



UNIVERSIDAD  
**CIENFUEGOS**  
Carlos Rafael Rodríguez

**Universidad de Cienfuegos**

“Carlos Rafael Rodríguez”

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico

**“Propuesta de reconversión de la unidad de isomerización de pentano de la Refinería de Petróleo Camilo Cienfuegos de alta a baja temperatura”**



**Autor**

Dayamí Molina Cuéllar

**Tutor**

MSc. Serguei Varela Pared

**Consultantes**

Ing. Miniam Paredes del Sol, Msc. Yordan Pereira Mederos

**Cienfuegos, 2014**

# *Agradecimientos*



## Agradecimientos

*Dooy gracias a las personas más importantes en mi vida, y que han luchado hombro a hombro para verme realizada; mi padre y mi madre: Agustín F. Molina Mejías y Ana M. Molina Cuéllar. Por levantarme de cada caída y limpiar mis lágrimas en los momentos más difíciles de mi vida. Jamás terminaré de contribuirles todo lo que han hecho por verme plenamente consumada, pero sin duda dedico cada día de mi existencia y todos mis triunfos a ellos.*

*Agradezco a mi hermana Dayana Molina Cuéllar que junto con su esposo Georblis Freire de la Cruz, que de igual forma han recorrido gran parte de mi vida y que sin su gran ayuda emocional no hubiese podido seguir adelante.*

*Quiero agradecer a mi pequeña pero muy grande sobrinita Rachel M. Freire Molina por traerme alegría en estos tiempos de insomnio.*

*A mi vecina Pura por su ayuda y apoyo, junto con su esposo Aldo me permitió el uso de sus equipos de trabajo para la realización de este trabajo, desde el fondo de mi corazón gracias.*

*Al MSc. Serguei Varela Pared quien desinteresadamente me brindó su servicio incondicional y que sin su apoyo nada de esto hubiese sido posible hoy en día, por todo esto y mucho más gracias Sergue.*

*A todos los trabajadores del Departamento de Procesos del Proyecto de Expansión de la Refinería de Cienfuegos le doy las gracias en especial a Fernando Piñon, Luis E. Matienzo, Ariel Sánchez y Luismar (Tito).*

*A cada persona que me apoyó en el transcurso de mis estudios universitarios, le doy las gracias.*

*Dedicatória*



## Dedicatoria

*A mis padres. Por ser mi sostén para alcanzar mis logros y mis metas en la vida.*

*A mi hermana. Por su apoyo y consejos, cuando los necesite después de una recaída.*

# *Resumen*



## **Resumen**

En el siguiente trabajo se realiza una propuesta de reconversión de la unidad de isomerización en la refinería de Cienfuegos, con el fin de escoger un esquema y catalizador que permita la conversión a baja temperatura de las parafinas  $C_5$  y  $C_6$  con la nueva alimentación, por lo que fue necesario una revisión bibliográfica acerca de las disímiles tecnologías de isomerización existentes, los diferentes catalizadores; con sus respectivas reacciones y los esquemas que representan este proceso, se realiza un muestreo de los análisis cromatográficos (PIANO) por tres años, de la fracción HK-70, sometiénolo a un procesamiento estadísticos utilizando el método de *Estadística Descriptiva Clásica*, con el objetivo de obtener la composición de la materia prima para la nueva mezcla de crudos, se confecciona un *Algoritmo de Selección de Esquemas de Isomerización* teniéndose en cuenta la composición de la materia, número de octano típico de cada esquema y costo del esquema respecto al esquema en un solo paso, el cual permite proponer la tecnología de isomerización aplicable al esquema y las condiciones existentes, se elabora una *Matriz de Evaluación de Catalizadores*, analizándose para cada uno los aspectos Operacionales, Técnicos, no Técnicos y Medioambientales, permitiendo proponer el catalizador más adecuado a las condiciones existentes.

Palabras clave: isomerización, materia prima, catalizador y esquema.

*Abstract*



## **Abstract**

This paper puts forward a proposal for reconversion of the isomerization unit in Cienfuegos Refinery, in order to select both a scheme and a catalyst allowing low temperature conversion of C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> paraffins with the new feed. For such purposes, a literature review had to be performed on the various existing isomerization technologies and catalysts. With their relevant reactions and the schemes encompassed in this process, a sampling of the chromatography analyses (PIANO) of the HK-70 fraction was performed over 3 years, submitting it to statistical processing in order to obtain the feedstock composition for the new crude oil blend. An *Isomerization Scheme Selection Diagram* was developed, taking into consideration the feedstock composition, the typical octane number in each scheme, as well as the cost with respect to the one-step scheme, which allows proposing the applicable isomerization technology to the scheme and the existing conditions. A *Catalyst Assessment Matrix* was developed, analyzing for each the Operational, Technical, Non-Technical and Environmental factors, allowing to propose the most suitable catalyst to the existing conditions.

Keywords: Isomerization, feedstock, catalyst, scheme.

# *Índice*



## Índice

Introducción: .....	9
Capítulo I: Marco teórico .....	11
1.1. Origen del petróleo. ....	11
1.2. Composición y propiedades de los crudos.....	11
1.2.1. Composición.....	11
1.3. Propiedades y características de los productos de la refinación. ....	13
1.3.1. Generalidades. ....	13
1.3.2. Propiedades principales de los productos de la refinación. ....	13
1.3.3. Características de los productos de la refinación .....	14
1.4. Métodos de mejoramiento de octanaje. ....	15
1.4.1. Reformación catalítica.....	15
1.4.2. Alquilación.....	15
1.4.3. Isomerización .....	15
1.5. Reacciones del proceso de Isomerización.....	17
1.5.1. Principales reacciones de la Sección de Hidrotratamiento:.....	18
1.5.2. Principales reacciones de la Sección de Isomerización:.....	19
1.6. Variables de reacción en el proceso de isomerización. ....	22
1.7. Condiciones de equilibrio termodinámico .....	23
1.8. Catalizadores de Isomerización.....	24
1.8.1. Tipos de catalizadores de Isomerización.....	24
1.8.2. Función de los catalizadores de isomerización: .....	28
1.9. Esquemas de Isomerización. ....	30
1.9.1. Principales esquemas de isomerización.....	30
Capítulo II: Diseño metodológico.....	36
2.1. Descripción del esquema de Isomerización actual. ....	36
2.1.1. Características generales de la sección 500 .....	36
2.1.2. Bloques tecnológicos de la sección: .....	36
2.1.3. Tipo de catalizador utilizado: .....	37
2.1.4. Descripción del esquema tecnológico.....	37

2.2.	Selección de la materia prima (composición) a través de métodos estadísticos. ....	45
2.2.1.	Pasos a seguir en la herramienta MINITAB. ....	47
2.3.	Selección del esquema de isomerización.....	51
2.4.	Selección del catalizador.....	52
Capítulo III: Análisis de los resultados.....		60
3.1.	Evaluación y selección de la composición de la fracción HK-70 procedente de la nueva mezcla de crudos.....	60
3.2.	Selección del esquema apropiado para la tecnología existente de isomerización.....	63
3.3.	Selección del Catalizador apropiado para las condiciones existentes. ....	65
3.4.	Propuesta de modificaciones al esquema actual.....	67
Conclusiones: .....		72
Recomendaciones: .....		74
Bibliografía: .....		75
Anexos.....		80

# *Glosario de Términos*



**Aromáticos:** Está constituida por una familia de hidrocarburos cuyo radical es el benceno, que tiene por fórmula  $C_6H_6$ . Todos los compuestos de la serie aromática se caracterizan por contener en su fórmula uno o varios anillos aromáticos o bencénicos. En las gasolinas presentan un comportamiento antidetonante similar al de los componentes parafínicos de cadena ramificada; tienen además una cierta influencia en la formación de gomas. Producen algunas emisiones de gases en el escape que son consideradas perjudiciales y cancerígenas.

**Hidrocarburo:** Compuesto químico cuya estructura se encuentra compuesta por átomos de hidrogeno y de carbono estrechamente unidas por enlaces químicos, presentando una configuración lineal o ramificada.

**Parafinas:** Parafina, o hidrocarburo de parafina, es también el nombre técnico de los alcanos en general, aunque en la mayoría de los casos se refiere específicamente a un alcano lineal o alcano normal, si posee ramificaciones los isoalcanos también son llamados isoparafinas.

**Naftenos:** Hidrocarburos saturados constituidos por uno o más anillos de átomos de carbono. También se denominan ciclo parafinas o parafinas de cadena cerrada. En la gasolina presentan generalmente un número de octano bastante alto.

