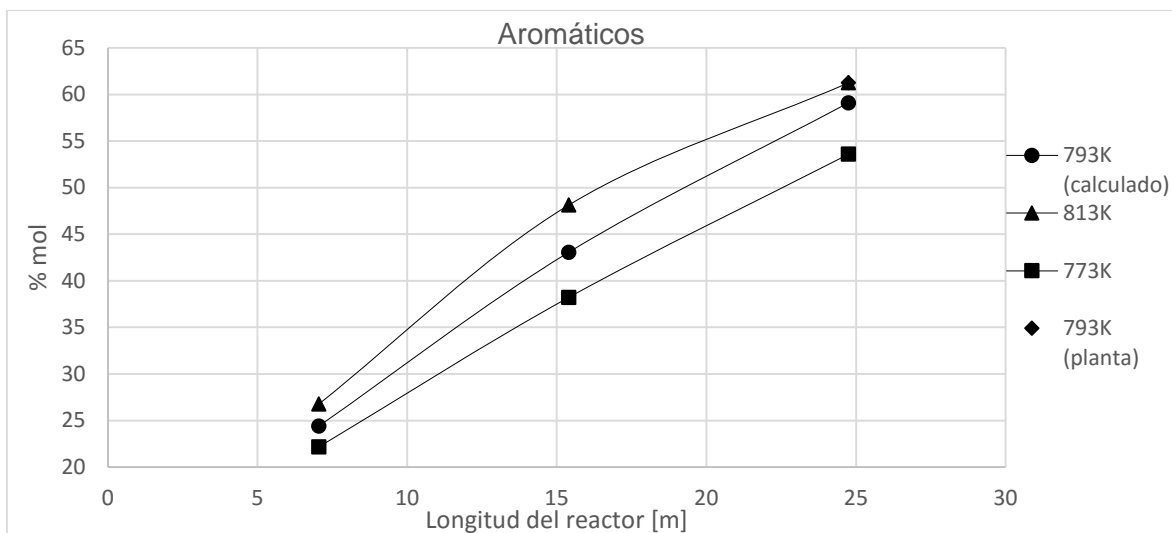


Figura 32. Efecto de la temperatura en las composiciones de Aromáticos.

5.2.2. Efecto del flujo de alimentación.

Para observar el efecto que tiene el flujo de alimentación sobre las composiciones y el número de octano, se desarrollará el modelo cinético propuesto aumentando el flujo a 30,000 BPD y en otro caso disminuyéndolo a 18,000 BPD. Los perfiles de las composiciones derivadas por el efecto del flujo de alimentación se presentan en las Figs. 33-37.

- Al disminuir el flujo favorece a la producción de isoparafinas, componentes importantes para obtener una nafta con alto número de octano, por lo cual la cantidad de n-parafinas será menor.

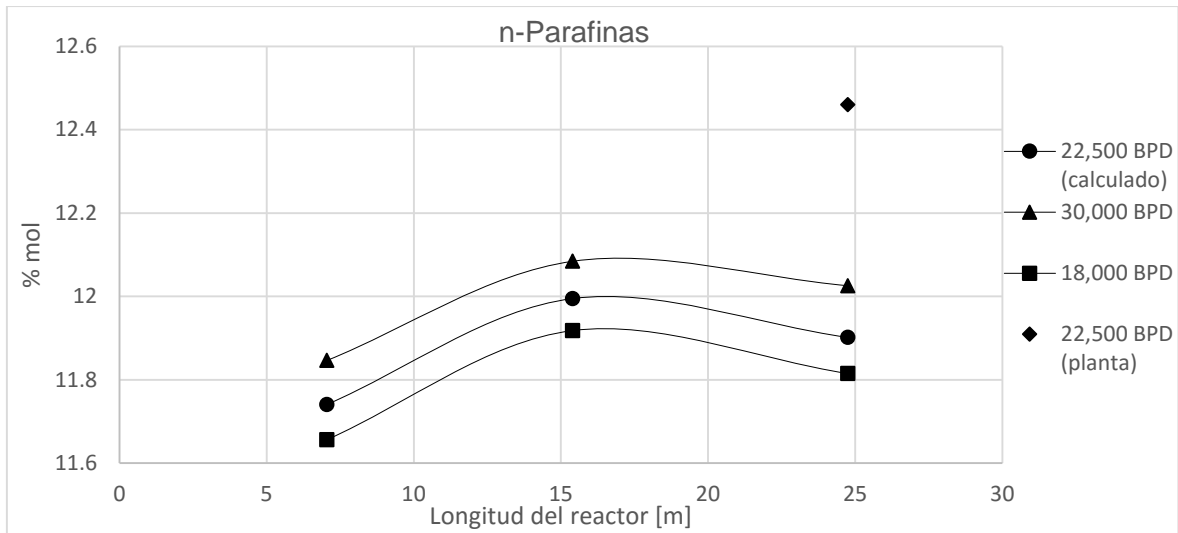


Figura 33. Efecto del flujo en las composiciones de n-Parafinas.

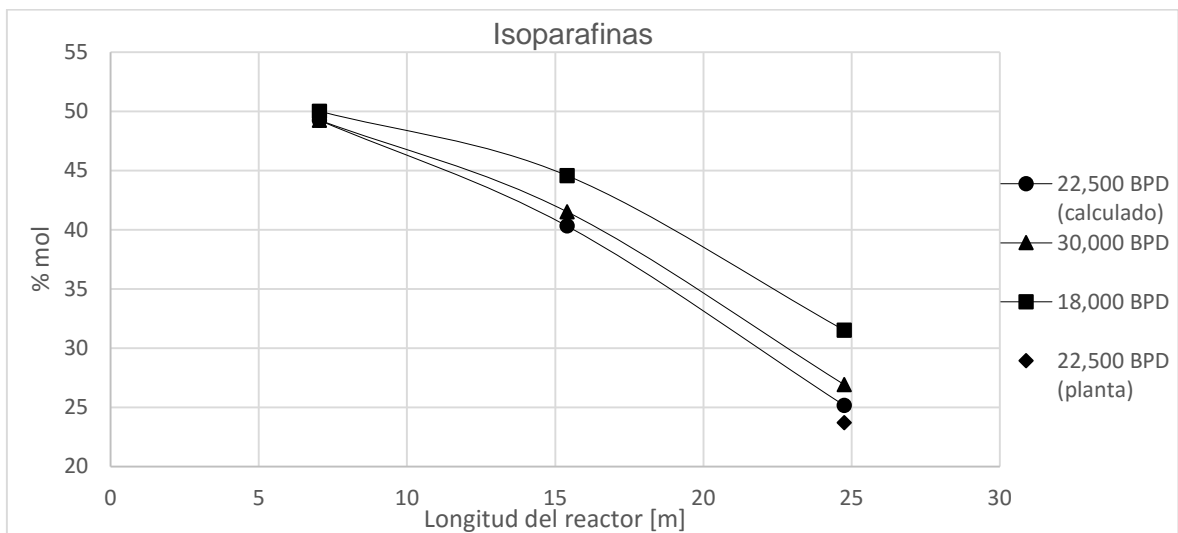


Figura 34. Efecto del flujo en las composiciones de i-Parafinas.

- En cuanto a los alquilciclopentanos, al disminuir el flujo se está favoreciendo su producción en donde de igual forma que en el caso de la temperatura el componente que determina tal comportamiento es el metilciclopentano y el mayor cambio se da en el tercer reactor.

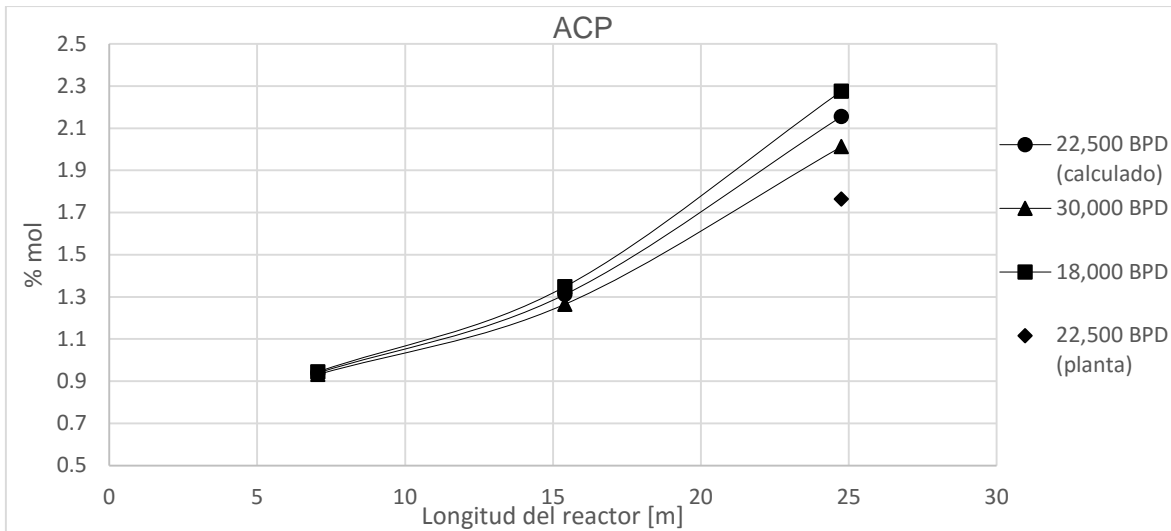


Figura 35. Efecto del flujo en las composiciones de Alquilciclopentanos.

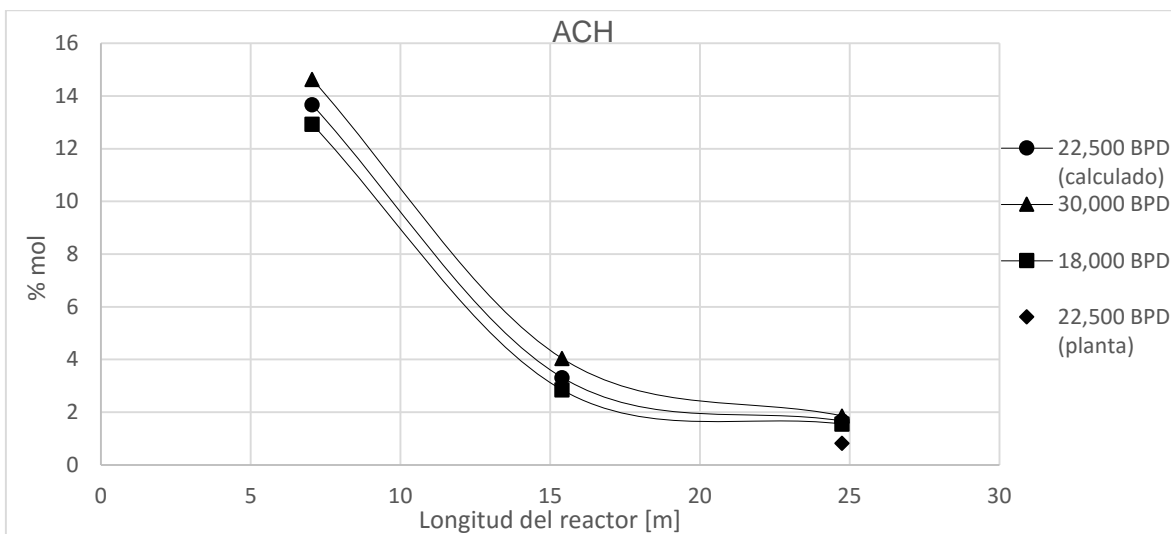


Figura 36. Efecto del flujo en las composiciones de Alquilciclohexanos.

- En los aromáticos no se observa demasiado el efecto del flujo, prácticamente en los tres reactores se mantiene el mismo valor con respecto al calculado y al real. Aunque, al disminuir el flujo de alimentación, se logra ver un ligero aumento en la producción de aromáticos. Este comportamiento es predecible, ya que al no alimentar demasiada nafta el espacio velocidad disminuye y el tiempo de residencia de la nafta aumenta, esto hace que exista mayor reacción.