**C<sub>2</sub>:** Parafinas de 2 átomos de carbono nombrado etano.

**C<sub>3</sub>:** Parafinas de 3 átomos de carbono nombrado propano.

**C<sub>4</sub>:** Parafinas de 4 átomos de carbono nombrado butano. También es conocido como n-butano.

**C<sub>5</sub>:** Parafinas de 5 átomos de carbono nombrado pentano. Es conocido como también como n-pentano.

**C<sub>6</sub>:** Parafinas de 6 átomos de carbono nombrado hexano. Es conocido como también como n-hexano.

**C<sub>6+</sub>:** Parafinas de 6 átomos de carbono a más.

**C<sub>7</sub>:** Parafinas de 7 átomos de carbono.

**C<sub>7+</sub>:** Parafinas de 7 átomos de carbono a más.

**C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>:** Parafinas de 5 y 6 átomos de carbono.

**C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>:** Corte de hidrocarburos desde 1 átomos de carbono hasta 4.

**C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>:** Corte de hidrocarburos desde 5 átomos de carbono hasta 6.

**nC<sub>5</sub>:** Normal pentano.

**nC<sub>6</sub>:** Normal hexano.

**nC<sub>7</sub>:** Normal heptano.

**i- C<sub>4</sub>:** Iso-Butano.

**i- C<sub>5</sub>:** Iso- Pentano.

**i- C<sub>6</sub>:** Iso- Hexano.

**DMB o DMC<sub>4</sub>:** Dimetil Ciclo Butano.

**DMC<sub>3</sub>:** Dimetil Ciclo Propano.

**DCP:** Dimetil Ciclo Pentano.

**DMP o DMC<sub>5</sub>:** Dimetil Pentano.

**MC<sub>6</sub>:** Metil Hexano.

**MCP:** Metil Ciclo Pentano.

**CC<sub>6</sub>:** Ciclo hexano

**MCB:** Metil Ciclo Butano.

**MP o MC<sub>5</sub>:** Metil Pentano.

**Cis:** Posición en el anillo hidrocarbonado

**Tr:** Posición en el anillo hidrocarbonado

**Penteno:** Es un Alqueno con fórmula molecular C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.

**CyC<sub>5</sub>:** Ciclo-pentano, compuesto cíclico hidrocarbonado de 5 átomos de carbono.



**RON:** Número de Octano de Investigación.

**MON:** Número de Octano del Motor.

**DP:** Esquema de isomerización con una torre depentanizadora, eliminación de pentano.

**DIP:** Esquema de isomerización con una torre deisopentanizadora, eliminación de i-C<sub>5</sub>.

**DIH:** Esquema de isomerización con una torre deisohexanizadora, eliminación de i-C<sub>6</sub>.

**HK-70:** Nafta virgen ligera, la misma es la alimentación de la Sección de Isomerización de la Refinería de Cienfuegos.

**VAN:** Valor Actual Neto.

**TIR:** Tasa de Interna de Retorno.

**HC:** Hidrocarburo.

**LSHV:** Velocidad espacial, en sus siglas en inglés Liquid Space Hourly Velocity.

*Introducción*



## **Introducción:**

A través de los años se han ido incrementando las exigencias de calidad para los combustibles, a las que en el presente se adicionan las impuestas por las regulaciones medioambientales. La supresión del empleo de tetraetilo de plomo y la resistencia al uso del Metil Terbutil Éter (MTBE), así como las regulaciones en cuanto al contenido de benceno (0.62 %, por sus propiedades cancerígenas) y de azufre en las gasolinas han conducido a un incremento del contenido de parafina con elevado índice de octano en la mezcla de gasolina.

La fracción de nafta virgen ligera formada básicamente por los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> posee un bajo octanaje (en el orden de las 70 unidades) debido a la poca proporción de hidrocarburos ramificados. La isomerización de este corte hace posible su transformación en un producto valioso con octanaje que va desde 84 hasta 92 RON, siendo un componente perfecto para la mezcla de gasolina. La inclusión de un isomerizador en el esquema de una refinería permite elevar el octanaje en la gasolina entre 1 % y 3 %, además de hacer posible el ajuste del corte de alimentación al reformador para reducir el contenido de benceno y sus precursores, incorporándolos a la materia prima del isomerizador.

En la actualidad se estima que internacionalmente la proporción de isomerizado en el pool de gasolina es 1:1 respecto a la nafta reformada reduciendo así el contenido de aromáticos totales en la gasolina cuya presencia está regulada en el orden del 35 %. Son numerosas las referencias acerca de la conversión de reformadores semiregenerativo tradicionales en isomerizadores por la similitud de muchos de sus componentes principales de ambas tecnologías rusos (Neftehim), americanos (UOP) y franceses (AXENS) así lo han hecho en diversas refinerías.

En la actualidad cubana, por la tecnología y los requerimientos de calidad impuestos en el catálogo de especificaciones de CUPET (Anexo # 1), se comercializa la gasolina con índices de calidad inferiores a los internacionales.

La refinería "Camilo Cienfuegos" está ubicada al norte de la bahía de Cienfuegos, es una de las grandes inversiones que se iniciaron con la colaboración de la desaparecida Unión Soviética, la misma tiene entre sus instalaciones una unidad de isomerización (sección

500) que por diversas razones nunca fue puesta en explotación y fue destinada para la isomerización del normal pentano existente en la fracción estable HK-70 y a los efectos de obtener un compuesto iso-parafínico de alto octanaje (90 RON) para ser usado como componente de mezcla de gasolina, separando el contenido de hexano, utilizándolo directamente como componente de gasolina.

Debido a la alta temperatura de reacción que limita la conversión de las parafinas de 5 átomos de carbono e imposibilita la conversión de los hidrocarburos de 6 átomos de carbono y a los altos costos de operación de la unidad de isomerización de la refinería de Cienfuegos, unido al desarrollo que se ha alcanzado en los procesos de isomerización, es de particular importancia poner a producir ese isomerizador y emplear como materia prima la fracción C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> con lo cual la Refinería lograría incrementar su rentabilidad y mejorar los índices de calidad de la gasolina. Esta realidad nos lleva a plantearnos la necesidad de reconvertir la tecnología existente de alta temperatura a baja temperatura utilizando la nueva alimentación proveniente de la mezcla de los crudos 88 % de *Mesa-30* y 12 % de *Merey-16* para determinar las modificaciones necesarias con el objetivo de operar con un esquema y catalizador diferente que permita la conversión del normal hexano y la disminución de la temperatura de reacción.

A favor de la idea de la remodelación, además de la imperiosa necesidad económica y ambiental, hay que decir que la sección 500 está dotada de muchos de los componentes básicos y más costosos de los que se requiere para crear un esquema que responda a las necesidades.

### **Problema científico**

Existe un esquema y un catalizador con alta temperatura de reacción que imposibilita la conversión de las parafinas de 6 átomos de carbono.

### **Hipótesis**

Con la selección del esquema y el catalizador que opere a bajas temperaturas es posible en la unidad de Isomerización de la Refinería de Cienfuegos la conversión de los compuestos de 6 átomos de carbono.

**Objetivo general**

Seleccionar un esquema y catalizador que permita la conversión a baja temperatura de los compuestos parafínicos de 5 y 6 átomos de carbono presentes en la alimentación procedente de la mezcla de crudos Mesa 30-Merey 16.

**Objetivos específicos**

- ✓ Realizar una revisión bibliográfica acerca de los esquemas y las tecnologías de isomerización.
- ✓ Analizar el catalizador existente respecto a los catalizadores más utilizados para este esquema.
- ✓ Recolectar y procesar estadísticamente los datos de composición de la alimentación a la unidad de isomerización.
- ✓ Confeccionar una matriz de evaluación de catalizadores de isomerización.
- ✓ Confeccionar un esquema de selección de tecnologías de isomerización.

**Resultados Esperados**

1. Obtener la composición representativa de la fracción HK-70 para la nueva mezcla de crudos.
2. Poseer una metodología para la evaluación de diferentes tipos de catalizadores de isomerización que permita seleccionar el más adecuado a las condiciones existentes.
3. Lograr un esquema que permita la selección de la tecnología de isomerización de acuerdo a las condiciones existentes.
4. Proponer el tipo de catalizador y las modificaciones a la tecnología existente con vista a operar a bajas temperatura y permitir la conversión de las parafinas de 6 átomos de carbono, permitiendo un ahorro energético por concepto de combustión de fuel oil en el horno y la disminución de las emisiones de gases de invernadero producto de la combustión.

# Capítulo 7



## Capítulo I: Marco teórico

### 1.1. Origen del petróleo.

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que frecuentemente contienen cantidades significativas de azufre, nitrógeno y oxígeno. Así también concentraciones menores de níquel, vanadio y otros elementos. Dos teorías sostienen su origen y formación, las cuales, admiten su naturaleza fósil.

La primera, contempla la formación del crudo como resultado de la deposición de restos orgánicos en los fondos marinos, datados entre 30 y 180 millones de años. Resultado de la acción combinada de la descomposición de animales y vegetales, plancton, algas, que en interacción con bacterias en condiciones anaerobias y en presencia de altas temperaturas y presiones, permitieron la descomposición paulatina de estas (*Munecas, 2005*).

La segunda teoría plantea que el petróleo es el resultado de la transformación de esta masa orgánica depositada en los fondos marinos, durante más de 10 millones de años a causa de procesos bioquímicos en un principio y procesos térmicos a bajas temperaturas al final (*Carpio, 1997*).

### 1.2. Composición y propiedades de los crudos.

#### 1.2.1. Composición

La formación química del petróleo crudo es muy variada, tanto en los elementos presentes como en los compuestos químicos contentivos (*Anexo # 2 y 3*). Su composición elemental está comprendida, *normalmente*, dentro de los siguientes intervalos:

**Tabla 1. Composición elemental del petróleo crudo. Fuente: Elaboración propia**

Elementos	Carbono	Hidrógeno	Azufre	Nitrógeno	Oxígeno	Metales
% Peso	84 - 87	11 - 14	0 - 8	1.6	1.8	0.1

Los hidrocarburos presentes en el crudo se clasifican en tres tipos dependiendo de las cadenas orgánicas hidrocarbonadas: parafinas (*Anexo # 4*), naftenos (*Anexo #5*), y aromáticos (*Anexo # 6*) (*Gary, y otros, 2001*).

## **Propiedades**

Para la determinación de la calidad del petróleo crudo, a partir de conocimientos básicos, se consideran las siguientes propiedades: densidad, contenido en azufre, curva True Boiling Point, en adelante TBP, viscosidad, factor de caracterización, libro de crudo Crude Assay y número de neutralización o acidez (*Urpí, 2000*). Pertinente a este estudio se toma como referente las propiedades descritas a continuación.

### **Densidad**

La densidad en °API se define a partir de la densidad relativa o “Specific Gravity 60/60°F”. Según Lluch Urpí, “la densidad en °API da una idea de la ligereza del crudo, siendo más ligero cuanto mayor sea el °API, por lo tanto siendo más favorable para la obtención de destilados con mayor valor agregado como la gasolina, JET y diesel. Los crudos ligeros están en el rango de 43 a 30 °API, y los pesados de 23-10 °API” (*Urpí, 2000*).

### **Azufre**

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de la refinación que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido; siendo necesaria su eliminación mediante procesos que encarecen la operación. El contenido de azufre normalmente se encuentra en el intervalo de 0,2 - 4 % en peso (*Urpí, 2000*).

### **Viscosidad**

La viscosidad cinemática, que puede describirse como una medida de la resistencia de un líquido a su flujo y se mide como el tiempo que un líquido tarda en descender en condiciones de gravedad a través de una restricción calibrada. Normalmente, los valores de viscosidad suelen darse en centistokes aunque en ocasiones, estos valores pueden encontrarse en Segundos Saybolt Universal o en Segundo Saybolt Furol.

### 1.3. Propiedades y características de los productos de la refinación.

#### 1.3.1. Generalidades.

El crudo no tiene aplicaciones prácticas tal y como se obtiene del yacimiento, sin embargo, sometido a las operaciones básicas de la industria de refinación, da lugar a un conjunto de productos de uso energético directo, y otros, que son materia prima de la industria petroquímica. De forma genérica pueden listarse los siguientes productos: Gases licuados *LPG* (Propano y Butano); fuelóleos para hornos y calderas; gasolinas automotor y aviación; disolventes; turbo combustible de aviación; diesel automotor; aceites lubricantes; gasóleos de calefacción o Heating Oil; fuel oil bunker para buques; coque combustible; betunes para la fabricación de asfaltos; azufre; extractos aromáticos y parafinas (*Urpí, 2000*).

El rendimiento que se obtiene de cada producto en una refinería dependerá del crudo procesado y el sistema de refinación utilizado.

#### 1.3.2. Propiedades principales de los productos de la refinación.

##### Destilación ASTM-D86

Es una prueba rápida, no costosa, para evaluar el rango de destilación de la fracción destilada. Se lleva a cabo en condiciones atmosféricas y un considerable craqueo de la muestra ocurre cuando se alcanza una temperatura de 343 °C. En este método se destila una muestra de 100 ml en las condiciones especificadas, efectuándose observaciones sistemáticas de las temperaturas y los volúmenes de condensado recogido. Las temperaturas no necesariamente corresponden al punto inicial de ebullición del material en la mezcla. El punto final es más bajo que el del material más pesado de la misma (*Ortiz, 2004*).

##### Presión de Vapor Reid.

La Presión de Vapor Reid, *en lo adelante RVP*, no es más que la presión relativa desarrollada por los vapores desprendidos por una muestra de combustible encerrada en un recipiente metálico a 37,8 °C. Este análisis es realizado únicamente a los productos ligeros, GLP, naftas y gasolinas, mediante las normas ASTM D-323 y ASTM D-1267 (*Ortiz, 2004*).

## **Número de Octano**

Es la característica esencial de las gasolinas utilizadas en los motores de encendido por bujía. Determina las cualidades de combustión de hidrocarburos y sus condiciones óptimas de utilización, y está, estrechamente asociada a la noción de rendimiento (*Ortiz, 2004*).

El comportamiento antidetonante de las gasolinas se define con el término “número de octano” y los compuestos de referencia son: Heptano, número de octano 0; Iso-octano, número de octano 100. Dado que la tendencia a la detonación depende de las condiciones de funcionamiento.

Existen dos números de octano, el *MON*, que reproduce las condiciones de circulación en carretera y el *RON*, que representa estas mismas condiciones de circulación en ciudad.

## **Punto de Inflamación**

El Punto de inflamación mide la temperatura mínima a la que una llama produce la inflamación de los gases producidos por la evaporación superficial del combustible confinado en un vaso abierto o cerrado. Ofrece una indicación de las condiciones de seguridad que deben adoptarse en la utilización del combustible para prevenir accidentes (*Urpí, 2000*).

### **1.3.3. Características de los productos de la refinación**

#### **Jet Fuel**

El Jet Fuel es el combustible para turbinas de reacción utilizado en la industria aeronáutica. Está constituido por hidrocarburos no olefínicos, entre 9 y 13 átomos de carbono y que destilan en un intervalo de temperatura de ebullición entre los 150 a 300 °C.

#### **Diesel**

El diesel es el resultado de una mezcla de varios componentes, obtenidos en procesos de refinación. Normalmente, está compuesto por mezclas de turbo combustible, destilados medios de destilación directa del crudo, normalmente hidrodesulfurados, y los procedentes de las unidades de conversión.

## Gasolina

Es el combustible utilizado en los automóviles de explosión. Resultado de una mezcla de distintos componentes obtenidos en los procesos de refinación, hidrocarburos desde 4-11 átomos de carbono, que destilan entre los 25 y los 220 °C. Pueden contener componentes oxigenados como etanol en proporciones variables y tiene también, un contenido muy bajo, del orden de las partes por millón a azufre, y nitrógeno. Además de la principal especificación medida a las gasolinas *Número de Octano*, existen otras, que se relacionan a continuación: RVP, Azufre, Densidad, Curva de Destilación ASTM D-86, Oxigenados y Período de Inducción.

### 1.4. Métodos de mejoramiento de octanaje.

#### 1.4.1. Reformación catalítica

La reformación catalítica es un proceso químico utilizado en la refinación del petróleo. Es fundamental en la producción de gasolina. Su objetivo es aumentar el número de octano de la nafta pesada obtenida de la destilación atmosférica del crudo. Se consigue mediante la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en iso-parafínicos y aromáticos. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso que se aprovecha en otros procesos de refinación. Para ello, se utilizan altas temperaturas, presiones moderadas y catalizadores sólidos de platino y otros metales nobles soportados sobre alúmina (<http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso-químico>, 2013).

#### 1.4.2. Alquilación

La alquilación es un proceso que permite obtener componentes de gasolina a partir de hidrocarburos insaturados en C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> Consiste, en la adición de iso-butano a compuestos: olefínicos, butenos (especialmente n-buteno), propileno y también amilenos (Urpí, 2000).

#### 1.4.3. Isomerización

La isomerización pertenece a los procesos catalíticos selectivos, ya que reorganiza las moléculas de hidrocarburo, pero sólo convierte las cadenas rectas de los hidrocarburos parafínicos normales en una cadena ramificada (iso-parafinas). Por destilación se separa la

corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Este proceso convierte el n-C<sub>4</sub>, n-C<sub>5</sub> y n-C<sub>6</sub> en sus respectivos isómeros ramificados. Los dos procesos de isomerización claramente diferenciados son: isomerización de C<sub>4</sub> que produce materia prima para la alquilación y la isomerización del C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> que incrementa el valor agregado a las corrientes de naftas livianas de topping y obteniendo una nafta isomerizada de mayor octanaje que se utiliza para elevar el índice de octano.

Algunos de los componentes parafínicos normales de cadena recta de la nafta ligera de destilación directa tienen un bajo índice de octano, tales componentes se convierten en isómeros de cadena ramificada y alto octanaje reorganizando los enlaces entre átomos, sin cambiar el número o la clase de átomos. La isomerización utiliza un catalizador distinto al de reforma catalítica (*Krus*).