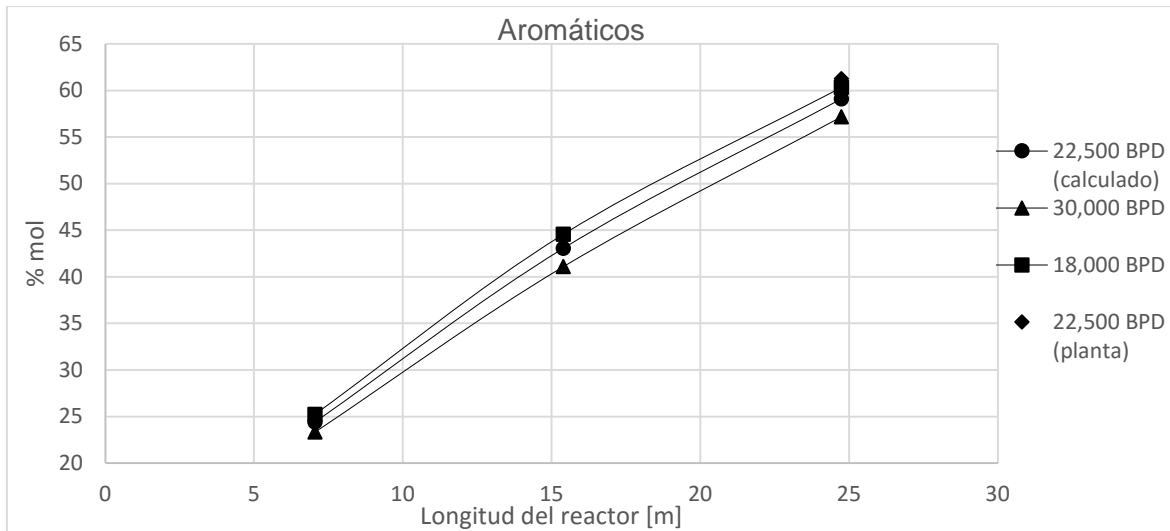


Figura 37. Efecto del flujo en las composiciones de Aromáticos.

- En términos generales, las composiciones son menos sensibles en el ajuste del flujo de alimentación comparado con la variable de temperatura, además de que es menos viable cambiar el flujo de alimentación para poder obtener una mejor composición de la nafta reformada.

5.3. NÚMERO DE OCTANO DE LA NAFTA REFORMADA

Se analizó también el RON para cada uno de los diferentes casos, ya que es (un dato de gran significado) el más utilizado y el reportado por la Refinería de Salamanca. El RON calculado del programa base, el real y los obtenidos por el ajuste de la temperatura y el flujo se observan en las Figs. 38-39.

- El RON de la nafta reformada obtenido en este trabajo base es el mismo que el valor real. En cada reactor el RON va aumentando, debido a las composiciones que se van obteniendo.

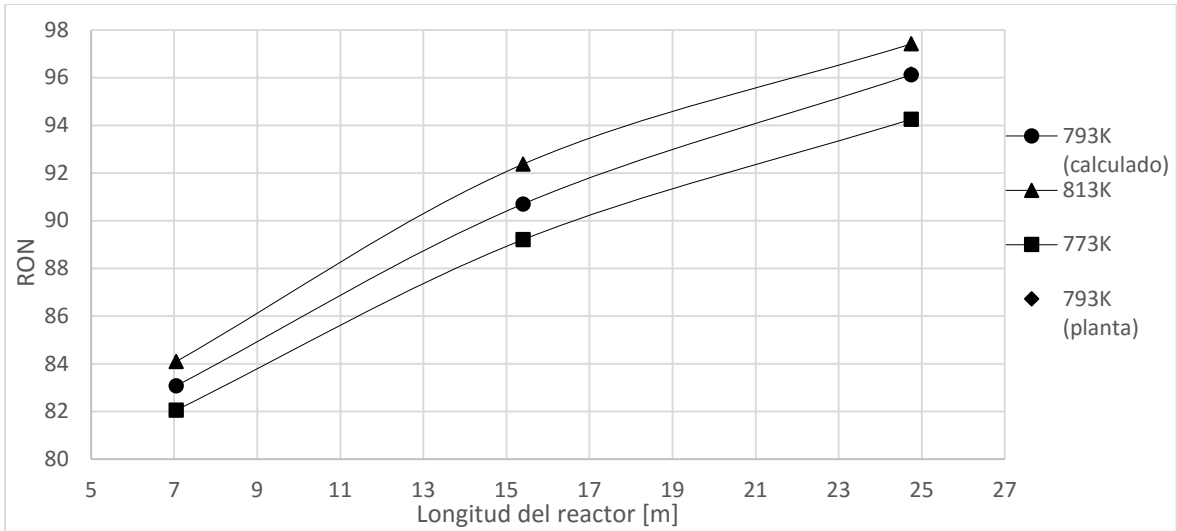


Figura 38. Comportamiento del RON variando la temperatura.

- Con el incremento en la temperatura o la disminución del flujo se favorece al RON. Sin embargo, al disminuir el flujo no se observa un cambio tan significativo en el RON, por lo que si se desea aumentar o disminuir el número de octano de forma considerable lo más recomendable es ajustar la temperatura.

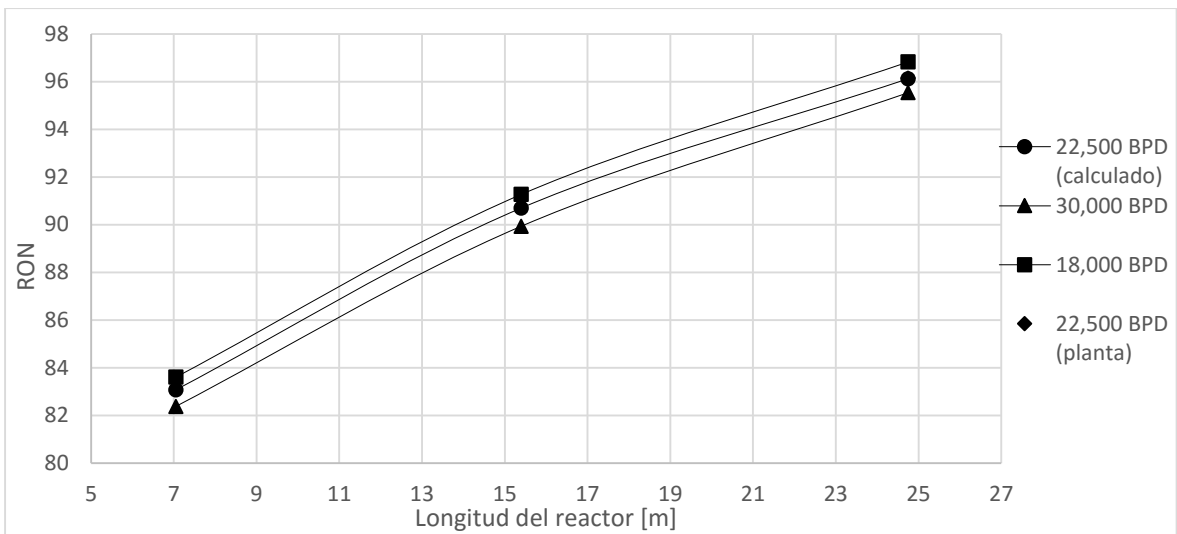


Figura 39. Comportamiento del RON variando el flujo de alimentación.

- El aumento o la disminución de la temperatura o del flujo dependerá de los objetivos de cada planta; por ejemplo, si se pretende obtener demasiados aromáticos, ya sea para la nafta o para ser enviado a una planta petroquímica, se optará por aumentar la temperatura, pero si se desea una nafta pobre en aromáticos y que una proporción reducida sea enviada a una petroquímica será mejor disminuir la temperatura.

Los cálculos del RON de la nafta de alimentación y de las naftas reformadas se presentan en el Anexo 4.

CONCLUSIONES

Partiendo del modelo cinético de Ancheyta (2002) el cual toma en cuenta 33 pseudocomponentes y 41 isómeros de parafinas, se modificó con base en los datos de planta que se tienen, de esa manera se desarrollaron las expresiones de velocidad de reacción que están en función de los coeficientes cinéticos y de la composición de cada pseudocomponente. Los coeficientes cinéticos utilizados se ajustaron, ya que al ser datos experimentales reportados por Krane, et al. (1959), se hizo la suposición de que estos coeficientes podrían cambiar dependiendo de las condiciones de operación.

Para calcular las composiciones que se obtienen de las reacciones de isomerización de parafinas, se emplean las ecuaciones utilizadas por Rodríguez y Ancheyta (2011), en donde se considera que este tipo de reacciones son muy rápidas y llegan al equilibrio, por ello es que se determinan las composiciones de las Parafinas en el equilibrio.

Con base en lo anterior y los resultados obtenidos al simular el proceso de reformación catalítica de naftas de la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” con el modelo desarrollado, así como también los obtenidos por el efecto de la temperatura a la entrada de cada reactor y el flujo de alimentación de la nafta, se concluye lo siguiente:

- Las composiciones de cada pseudocomponente están en un intervalo de $\pm 3\%$ mol entre las estimadas y las reales, diferencias que no son significativas. En los perfiles de las i-Parafinas se pueden observar cambios en las tendencias entre el primer y segundo reactor.

- El proceso de reformación catalítica es endotérmico, por lo que existe una disminución de la temperatura en cada reactor; la principal reacción del proceso y la que favorece la producción de aromáticos y el aumento del RON es la deshidrogenación de naftenos, lo cual está reafirmando lo descrito por la teoría.
- En los perfiles de temperatura se muestra una considerable diferencia de los gradientes, en el primer reactor es donde existe mayor diferencia, provocada por las reacciones de deshidrogenación de naftenos que son altamente endotérmicas. Mientras que la caída de presión estimada es muy baja, prácticamente se utiliza la misma presión de reacción en cada reactor.
- Para obtener una nafta reformada con una composición de aromáticos y número de octano altos es necesario elevar la temperatura o disminuir el flujo de alimentación. Elevar la temperatura beneficia a las reacciones de deshidrogenación de naftenos la cual es la vía más importante para la producción de aromáticos, los cuales tienen el número de octano más alto, la temperatura es la que muestra un mayor efecto en las composiciones. Al disminuir el flujo de alimentación también favorece la producción de aromáticos, aunque el efecto de esta variable no es tan grande. El efecto de la presión en las composiciones no se analizó, debido a que se necesita trabajar a presiones mayores de 15 Kg/cm² para observar cambios y estas condiciones no se emplean en ninguna planta del SNR.
- La modificación del modelo cinético de 33 a 29 grupos tiene efectos positivos, ya que se obtienen composiciones y RON cercanas a las de planta, pese a que no se contaba con todos los datos de planta ni termodinámicos y a los diversos ajustes realizados.

- En términos generales, los casos desarrollados predicen de forma aceptable las composiciones totales de n-Parafinas, i-Parafinas, Naftenos, Aromáticos y el número de octano en la nafta reformada que es el objetivo principal en el proceso de reformación. Por lo tanto, el modelo cinético propuesto se considera aceptable para predecir el comportamiento del proceso de reformación catalítica de naftas de la planta en consideración.

BIBLIOGRAFÍA

- Ali, F., Shohreh, F., Mohammad, M. y Azadeh, G., “Mathematical modeling of an industrial naphtha reformer with three adiabatic reactors in series”, Iran. J. Chem. Chem. Eng., Vol. (28), pp. 97-102, (2009).
- Ancheyta, J., “Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining”, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, U.S.A., 2011.
- Ancheyta, J. y Aguilar, E., “Validación experimental de un modelo matemático para el proceso de reformación catalítica de naftas.”, Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), vol. (9), pp. 33-38, (1993).
- Antos, G. J. y Aitani, A. M., “Catalytic Naphtha Reforming”, Marcel Dekker, Inc., 2ª Edición, U.S.A., (2004).
- Castillo, R. M., “Desarrollo de modelos de regresión que representen el comportamiento del número de octano y rendimiento del reformado de la unidad de reformación catalítica de nafta”; Universidad de Oriente, Barcelona, Tesis de Licenciatura, (2010).
- Gates, B. C., Katzer, J. R. y Schuit G. C., “Chemistry of Catalytic Processes”, McGraw-Hill, U.S.A., (1979).