Las reacciones de isomerización del n-C<sub>5</sub> y n-C<sub>6</sub> están limitadas termodinámicamente y en consecuencia, la conversión es mayor a temperaturas bajas. Éstas, tiene la característica de ser muy rápidas, tanto que, las concentraciones reales son cercanas a las del equilibrio (*Urpí, 2000*).

Actualmente se focaliza la isomerización de fracciones de pentano y hexano como componentes de naftas, a fin de evitar el uso de aditivos en base a plomo. (*Montesdeoca, 2013*).

La nafta ligera de destilación directa tiene un Índice de octano entre 65-70, dependiendo del tipo de crudo y corte de destilación TBP. Los valores de octano de los componentes normal parafínicos son inferiores que los de los productos ramificados. En la Tabla 2 se ofrecen algunos datos.

**Tabla 2. Propiedades de los hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.** Fuente: Elaboración propia.

Componente	RON	MON	Temperatura de ebullición (C°)
<b>i-C<sub>5</sub> (Isómero obtenido)</b>	93	90	28.2
<b>n- C<sub>5</sub></b>	67	66	36
<b>Ciclo- C<sub>5</sub></b>	101	85	50
<b>2,2 DMB (Isómero obtenido)</b>	93	93	49.9
<b>2,3 DMB (Isómero obtenido)</b>	104	94	57.9
<b>2 Metil C<sub>5</sub></b>	73	73	62
<b>3 Metil C<sub>5</sub></b>	74	74	63.7
<b>n-C<sub>6</sub></b>	30	25	69
<b>MCP</b>	95	80	72
<b>Ciclo-C<sub>6</sub></b>	83	77 <sup>+</sup>	80.74
<b>Benceno</b>	>100	>100	80.1

### 1.5. Reacciones del proceso de Isomerización

Las reacciones típicas en una unidad de Isomerización de nafta son: isomerización de n-C<sub>5</sub>, isomerización de n-C<sub>6</sub>, apertura de anillos nafténicos y saturación de benceno e hidrocraqueo.

El proceso de isomerización puede realizarse en dos secciones: Sección de hidrotratamiento: tiene como objetivo la separación del corte de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> de la carga, y su posterior tratamiento con hidrógeno para eliminar los contaminantes del catalizador. Sección de isomerización: tiene como objetivo la isomerización de las parafinas lineales de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> (<http://gustato.com/petroleo/isomerizacion.html>). Intervienen en cada caso un

grupo de reacciones, estas, ocurren a diferentes velocidades de acuerdo a las condiciones del proceso.

### 1.5.1. Principales reacciones de la Sección de Hidrotratamiento:

#### Desulfurización

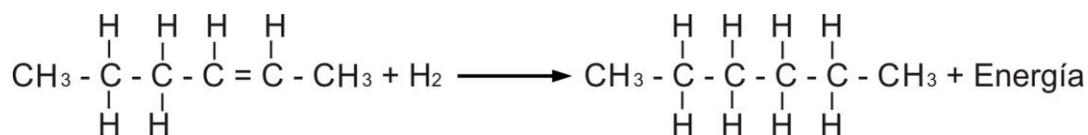
La desulfurización es la eliminación de los compuestos de azufre que desactivan en forma temporal los sitios activos del catalizador de isomerización (<http://gustato.com/petroleo/isomerizacion.html>).



Las reacciones de *desulfurización* se ven favorecidas por un aumento de temperatura. Comienzan a valores de 230 °C y se incrementan a medida que se eleva la temperatura hasta los 340 °C (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).

#### Saturación de olefinas

Saturación de los compuestos olefínicos a parafinas. El calor liberado por la reacción de olefinas en el catalizador de isomerización afecta la termodinámica de la reacción de isomerización (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).



Las reacciones de *saturación de olefinas* se comportan en forma similar a la desulfurización pero son altamente exotérmicas, elevando la temperatura del lecho (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).

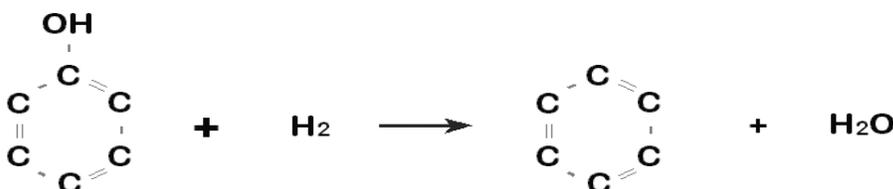
### Denitrificación

Eliminación de los compuestos de nitrógeno que desactivan en forma permanente los sitios activos del catalizador de isomerización (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).



### Eliminación de oxigenados

Eliminación de los compuestos oxigenados que reaccionan con el sitio ácido del catalizador de isomerización, desactivándolo en forma permanente (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).



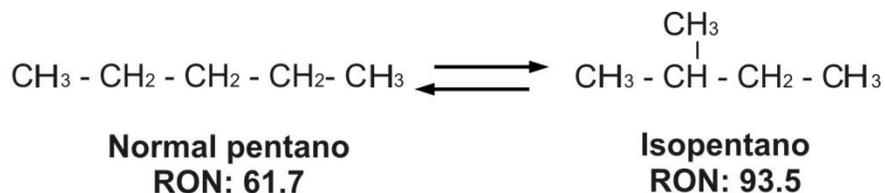
La eliminación de compuestos *oxigenados* y *nitrogenados* es más difícil. Se necesitan temperaturas superiores a las utilizadas para la eliminación de sulfuros (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).

### 1.5.2. Principales reacciones de la Sección de Isomerización:

En la sección de isomerización debido a las condiciones del proceso se producen reacciones de isomerización y reacciones colaterales las cuales se muestran a continuación:

#### Reacciones de Isomerización:

Isomerización de n-C<sub>5</sub>

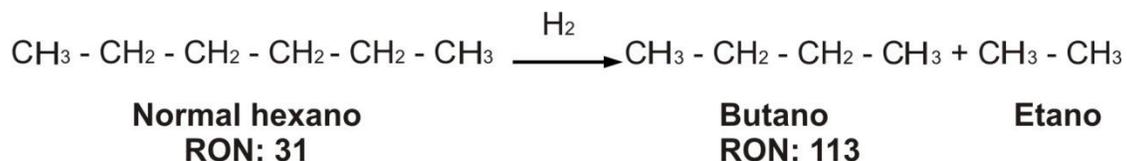




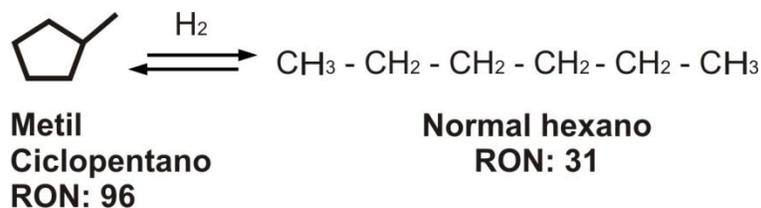
son los que poseen mayor octanaje y como se aprecia, la isomerización del n-hexano es la que mayor aporte hace al octanaje del isomerizado (Antuch, 2013).

### Reacciones colaterales:

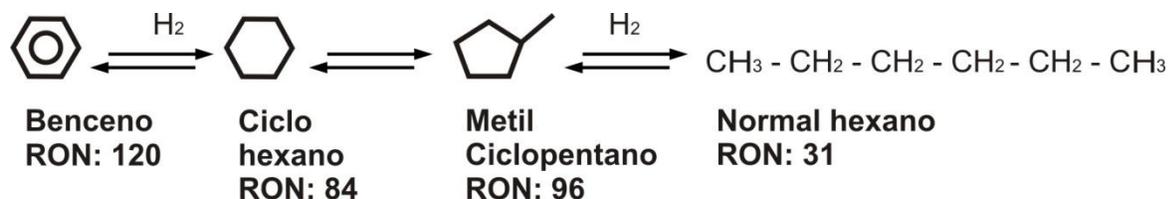
#### Hidrocraqueo



#### Hidrodeciación



#### Saturación del benceno



Son también importantes aquellas reacciones colaterales que no resultan de la isomerización. El hidrocraqueo es el principal causante de la disminución de los rendimientos en líquido, al generar gases, y por otra parte, conducir a la formación de los depósitos de carbón. Las reacciones de apertura del ciclo metil ciclo pentano (hidrodeciación) y las de saturación de benceno conducen a la formación de n-hexano lo que provoca una disminución del octanaje. A estas desventajas, se le suma el hecho de que son fuertemente exotérmicas, provocando el ascenso de la temperatura en el reactor,

introduciendo condiciones adversas desde el punto de vista termodinámico. Es importante señalar que éstas, son además, altas consumidoras de hidrógeno (Antuch, 2013).

### 1.6. Variables de reacción en el proceso de isomerización.

Temperatura: Es la más importante de las variables operativas y la que produce el efecto más inmediato sobre las reacciones. Una temperatura de operación por encima de los 350 °C (elevada), produce un desequilibrio en el sentido de las parafinas normales y una disminución del contenido de isómeros más ramificados que poseen mayor índice de octano. Además, con la subida de la temperatura se comienzan a producir reacciones de hidrocrqueo sobre el catalizador y de coquización (formación de carbón), se baja la selectividad del proceso y se reduce el ciclo entre regeneraciones. Las condiciones de reacción, aunque difieren según el tipo de alimentación y esquema del proceso, suelen ser de unos 120–180 °C (según el catalizador utilizado) (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).