- Gyngazova, M. S., Kravtsov, A. V., Ivanchina, E. D., Korolenko M. V., Chekantsev, N. V, “Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process”, Chemical Engineering Journal, Vol. (176), pp. 134-143, (2011).
- Hernández, A. I., “Reformación Catalítica e Isomerización”, Diplomado en Ingeniería de Procesos de Refinación, UNAM, 2005.
- Hu, Y., Su, H. y Chu, J., “Modeling, Simulation and Optimization of Commercial Naphtha Catalytic Reforming Process”, Chinese J. Chem. Eng., Vol. (14), pp. 584-591, (2006).
- Krane, H. G., Groh, A. B., Shulman, B. D. y Sinfeit, J. H., “Reactions in catalytic reforming of naphthas”. Proceedings of the 5th World Petroleum Congress, pp. 39–51, (1959).
- Manual de operación PEMEX (2002); Planta reformadora No. 3., sección de platforming.
- Montesdeoca, D. E., “Simulación de la Unidad de Reformado Catalítico de la Refinería Estatal Esmeraldas”, Universidad Politécnica de Madrid, Tesis de Maestría, (2013).
- PEMEX Refinación. Base de Datos de Refinación 2010. http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion_Web.pdf

- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. y Sherwood, T. K., “The Properties of Gases and Liquids”, 3rd Ed., Mc-Graw Hill, New York, 1977.
- Rodríguez, M. A. y Ancheyta, J., “Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming”; Fuel, Vol (90), pp. 3492-3508, (2011).
- Secretaría de Energía. Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2014-2028.
http://www.energia.gob.mx/res/Prospectiva_de_petroleo_y_petroliferos.pdf
- Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 7^a ed., EE UU, Mc-Graw Hill, 2007.
- Torres, J. y Santiago, S. P., “Análisis de alternativas para la eliminación de benceno en procesos de reformación.”, Universidad Autónoma Metropolitana, Tesis de Licenciatura, (2003).
- Wordu, A. A., “Dynamic Simulation of Industrial Reformer Reactors”; International Journal of Engineering and Technology, Vol. (2), pp. 1301-1317, (2012).

ANEXOS

ANEXO 1

Datos termodinámicos de Parafinas

Tabla A1-1. Datos termodinámicos de Parafinas. (Reid, et al., 1977)

Componente	$C_{p,i}^0$ (J/gmol)				$\Delta H_f^0 \times 10^{-5}$ (J/gmol)	$\Delta G_f^0 \times 10^{-4}$ (J/gmol)
	A	B $\times 10^1$	C $\times 10^4$	D $\times 10^8$		
n-Pentano	-3.63	4.87	-2.58	5.31	-1.47	-0.837
2,2-Dimetilpropano	-16.6	5.55	-3.31	7.63	-1.66	-1.520
2-Metilbutano	-9.53	5.07	-2.73	5.72	-1.55	-1.480
n-Hexano	-4.41	5.82	-3.12	6.49	-1.67	-0.0251
2,2-Dimetilbutano	-16.6	6.29	-3.48	6.85	-1.86	-0.963
2,3-Dimetilbutano	-14.6	6.15	-3.38	6.82	-1.78	-0.410
2-Metilpentano	-10.6	6.18	-3.57	8.08	-1.74	-0.502
3-Metilpentano	-2.39	5.69	-2.87	5.03	-1.72	-0.214
n-Heptano	-5.15	6.76	-3.65	7.66	-1.88	0.799
2,2-Dimetilpentano	-50.1	8.96	-6.36	17.4	-2.06	0.084
2,4-Dimetilpentano	-7.05	6.84	-3.73	7.83	-2.02	0.310
2,2,3-Trimetilbutano	-22.9	7.52	-4.42	10.0	-2.05	0.427
3,3-Dimetilpentano	-7.05	6.84	-3.73	7.83	-2.02	0.264
2-Metilhexano	-39.4	8.64	-6.29	18.4	-1.95	0.322
2,3-Dimetilpentano	-7.05	7.05	-3.73	7.83	-1.99	0.067
3-Metilhexano	-7.05	6.84	-3.73	7.83	-1.92	0.460
n-Octano	-6.10	7.71	-4.20	8.86	-2.09	1.640
3-Etilpentano	-7.05	6.84	-3.73	7.83	-1.90	1.100
2,2,4-Trimetilpentano	-7.46	7.78	-4.29	9.17	-2.24	1.370
2,2-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.25	1.070
2,5-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.23	1.050
2,4-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.20	1.170
3,3-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.20	1.330
2,3,4-Trimetilpentano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.18	1.890
2-Metil-3-Etilpentano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.11	2.130
2-Metilheptano	-89.7	12.4	-11.8	46.2	-2.16	1.280
4-Metilheptano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.12	1.680

2,3-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.14	1.77
2,2,3-Trimetilpentano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.20	1.71
2,3,3-Trimetilpentano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.17	1.89
3-Metil-3-Etilpentano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.15	1.99
3,4-Dimetilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.13	1.73
3-Metilheptano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.13	1.37
n-Nonano	-8.37	8.73	-4.82	10.3	-2.29	2.48
3-Etilhexano	-9.22	7.86	-4.40	9.70	-2.11	1.69
2,2,5-Trimetilhexano	-54.1	10.9	-7.75	22.5	-2.54	1.34
2,2,4-Trimetilhexano	-60.3	11.0	-7.71	21.9	-2.43	2.25
2,2-Dimetilheptano	-20.9	9.67	-6.12	15.7	-2.47	1.68
2,2,3-Trimetilhexano	-45.6	10.6	-7.17	19.9	-2.41	2.45
3,3-Dietilpentano	-67.3	11.3	-7.99	23.1	-2.32	3.51
2,2,3,4-Tetrametilpentano	-54.6	10.9	-7.57	21.4	-2.37	3.27
2,2,3,3-Tetrametilpentano	-54.6	10.9	-7.57	21.4	-2.37	3.43
2,2,4,4-Tetrametilpentano	-67.4	11.7	-8.61	25.7	-2.42	3.40
2,3,3,4-Tetrametilpentano	-54.9	10.9	-7.60	21.6	-2.36	3.41
n-Decano	-79.1	9.61	-5.29	11.3	-2.50	3.32
3,3,5-Trimetilheptano	-70.4	12.3	-8.65	24.6	-2.59	3.36
2,2,3,3-Tetrametilhexano	-58.8	12.3	-8.83	25.8	-2.58	4.72
2,2,5,5-Tetrametilhexano	-62.3	12.4	-8.96	26.2	-2.86	1.95