Presión: La presión de operación es de 20 a 30 bar, esta, influye sobre la efectividad en la eliminación de contaminantes y en el ciclo de vida del catalizador. Una elevada presión en el reactor alarga la vida del catalizador debido a que evita la formación de carbón y favorece la eliminación de los contaminantes (<http://gustato.com/petróleo/isomerización.html>).

Relación hidrógeno/hidrocarburo ( $H_2/HC$ ): Se define como los metros cúbicos de hidrógeno presentes en el sistema sobre los metros cúbicos de hidrocarburo a reaccionar. El hidrógeno mantiene el contacto físico entre el hidrocarburo y el catalizador y asegura que las reacciones químicas se produzcan en los sitios activos del catalizador. El hidrógeno en exceso es necesario para evitar la formación de carbón sobre el catalizador. La relación hidrógeno a hidrocarburo determina la presión parcial en el reactor (<http://gustato.com/petróleo/isomerizacion.html>).

El proceso de isomerización tiene una relación  $H_2/HC$  de 4. Altas relaciones Hidrógeno /Hidrocarburo reducen la presión parcial de los hidrocarburos, favoreciendo así la formación de isómeros.

Velocidad espacial: La velocidad espacial se define como la relación entre la carga líquida al reactor y el volumen de catalizador cargado. La misma está relacionada inversamente con el tiempo de contacto de la carga con el catalizador. Una velocidad espacial superior a la de diseño, con un menor tiempo de contacto, puede ocasionar que las reacciones no se produzcan totalmente; mientras que una velocidad espacial inferior a la de diseño, mayor tiempo de contacto, favorece las reacciones de craqueo y deposición de carbón (<http://gustato.com/petroleo/isomerizacion.html>).

En los procesos de isomerización esta relación oscila espacialmente entre 1 y 3 h<sup>-1</sup>. Donde la ecuación que la define es:

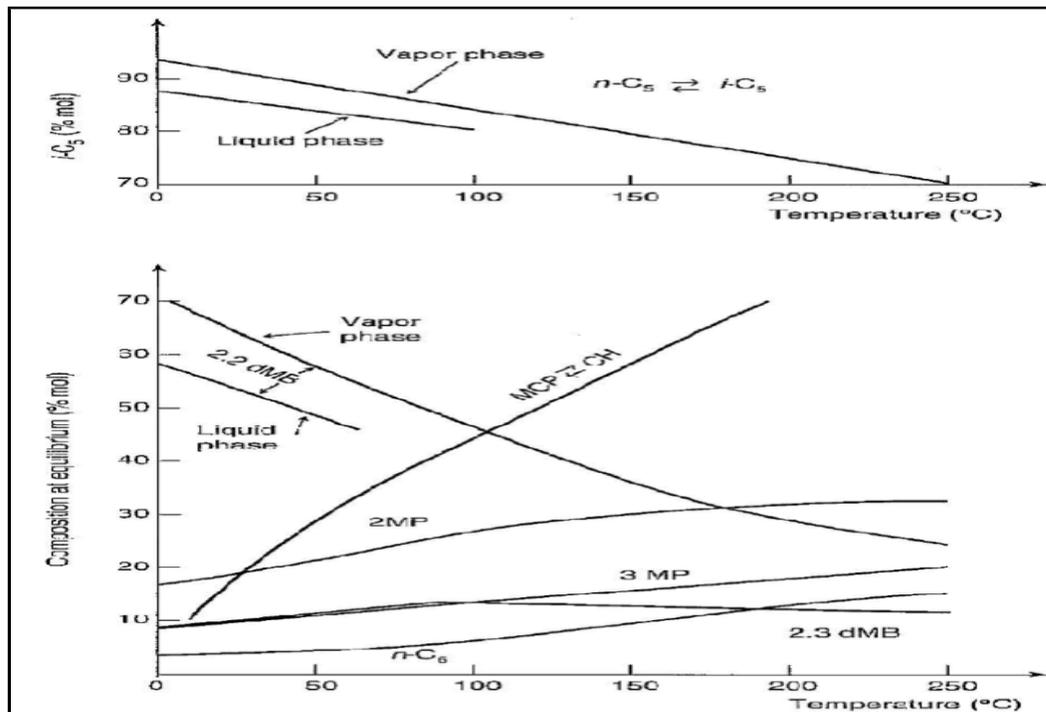
$$V_{\text{-espacial}} = \frac{\text{m}^3 / \text{h}}{\text{m}^3 \text{ catalizador}}$$

### 1.7. Condiciones de equilibrio termodinámico

Para las parafinas C<sub>5</sub> resulta claro que las temperaturas bajas favorecen la formación de las isoparafinas. Para las parafinas C<sub>6</sub> el equilibrio es algo más complejo. En el rango de temperaturas entre 100 °C y 200 °C, la concentración en el equilibrio del isómero de mayor número de octano 2,3DMB es prácticamente constante, mientras que el isómero siguiente en número de octano, el 2,2DMB muestra una disminución en la concentración de equilibrio al aumentar la temperatura. Estas observaciones explican la necesidad de conseguir un catalizador que opere a temperaturas relativamente bajas. Si el tipo de catalizador obliga a operar a temperaturas más altas, disminuye la calidad del isomerizado o requiere reciclo de las parafinas no convertidas, con el consiguiente aumento del costo de inversión y operativo (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*).

En la siguiente figura, se presentan las concentraciones de equilibrio frente a la temperatura para los isómeros de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.

**Figura 1. Curvas de equilibrio termodinámico.** Fuente: Petroleum Refining – P. Leprince Tomo III: Conversion Processes.



## 1.8. Catalizadores de Isomerización.

En el proceso de isomerización existen diferentes tipos de catalizadores los cuales permiten que se realicen las reacciones mencionadas anteriormente, dependiendo de la estructura química del catalizador, las condiciones operacionales y la composición de la alimentación. La gama de catalizadores se mueve desde catalizadores más resistentes y menos activos hasta catalizadores más activos y menos resistentes.

### 1.8.1. Tipos de catalizadores de Isomerización.

Los catalizadores de isomerización de parafinas se pueden dividir en tres grupos, los cuales se describen a continuación:

1. Platino sobre alúmina clorada (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clorada).
2. Platino soportado sobre zeolita (Pt/ H-Zeolita).
3. Oxido metálico sulfatado (Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>).

#### 1.8.1.1. Platino sobre alúmina clorada ( $Pt/Al_2O_3$ clorada):

Se caracterizan por una acidez creciente, son los catalizadores de isomerización de nafta ligera más activos actualmente disponibles, lo que significa que operan a las más bajas temperaturas de isomerización (110-135 °C) y así se alcanzan rendimientos elevados y se obtienen productos de alto octanaje. Es en su configuración básica no regenerable y debe ser reemplazado completamente luego de 1-2 años de operación. Se desactivan de forma permanente por los compuestos oxigenados, como el agua y el CO (monóxido de carbono) (Amanqui Rodríguez, y otros, 2011). Requieren una inyección continua de cloro (5 % en peso es lo más beneficioso para este proceso) para mantener una elevada actividad, circunstancia que obliga a la adición de sosa cáustica en los despojadores con lo que se incrementan los gastos de exportación e impone la necesidad de solucionar el manejo de los desechos de sosa agotada. Exige neutralización posterior de los productos, pues el HCl (cloruro de hidrógeno) acaba siendo liberado en pequeñas cantidades. Necesita presencia de hidrógeno para evitar la formación de coque debido a la alta actividad. El inyectado debe estar hidrofinado pues el nivel de azufre permisible es del orden de 0.5 ppm (Antuch, 2013).

Los procesos basados en catalizadores de  $Pt/Al_2O_3$  clorada, permiten el mayor índice de octano en un solo paso, pero poseen un costo asociado adicional debido a la necesidad de librar a la alimentación de los venenos del catalizador (agregado de desecadores, unidades deoxo, etc.).

#### 1.8.1.2. Platino soportado sobre zeolita (Pt/ Zeolita):

Los catalizadores zeolíticos no se desactivan de forma permanente por el agua u otros compuestos oxigenados y son totalmente regenerables. Presentan larga vida, típicamente entre 10-15 años. No requieren un promotor de haluros, no existiendo inyección de cloruro de o lavador cáustico. Presenta una mayor resistencia a las impurezas y el agua en la materia prima, resiste 100 ppm de azufre en el inyectado de forma permanente e incluso 200 ppm, siendo solo requerido el tratamiento previo de la alimentación en casos de alto grado de contaminación (*Light Naphtha Isomerization*). Las zeolitas son menos ácidas que la alúmina clorada, por lo tanto, que deben ser operados a temperatura de reacción elevadas,

típicamente a 220-300 °C, que es termodinámicamente menos favorable, debido al desfavorable equilibrio termodinámico, alcanzan un menor grado de isomerización y, por tanto, un menor número de octano en el producto, debido a un equilibrio menos favorable para las parafinas ramificadas. Además son menos selectivos, dando más bajos rendimientos de productos. Son los menos activos actualmente y los más consumidores de hidrogeno.

### **1.8.1.3. Platino soportado sobre óxido zirconia sulfatada ( $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ ):**

Los catalizadores de óxido de zirconia sulfatada dado a sus propiedades súper ácidas tienen una alta actividad. Presentan una larga vida entre 8 y 10 años. Reúne las ventajas de los catalizadores para media y bajas temperaturas entre 180-210 °C, logran una mayor selectividad a isómeros. Al igual que las zeolitas posee mayor robustez en lo que respecta a la sensibilidad a impurezas y además son regenerables utilizando un procedimiento de oxidación sencillo (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*). Son tolerantes a niveles moderados de compuestos oxigenados en la alimentación y en el gas de recirculación, como el agua y el CO (monóxido de carbono), eliminando la necesidad de secadores. Como desventaja, se requiere de un compresor para el gas de reciclo. Estos catalizadores no requieren un promotor de haluro, por lo que no hay inyección de cloruro o lavador cáustico. El catalizador es más activo y estable cuando se le adiciona Pt ( $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) y la reacción se lleva a cabo en ambiente de hidrógeno (*Loften, 2004*).

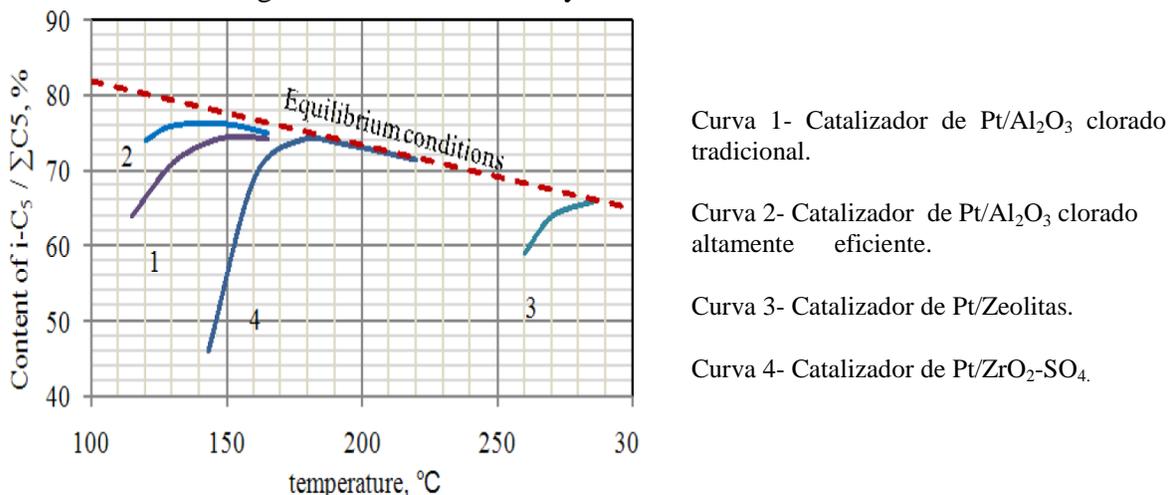
**Tabla 3. Características de catalizadores de isomerización de C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.** Fuente: Conversión de benceno de corrientes parafínicas en reactores de isomerización conteniendo catalizadores Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> – Benítez, y otros.

Características	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> clorada	Pt /Zeolita	Pt/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>
<b>Temperatura (°C)</b>	110-135	220-300	180-210
<b>Presión (atm)</b>	20-30	15-30	15-20
<b>H<sub>2</sub>/HC</b>	< 1	> 4	> 6
<b>Velocidad especial WHSV, (h<sup>-1</sup>)</b>	-	-	-
<b>Venenos (agua, CO<sub>2</sub> y azufre)</b>	Agua < 0.1 ppm, S < 0.5 ppm, CO <sub>2</sub> (todos irrev.)	Agua < 20 ppm S < 30 ppm (reversible)	Agua, S (reversible)
<b>Necesita inyección de Cl y depurado cáustico</b>	si	no	no
<b>Selectividad</b>	Muy buena Excelente	Buena	Muy buena
<b>Regenerabilidad</b>	No	Si	Si
<b>RON del producto</b>	84.0	79.5	81.7

### Estimación Comparativa de los Catalizadores de Isomerización.

La representación comparativa de las concentraciones de equilibrio frente a la temperatura referente al isómero de pentano para los diferentes tipos de catalizadores de isomerización se muestra en la siguiente figura 2 (Amanqui Rodríguez, y otros, 2011):

**Figura 2. Dependencia de la conversión de la normal parafinas con la temperatura según el catalizador empleado.** Fuente: Tendency of Isomerization process development in Russia and foreign countries – Yasakova y otros.



El nivel de conversión de n-parafinas en catalizadores de zeolita es bajo, ya que está limitada por equilibrio termodinámico. En el caso de los catalizadores basados en alúmina clorada y óxidos metálicos sulfatados la conversión de n-parafinas es mayor debido a las condiciones altas de equilibrio para obtener iso-parafinas. La presión influye sobre la estabilidad de los catalizadores, a una elevada presión en el reactor su tiempo de vida se alarga, debido a que evita la formación de coque y favorece la eliminación de los contaminantes (Amanqui Rodríguez, y otros, 2011).

### 1.8.2. Función de los catalizadores de isomerización:

La formulación de los catalizadores de isomerización de nafta ligera comerciales contiene una función metálica y una función de ácido fuerte, estas son las funciones catalíticas que influyen en las reacciones:

✓ Función *metálica*, proporcionada por un metal muy activo y estable a las temperaturas de reacción, donde las reacciones que cataliza son la de hidrogenación–deshidrogenación, que origina olefinas, por deshidrogenación de las parafinas, e hidrogena los restos insaturados formados. Además, la hidrogenación contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, manteniendo limpios y activos los centros ácidos, por hidrogenación de los

precursores de coque. Su actividad debe ser controlada para evitar las reacciones de desmetanización (*Espín, 2013*).

La función *metálica* se puede introducir con la mayoría de los metales del grupo VII de la Tabla Periódica, tales como el níquel, paladio y platino, pero el platino es el más activo y siendo uno de los que se utiliza hoy en día para los catalizadores de isomerización. El contenido de platino (Pt) oscila entre 0,2 y 0,8 % en peso altamente dispersado sobre el soporte ácido (*Espín, 2013*).

✓ Función *ácida*, inducida por un soporte capaz de activar las reacciones de isomerización y ciclación. La acidez debe estar controlada para moderar el hidrocraqueo (*Espín, 2013*). Esta función la realiza el cloro en el caso de los catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  clorada, y tiene como misión llevar a cabo las reacciones de isomerización de n-parafinas, así como catalizar algunas etapas del proceso de reformado.

La función *ácida*, está proporcionada por un soporte de alúmina siendo las estructuras cristalinas más utilizadas las Beta – Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y Gamma – Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La mayoría de los catalizadores comerciales están formados por una u otra estructura, o por una mezcla de las dos, a la que se le adiciona un compuesto halogenado, fundamentalmente cloruro (*Espín, 2013*).

Los catalizadores para la isomerización de parafinas tienen una combinación de ácidos de Lewis fuertes y sitios ácidos de Brónsted que resulta en una variación del nivel de protonación. Un catalizador para la isomerización del tipo fuertemente ácido no sólo debe asistir la etapa de protonación, si no también ser capaz de realizar la hidrogenólisis para saturar los intermediarios olefínicos e hidrocarburos aromáticos y asistir la apertura del anillo de ciclo-parafinas (*Vázquez, 2005*). Todos los catalizadores de isomerización comerciales incluyen platino en la formulación para crear la función de metal. Se prefiere platino para su tolerancia al azufre. Con el platino, el azufre no es un veneno permanente, ya que puede ser despojado.

## 1.9. Esquemas de Isomerización.

La isomerización de la carga de nafta liviana puede realizarse mediante la utilización de diferentes esquemas, dependiendo de la composición de hidrocarburos y el contenido de contaminantes de la alimentación, a pesar de que en cada refinería, debido a lo expresado anteriormente pueden existir diferencias en los esquemas seleccionados para realizar la isomerización de nafta liviana.

En la actualidad existen diferentes diseños de operación, pero puede ser clasificado dentro de dos categorías:

✓ La *isomerización en un paso*: Procesa alimentación fresca en exclusiva. El RON que puede alcanzarse es de 77-80 cuando se utiliza catalizadores de base zeolita y 82-85 con catalizadores promovidos por cloruros (*Canales Canales, y otros, 2004*).