ANEXO 2

Coeficientes cinéticos (k_i^0)

Tabla A2-1. Coeficientes cinéticos (k_i^0). (Krane, et al., 1959)

Reacción	k, 1/h	Reacción	k, 1/h
P ₁₀ ----N ₁₀	0.0254	P ₈ ----N ₈	0.0133
P ₁₀ ----P ₉ +P ₁	0.0049	P ₈ ----P ₇ +P ₁	0.0019
P ₁₀ ----P ₈ +P ₂	0.0063	P ₈ ----P ₆ +P ₂	0.0025
P ₁₀ ----P ₇ +P ₃	0.0109	P ₈ ----P ₅ +P ₃	0.0043
P ₁₀ ----P ₆ +P ₄	0.0089	P ₈ ----2P ₄	0.0035
P ₁₀ ----2P ₅	0.0124	N ₈ ----P ₈	0.0047
N ₁₀ ----P ₁₀	0.0054	N ₈ ----N ₇	0.0009
N ₁₀ ----N ₉	0.0134	N ₈ ----A ₈	0.2150
N ₁₀ ----N ₈	0.0134	A ₈ ----P ₈	0.0016
N ₁₀ ----N ₇	0.0080	A ₈ ----A ₇	0.0001
N ₁₀ ----A ₁₀	0.2450	P ₇ ----N ₇	0.0058
A ₁₀ ----P ₁₀	0.0016	P ₇ ----P ₆ +P ₁	0.0014
A ₁₀ ----A ₉	0.0006	P ₇ ----P ₅ +P ₂	0.0018
A ₁₀ ----A ₈	0.0006	P ₇ ----P ₄ +P ₃	0.0032
A ₁₀ ----A ₇	0.0000	N ₇ ----P ₇	0.0020
P ₉ ----N ₉	0.0181	N ₇ ----A ₇	0.0903
P ₉ ----P ₈ +P ₁	0.0030	A ₇ ----P ₇	0.0016
P ₉ ----P ₇ +P ₂	0.0039	P ₆ ----N ₆	0.0000
P ₉ ----P ₆ +P ₃	0.0068	P ₆ ----P ₅ +P ₁	0.0014
P ₉ ----P ₅ +P ₄	0.0055	P ₆ ----P ₄ +P ₂	0.0018
N ₉ ----P ₉	0.0054	P ₆ ----2P ₃	0.0027
N ₉ ----N ₈	0.0127	N ₆ ----P ₆	0.0148
N ₉ ----N ₇	0.0127	N ₆ ----A ₆	0.0402
N ₉ ----A ₉	0.2450	A ₆ ----N ₆	0.0045
A ₉ ----P ₉	0.0016	P ₅ ----P ₄ +P ₁	0.0012
A ₉ ----A ₈	0.0005	P ₅ ----P ₃ +P ₂	0.0015
A ₉ ----A ₇	0.0005		

ANEXO 3

Propiedades de compuestos puros contenidos en la alimentación y productos de reformación.

Tabla A3-1. Propiedades de compuestos puros. (Rodríguez y Ancheyta, 2011)

Componente	PM (Kg/Kgmol)	sg	T _b (K)	PVR (bar)	Cp _i ⁰ (J/gmol)				ΔH _f ⁰ x10 ⁻⁵ (J/gmol)
					A	B x10 ¹	C x10 ⁴	D x10 ⁸	
Gases									
Hidrógeno	2.0160	0.00009	20.3		27.1	0.0927	-0.138	0.765	0.0
Metano	16.043	0.300	111.6		19.3	0.521	0.120	-1.130	-0.749
Etano	30.070	0.3564	184.6		5.41	1.780	-0.694	0.871	-0.847
Propano	44.094	0.5077	231.1	13.10	-4.22	3.060	-1.590	3.220	-1.04
Butano	58.124	0.5844	272.7	3.558	9.49	3.310	-1.110	-0.282	-1.26
n-Parafinas									
Pentano	72.151	0.631	309.2	1.073	-3.63	4.870	-2.580	5.31	-1.47
Hexano	86.178	0.664	341.9	0.342	-4.41	5.820	-3.120	6.49	-1.67
Heptano	100.205	0.6882	371.6	0.112	-5.15	6.760	-3.650	7.66	-1.88
Octano	114.232	0.7068	398.8	0.037	-6.10	7.710	-4.200	8.86	-2.09
Nonano	128.259	0.7217	424.0	0.012	-8.37	8.730	-4.820	10.3	-2.29
Decano	142.286	0.7342	447.3	0.004	-7.91	9.610	-5.290	11.3	-2.50
Undecano	156.313	0.7439	469.1	0.001	-8.40	10.500	-5.800	12.4	-2.71
i-Parafinas									
2-Metilbutano	72.151	0.6247	301.0	1.409	-9.53	5.070	-2.730	5.72	-1.55
2,2-Dimetilbutano	86.178	0.654	322.8	0.679	-16.6	6.290	-3.480	6.85	-1.86
2,2-Dimetilpentano	100.205	0.6782	352.4	0.241	-50.1	8.960	-6.360	17.4	-2.06
2,2,4-Trimetilpentano	114.232	0.6962	372.4	0.118	-7.46	7.780	-4.290	9.17	-2.24

2,2-Dimetilheptano	128.2420	0.7146	405.9	0.029	-20.9	9.67	-6.12	15.7	-2.47
3,3,5-Trimetilheptano	142.2860	0.7469	428.9	0.012	-70.4	12.3	-8.65	24.6	-2.59
Naftenos									
Metilciclopentano	84.1620	0.7536	345.0	0.310	-50.1	6.38	-3.64	8.01	-1.07
Ciclohexano	84.1620	0.7834	353.8	0.225	-54.5	6.11	-2.52	1.32	-1.23
Metilciclohexano	98.1890	0.7740	374.1	0.111	-61.9	7.84	-4.44	9.37	-1.55
Etilciclohexano	112.216	0.7922	404.9	0.033	-63.9	8.89	-5.11	11.0	-1.72
Propilciclohexano	126.243	0.7977	429.9	0.012	-62.5	9.89	-5.80	12.9	-1.93
Butilciclohexano	140.260	0.8031	454.1	0.004	-63.0	10.8	-6.31	14.0	-2.13
Hexilciclopentano	154.297	0.8006	476.3	0.001	-58.3	11.3	-6.54	14.7	-2.10
Aromáticos									
Benceno	78.1140	0.8844	353.2	0.222	-33.9	4.74	-3.02	7.13	0.830
Tolueno	92.1410	0.8718	383.8	0.071	-24.4	5.13	-2.77	4.91	0.500
Etilbenceno	106.168	0.8718	409.3	0.025	-43.1	7.07	-4.81	13.0	0.298
Propilbenceno	120.195	0.8665	432.4	0.010	-31.3	7.49	-4.60	10.8	0.0783
Butilbenceno	134.222	0.8646	456.5	0.003	-23.0	7.93	-4.40	8.57	-0.138

ANEXO 4

RON calculado de las naftas de alimentación y reformadas.

Tabla A4-1. Cálculo del RON de la nafta de alimentación.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.00	0.00
P2	0.00	0.00	0.00
P3	98.90	0.00	0.00
n-P4	93.80	0.00	0.00
n-P5	61.70	0.0041	0.2529
n-P6	24.80	0.0560	1.3888
n-P7	0.00	0.0910	0.00
n-P8	-19.00	0.0810	-1.5390
n-P9	-17.00	0.0570	-0.9690
n-P10	-16.01	0.0180	-0.2881
n-P11	-14.10	0.0016	-0.0238
i-P5	92.30	0.00	0.00
i-P6	95.60	0.0240	2.2944
i-P7	92.80	0.0740	6.8672
i-P8	100.00	0.0850	8.5000
i-P9	101.10	0.0680	6.8748
i-P10	94.20	0.0650	6.1230
ACP6	91.30	0.0081	0.7395
ACP11	70.00	0.0003	0.0217
ACH6	83.00	0.0340	2.8220
ACH7	74.80	0.0760	5.6848
ACH8	45.60	0.0840	3.8304
ACH9	17.80	0.0370	0.6586
ACH10	70.31	0.0089	0.6257
A6	108.00	0.0059	0.6372
A7	120.10	0.0230	2.7623
A8	107.90	0.0520	5.6108
A9	101.50	0.0340	3.4510
A10	100.40	0.0120	1.2048
RON_{mez}=	\sumRON_i x fracc.vol.=		57.53

Tabla A4-2. Cálculo del RON de la nafta reformada de una planta comercial.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.00	0.00
P2	0.00	0.00	0.00
P3	98.90	0.0072	0.7140
n-P4	93.80	0.0314	2.9500
n-P5	61.70	0.0177	1.0951
n-P6	24.80	0.0296	0.7345
n-P7	0.00	0.0202	0.00
n-P8	-19.00	0.0128	-0.2439
n-P9	-17.00	0.0042	-0.0714
n-P10	-16.01	0.0008	-0.0140
n-P11	-14.10	0.0003	-0.0050
i-P5	92.30	0.0283	2.6194
i-P6	95.60	0.0741	7.0887
i-P7	92.80	0.0803	7.4592
i-P8	100.00	0.0330	3.3019
i-P9	101.10	0.0176	1.7854
i-P10	94.20	0.0033	0.3127
ACP6	91.30	0.0176	1.6105
ACP11	70.00	0.00	0.00
ACH6	83.00	0.0009	0.0796
ACH7	74.80	0.0035	0.2677
ACH8	45.60	0.0018	0.0843
ACH9	17.80	0.0013	0.0233
ACH10	70.31	0.0005	0.0365
A6	108.00	0.0620	6.6992
A7	120.10	0.1379	16.5665
A8	107.90	0.1935	20.8818
A9	101.50	0.1561	15.8471
A10	100.40	0.0630	6.3251
RON_{mez}=	∑RON_i x fracc.vol.=		96.15

Tabla A4-3. Cálculo del RON de la nafta reformada del caso base.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.0029	0.0000
P2	0.00	0.0036	0.0000
P3	98.90	0.0089	0.8837
n-P4	93.80	0.0323	3.0379
n-P5	61.70	0.0133	0.8244
n-P6	24.80	0.0269	0.6686
n-P7	0.00	0.0158	0.0000
n-P8	-19.00	0.0076	-0.1449
n-P9	-17.00	0.0065	-0.1116
n-P10	-16.01	0.0000	0.0000
n-P11	-14.10	0.0005	-0.0083
i-P5	92.30	0.0275	2.5431
i-P6	95.60	0.0825	7.8895
i-P7	92.80	0.0874	8.1185
i-P8	100.00	0.0368	3.6809
i-P9	101.10	0.0126	1.2761
i-P10	94.20	0.0041	0.3944
ACP6	91.30	0.0205	1.8774
ACP11	70.00	0.0009	0.0661
ACH6	83.00	0.0085	0.7058
ACH7	74.80	0.0053	0.4014
ACH8	45.60	0.0016	0.0737
ACH9	17.80	0.0009	0.0167
ACH10	70.31	0.0002	0.0163
A6	108.00	0.0617	6.6742
A7	120.10	0.1331	16.9967
A8	107.90	0.1919	20.7157
A9	101.50	0.1409	15.3113
A10	100.40	0.0618	6.2147
RON_{mez}=	\sumRON_i x fracc.vol.=		96.12