✓ La *isomerización con reciclo*: Recirculación de la fracción no transformada después de hacer una separación de los componentes deseados, bien por destilación o por adsorción en tamices moleculares (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*). Dependiendo de la opción de reciclo, este puede estar formado por normal parafinas o metil-hexano. El número de octano obtenible puede alcanzar 92 RON, en función de la composición de la alimentación, configuración y catalizadores usados. El rendimiento en isomerizado es de 95-98 % según el número de octano exigido a la corriente final (*Canales Canales, y otros, 2004*).

### 1.9.1. Principales esquemas de isomerización.

1. Isomerización directa en un paso.
2. Isomerización con reciclo de nC<sub>5</sub> (con DIP y DP).
3. Isomerización con DIH y reciclo
4. Isomerización con reciclo de nC<sub>5</sub>, nC<sub>6</sub> y metil pentanos.
5. Isomerización con DIP del inyector y DIH del isomerizado.

#### 1.9.1.1. Isomerización directa en un paso.

Denominado también “once-through” (configuración de un paso, ver *Anexo # 7*), ocurre en un solo paso de la materia prima a través de o los reactores. Es un esquema eficiente y

económico por no tener ningún tipo de reciclaje de parafinas no convertidas en su configuración. Su realización requiere de un costo de inversión mínima, por lo que es la solución más económica (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*). El tratamiento en un paso sólo dará resultados interesantes con cargas relativamente ricas en n-hexano, dado que la conversión es tal que la concentración, después de un paso, es del orden de 25 %, mínimo (*Wuithier, 1971*). Aún con el catalizador más activo el octanaje máximo que puede lograrse es de 82-84, impuesto por la composición del equilibrio termodinámico. El rendimiento en líquidos es de 98 %m (*Antuch, 2013*).

Normalmente para este tipo de esquema se utilizan dos reactores en serie, lo que permite reemplazar el catalizador sin parar la planta; otra ventaja adicional de los dos reactores es que el primero puede operar a altas temperaturas para condicionar cinéticamente la reacción, mientras el situado a continuación trabaja a menor temperatura para forzar los productos deseados a concentraciones próximas a las de equilibrio (*Canales Canales, y otros, 2004*).

Si el contenido de isopentano en la alimentación es apreciable (superior o igual a un 15 %m) puede incluirse en el esquema una columna DIP, de esa manera se separan los i-C<sub>5</sub> liberando así al reactor de esa carga. El i-C<sub>5</sub> así separado se une al isomerizado estabilizado resultando un mayor octanaje en el producto que se envía al pool. Este esquema se conoce como esquema con *DIP del inyector* (*Anexo # 8*) (*Antuch, 2013*).

#### **1.9.1.2. Isomerización con reciclo de nC<sub>5</sub> (con DIP y DP).**

El esquema presenta antes de la sección de isomerización (reactor), la colocación de unidades de fraccionamiento que permiten la separación de componentes que causan una disminución en el rendimiento de iso-parafinas en el reactor. La tecnología es razonable cuando el contenido de i-C<sub>5</sub> en la alimentación de más de 8-15 % en peso (DIP) (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*).

El esquema requiere que se provea de una columna DP que es alimentada por el isomerizado estable. Por el tope se obtiene la fracción pentánica que incluye los normales e iso-pentanos. Esta fracción es enviada a la columna DIP de la cual por el tope se separa

una fracción  $i-C_5$ , resultando así un isomerizado con un octanaje investigativo de 86-88 unidades. Como puede apreciarse los normales pentanos no convertidos siempre regresan a unirse con el inyector, nunca sale del sistema, por lo que son convertidos hasta su extinción. Con este esquema se alcanzan rendimientos de 98 %m y está destinada a materias primas con 50-70 %m de  $C_5$  (*Antuch, 2013*).

El esquema que se encuentra en el *Anexo # 9* está compuesto por una torre fraccionadora que sirve para separar los isómeros ( $i-C_5+i-C_6$ ). Contiene un catalizador a base de platino y alúmina clorada, donde se llevan a cabo las reacciones de isomerización con una conversión de 50 %. Saliendo del reactor la mezcla es enfriada, condensándose la mayor parte de los hidrocarburos. Tiene un separador o tanque de flasheo, donde se separa una corriente de gases rica en hidrógeno, el cual se forma en las reacciones. Consta de un compresor centrífugo para mezclarse con la carga, junto con hidrógeno ( $H_2$ ) y cloro de repuesto. Posee una torre estabilizadora que separa por la parte superior una corriente conteniendo gases ligeros, por la parte inferior sale una corriente conteniendo los isómeros y compuestos que no reaccionaron, al igual que tiene una torre agotadora que separa por la parte superior las mezclas de ( $C_5+C_6$ ) la cual es recirculada a la carga de la fraccionadora para reprocesarse y por la parte inferior de la torre se obtiene la mezcla de isómeros que se envía como isomerizado a la mezcla de gasolinas (*Light Naphtha Isomerization*).

### **1.9.1.3. Isomerización con DIH y reciclo.**

Es la manera más económica de elevar el octanaje del isomerizado pues se convierten totalmente los n-hexano que son los hidrocarburos de inferior octanaje, permitiendo obtener un 87-89 RON. Este esquema deja escapar los n-pentano no transformados, pero su elección tiene que ver con la composición hidrocarbonada de la materia prima y la proporción  $n-C_5/n-C_6$  en el inyector.

El esquema (*Anexo # 10*) presenta después de la sección de isomerización (reactor), la colocación de una columna de destilación que permite separar de los productos de la reacción los componentes deseados (isomerizado) y reciclar los componentes no convertidos de bajo octano (2-MP, 3-MP y  $n-C_6$ ) hacia el reactor de isomerización

consiguiéndose así un aumento de la conversión de n-C<sub>6</sub> (Amanqui Rodríguez, y otros, 2011). El tratamiento reciclo con pretratamiento de la carga (DIH) se elegirá cuando se desee aumentar el número de octano más allá del que puede alcanzarse en un paso y se aplicará, particularmente, cuando se desee mejorar el número de octano de un corte C<sub>6</sub>, ya rico en iso-hexano (Wuithier, 1971).

El fondo de la estabilizadora alimenta una columna que lateralmente presenta una fracción que contiene los n-C<sub>6</sub> y los C<sub>6</sub> poco ramificados que se recirculan con la materia prima. En este caso la unidad de la corriente de fondo se fracciona en una unidad que puede ser de dos clases: desisohexanizadora y/o sistema de adsorción: (*Light Naphtha Isomerization*).

✓ En la columna desisohexanizadora, se fracciona entre dimetil butanos (y más ligeros) en el tope, con alto RON, y MP (y más pesados), de menor poder antidetonante que se obtienen por una extracción lateral. El producto de tope es condensado y enviado hacia el pool de gasolina como un componente de esta, mientras que el fondo es recirculado hacia el reactor (*Canales Canales, y otros, 2004*).

✓ El principio de la adsorción, consiste en que la n-parafinas son adsorbidas en los tamices moleculares, mientras las isoparafinas pasan a través del adsorbente. La desorción se realiza mediante una corriente caliente de gas del separador rico en H<sub>2</sub>O, o C<sub>4</sub> también caliente. El adsorbente se separa del gas de desorción en un depósito separador (*Canales Canales, y otros, 2004*).

#### **1.9.1.4. Isomerización con reciclo de nC<sub>5</sub>, nC<sub>6</sub> y metil pentanos.**

Este tipo de esquema (*Anexo # 11*) proporciona una conversión total de todos los nC<sub>5</sub> y nC<sub>6</sub> a sus respectivos isómeros, mediante un conjunto de columnas de destilación (con DIP, DIH y DP) o por adsorción sobre tamices moleculares (sistema complejo y alta inversión) (*Amanqui Rodríguez. María. E y Aguilar Alcoser. José. L, 2011*). El octanaje del isomerizado que puede lograrse es de 91-92 RON, que se alcanzan por el reciclado hasta la extinción del n-C<sub>5</sub> y el n-C<sub>6</sub> no convertidos.

El método de adsorción sobre tamices moleculares consiste en un conjunto de lechos fijos cargados con un material poroso (adsorbente), el cual es capaz de retener partículas de un

fluido en su superficie tras entrar en contacto con éste. Las moléculas que son lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros son adsorbidas, mientras que las moléculas mayores no lo son. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*).

Axens ha desarrollado dos procesos de separación por adsorción mediante tamices moleculares: IPSORB (*Anexo # 12*) y HEXORB (*Anexo # 13*). Estos procesos son únicos y están constituidos por una columna de destilación y una sección de adsorción mediante tamices moleculares: un DIP con desorción de iso-pentano en el proceso IPSORB, un DIH con desorción de metil pentanos en el proceso HEXORB (*Amanqui Rodríguez, y otros, 2011*).

#### **1.9.1.5. Isomerización con DIP del inyectivo y DIH del isomerizado.**

Este esquema (*Anexo # 14*) incluye una columna DIP con lo cual se reduce la carga al reactor. Es recomendable cuando el contenido de iso-pentano en la materia prima es de 13-15 %. El iso-pentano separado se incorpora al isomerizado. Los  $CC_6$ , MCP, n- $C_6$  y hexanos de cadenas cortas separados en la columna DIH se reincorporan al inyectivo para incrementar los  $C_6$  más ramificados (2,2DMB y 2,3DMB). Esta es una de las variantes más económicas posible y aporta octanaje de 89 y 90 RON (*Antuch, 2013*).