Tabla A4-4. Cálculo del RON de la nafta reformada a 813 K.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.0041	0.0000
P2	0.00	0.0052	0.0000
P3	98.90	0.0121	1.2046
n-P4	93.80	0.0399	3.7473
n-P5	61.70	0.0160	0.9888
n-P6	24.80	0.0347	0.8622
n-P7	0.000	0.0105	0.0000
n-P8	-19.00	0.0034	-0.0647
n-P9	-17.00	0.0016	-0.0275
n-P10	-16.01	0.0000	0.0000
n-P11	-14.10	0.0004	-0.0063
i-P5	92.30	0.0324	2.9927
i-P6	95.60	0.1044	9.9892
i-P7	92.80	0.0574	5.3272
i-P8	100.00	0.0161	1.6196
i-P9	101.10	0.0030	0.3097
i-P10	94.20	0.0004	0.0398
ACP6	91.30	0.0276	2.5262
ACP11	70.00	0.0007	0.0533
ACH6	83.00	0.0117	0.9725
ACH7	74.80	0.0039	0.2983
ACH8	45.60	0.0008	0.0366
ACH9	17.80	0.0002	0.0047
ACH10	70.31	2.7E-05	0.0019
A6	108.00	0.0859	9.2812
A7	120.10	0.1434	17.2330
A8	107.90	0.1890	20.3951
A9	101.50	0.1376	13.9672
A10	100.40	0.0564	5.6629
RON_{mez}=	∑RON_i x fracc.vol.=		97.41

Tabla A4-5. Cálculo del RON de la nafta reformada a 773 K.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.0018	0.0000
P2	0.00	0.0022	0.0000
P3	98.90	0.0057	0.5700
n-P4	93.80	0.0223	2.0995
n-P5	61.70	0.0097	0.6001
n-P6	24.80	0.0230	0.5715
n-P7	0.00	0.0196	0.0000
n-P8	-19.00	0.0135	-0.2569
n-P9	-17.00	0.0150	-0.2553
n-P10	-16.01	0.0000	0.0000
n-P11	-14.10	0.0007	-0.0107
i-P5	92.30	0.0204	1.8906
i-P6	95.60	0.0719	6.8818
i-P7	92.80	0.1107	10.2799
i-P8	100.00	0.0662	6.6290
i-P9	101.10	0.0294	2.9750
i-P10	94.20	0.0162	1.5308
ACP6	91.30	0.0159	1.4554
ACP11	70.00	0.0009	0.0692
ACH6	83.00	0.0067	0.5612
ACH7	74.80	0.0062	0.4646
ACH8	45.60	0.0025	0.1149
ACH9	17.80	0.0018	0.0331
ACH10	70.31	0.0007	0.0543
A6	108.00	0.0477	5.1516
A7	120.10	0.1191	14.3039
A8	107.90	0.1804	19.4652
A9	101.50	0.1290	13.0993
A10	100.40	0.0595	5.9779
RON_{mez}=	\sumRON_i x fracc.vol.=		94.25

Tabla A4-6. Cálculo del RON de la nafta reformada a 18,000 BPD.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.0030	0.0000
P2	0.00	0.0038	0.0000
P3	98.90	0.0093	0.9258
n-P4	93.80	0.0332	3.1211
n-P5	61.70	0.0135	0.8367
n-P6	24.80	0.0285	0.7074
n-P7	0.00	0.0144	0.0000
n-P8	-19.00	0.0064	-0.1222
n-P9	-17.00	0.0050	-0.0853
n-P10	-16.01	0.0000	0.0000
n-P11	-14.10	0.0005	-0.0079
i-P5	92.30	0.0281	2.5971
i-P6	95.60	0.0878	8.3968
i-P7	92.80	0.0806	7.4797
i-P8	100.00	0.0311	3.1179
i-P9	101.10	0.0097	0.9812
i-P10	94.20	0.0027	0.2630
ACP6	91.30	0.0218	1.9936
ACP11	70.00	0.0009	0.0642
ACH6	83.00	0.0087	0.7238
ACH7	74.80	0.0046	0.3484
ACH8	45.60	0.0013	0.0593
ACH9	17.80	0.0006	0.0121
ACH10	70.31	0.0001	0.0103
A6	108.00	0.0684	7.3888
A7	120.10	0.1369	16.4459
A8	107.90	0.1938	20.9154
A9	101.50	0.1422	14.4371
A10	100.40	0.0619	6.2151
RON_{mez}=	\sumRON_i x fracc.vol.=		96.82

Tabla A4-7. Cálculo del RON de la nafta reformada a 30,000 BPD.

Compuesto	RON_i (Rodríguez y Ancheyta, 2011)	Fracción vol.	RON_i x fracc. vol.
P1	0.00	0.0026	0.0000
P2	0.00	0.0033	0.0000
P3	98.90	0.0083	0.8246
n-P4	93.80	0.0309	2.9016
n-P5	61.70	0.0129	0.8010
n-P6	24.80	0.0254	0.6317
n-P7	0.00	0.0174	0.0000
n-P8	-19.00	0.0093	-0.1785
n-P9	-17.00	0.0089	-0.1526
n-P10	-16.01	0.0000	0.0000
n-P11	-14.10	0.0006	-0.0089
i-P5	92.30	0.0265	2.4527
i-P6	95.60	0.0774	7.4012
i-P7	92.80	0.0962	8.9359
i-P8	100.00	0.0450	4.5082
i-P9	101.10	0.0171	1.7345
i-P10	94.20	0.0067	0.6340
ACP6	91.30	0.0191	1.7482
ACP11	70.00	0.0009	0.0680
ACH6	83.00	0.0083	0.6923
ACH7	74.80	0.0064	0.4795
ACH8	45.60	0.0021	0.0962
ACH9	17.80	0.0013	0.0241
ACH10	70.31	0.0003	0.0279
A6	108.00	0.0547	5.9079
A7	120.10	0.1282	15.4025
A8	107.90	0.1889	20.3881
A9	101.50	0.1384	14.0497
A10	100.40	0.0614	6.1668
RON_{mez}=	∑RON_i x fracc.vol.=		95.53