#### **Aspectos a tener en cuenta a la hora de escoger el esquema más apropiado.**

- ✓ Si el catalizador es suficientemente activo y la conversión en un primer paso es elevado no hace falta recurrir a un segundo reactor en serie (*Urpí, 2000*).
- ✓ En cuanto al reciclo de hidrógeno, también dependerá del tipo de catalizador, si este es muy estable (poca tendencia a depositar coque en su superficie) no se hace necesario trabajar a una presión parcial de hidrógeno elevada y puede suprimirse el reciclo de hidrógeno (*Urpí, 2000*).
- ✓ En cuanto a la deisopentanizadora depende de la riqueza en este componente en la alimentación, el isopentano no se modifica durante la reacción pero obliga a trabajar con mayor cantidad de alimentación (*Urpí, 2000*).

- ✓ El costo de la unidad respecto al esquema en un solo paso es otro elemento a tener en cuenta durante la selección del esquema más apropiado, ver *Anexo # 15*.

*Capítulo 77*



## **Capítulo II: Diseño metodológico.**

### **2.1. Descripción del esquema de Isomerización actual.**

#### **2.1.1. Características generales de la sección 500**

La sección 500 de la Refinería Camilo Cienfuegos estaba destinada a la destilación de la fracción estable de pentano-hexano HK-70 del crudo Romaskino (*Anexo # 17*) y la isomerización de la fracción de pentano normal con el objetivo de obtener un componente iso-parafínico de alto octanaje a ser utilizado como componente de gasolina, pues la fracción hexánica se separaba y se destinaba a otros fines. En el esquema (*Anexo # 16*) la fracción de i-C<sub>5</sub> es separada de la alimentación con el objetivo de no sobre diseñar el reactor y evitar el craqueo de las iso-parafinas a las elevadas temperaturas de reacción (380-400 °C), además también es separada de la alimentación las fracción hexánica y superiores a esta, debido a que las reacciones de isomerización del n-C<sub>6</sub> no son favorecidas por las altas temperaturas de reacción, se contempla una recirculación a la alimentación de la unidad de la corriente isomerizada, con el objetivo de reincorporar al reactor los normal pentanos no convertidos y aumentar el número de octano del producto final, Este esquema responde a un DIP+DP atípico. La capacidad de la unidad es de 139 000 tons. /año (para la primera etapa de construcción de la Refinería).

#### **2.1.2. Bloques tecnológicos de la sección:**

- ✓ Bloque de rectificación.
- ✓ Bloque de isomerización compuesto de un bloque de reacción y un bloque de estabilización de isomerizado.

#### **Destino de los bloques tecnológicos**

- ✓ El bloque de rectificación es utilizado para separar las fracciones iso-pentánicas, n-pentánicas y hexánicas de la mezcla de fracción Pie-70 con isomerizado estable.
- ✓ El bloque de reacción es utilizado para obtener iso-componentes por isomerización de la fracción de pentano normal sobre el catalizador.
- ✓ El bloque de estabilización es utilizado para separar los hidrocarburos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del isomerizado estable.

### **2.1.3. Tipo de catalizador utilizado:**

El catalizador utilizado por diseño es de origen ruso del tipo alúmina y platino ( $Pt/Al_2O_3$ ) fluorado, denominado IP-62, mucho menos activo que el menos activo de los catalizadores actuales. El mismo tiene como función la isomerización de la nafta ligera con una convección en el producto catalizado de isopentano del 48%. La velocidad espacial en el reactor es de  $16 \text{ m}^3/\text{h}$  de materia prima por  $16 \text{ m}^3$  de catalizador ( $LHSV=1 \text{ h}^{-1}$ ). Tiene una relación  $H_2/HC$  de 4:1 y su selectividad hacia componentes  $C_1-C_4$  es del 2%. El reactor opera al inicio del ciclo a temperaturas entre  $360-380 \text{ }^\circ\text{C}$  y al final del ciclo entre  $420-450 \text{ }^\circ\text{C}$ , y a una presión de  $35 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ .

### **2.1.4. Descripción del esquema tecnológico**

#### **Bloque de rectificación:**

La materia prima, fracción estable HK-70, proveniente de la sección 400 (o de almacenamiento, durante la arrancada) al depósito de amortiguador D-OI-503. La alimentación es contabilizada por el contador FQ1-OI-500-25. La presión en el depósito es mantenida por el regulador PIC-01-200-10, alimentando gas combustible al depósito y evacuando el mismo al sistema de gas combustible. El nivel en el depósito se mantiene mediante el regulador LRCAHL-OI-500-2, con la válvula en la línea de presión de la bomba P-OI-50I/I,R (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La bomba P-OI-50I/I,R envía la materia prima hacia el proceso de mezclado con la corriente de isomerizado estable y de ahí se envía hacia la torre DIP, controlándose el flujo por el regulador FRC-OI-503.

La mezcla de isomerizado estable con fracción HK-70 se calienta en el en el intercambiador de calor E-OI-512, intercambiando con el producto hexánico, proveniente de la torre T-OI-502, luego en el intercambiador de calor E-OI-502/1 mediante la inyección de vapor se alcanza una temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  se suministra a los platos 46 y 50 de la torre 2T-OI-

501/1 y al plato 4 de la torre 1T-OI-501/1(*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La temperatura de la materia prima a la entrada de la torre es controlada por el regulador TRC-01-500-4.

Las torres 1T-OI-501/1 y 2T-OI-501/1 (partidas) está destinada a separar la fracción iso-pentánica de la mezcla de pentano-hexano. La presión en la parte superior de la torre se regula por el regulador PRC-OI-500-8, cuyos límites admisibles de los parámetros tecnológicos están entre 3 a 3.36 Kgf/cm<sup>2</sup>, la regulación se realiza mediante la inyección de gas combustible al depósito de reflujo D-OI-50I/I y evacuando el mismo al sistema de gas combustible. La temperatura de la zona de alimentación y en las partes superior e inferior de la torre se controla respectivamente por los instrumentos TI-OI-500-24-7E, TR-OI-500-21-2E y TI-OI-500-24-11E; teniendo como límites admisibles de los parámetros tecnológicos: 90 a 100 °C, 75 a 80 °C y de 90 a 100 °C, respectivamente (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La fracción iso-pentánica tomada en la parte superior de la torre se enfría y condensa en los condensadores por aire 1A-OI-50I/1 y 2A-OI-50I/1 enviándose después al depósito de reflujo D-OI-50I/1.

La temperatura del producto a la entrada del depósito de reflujo D-OI-50I/1 se controla por el regulador TRC-OI-500/2 que actúa en el mecanismo de viraje de las paletas de los condensadores por aire 1-A-OI-501/1 y 2A-OI-501/1. La fase líquida del depósito D-OI-501/1 se succiona por las bombas P-OI-503/I.R, suministrándose como reflujo a la parte superior de la torre 1-T-01-501/1 y a tanque de producto final. El nivel en el depósito de reflujo se mantiene por el regulador de nivel LRC-OI-500-7, cuya válvula está en la línea de evacuación de la fracción iso-pentánica hacia almacenamiento, enfriándose previamente 40 °C, mediante el intercambiador de calor E-OI-505, utilizando agua para este fin (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El nivel en la columna se mantiene por el regulador de nivel LRCAHL-OI-500-26, cuya válvula está en la línea de descarga del producto inferior. El reflujo caliente se envía de la torre 1T-OI-500/I a la torre 2-T-OI-50I/I por la bomba P-OI-508/I.R. La cantidad de reflujo caliente es controlada por el regulador FRC-OI-500-36 con la corrección del nivel

en la torre 1-T-OI-500/1. La temperatura en la parte superior de la torre, en la zona de alimentación y en la parte inferior de la misma (sobre el 10<sup>mo</sup> plato) se controla respectivamente por los instrumentos TR-OI-500-2I-3E, TJ-OI-500-24-5E y TJ-OI-500-24-6E. El nivel en la torre 2-T-OI-501/1 se mantiene por el regulador de nivel LRCAHL-OI-500-3 cuya válvula está en la línea de descarga del producto inferior (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El calor necesario para la rectificación se suministra haciendo circular el producto inferior por la bomba P-OI-502/I,R a través del horno F-OI50I/1, controlándose el flujo por el regulador FRCAL-OI-500-12.

El producto de fondo de la torre T-OI-501, fracción pentano-hexano, es suministrada a una temperatura de 106 °C a la torre T-OI-502 mediante la bomba P-OI-5002/I,R, controlándose este flujo por el regulador FRC-OI-500-5 con la corrección del nivel en la torre 2T-OI-50I/1.

La presión en la parte superior de la torre T-OI-502 es controlada por el regulador PRCAL-OI-500-2, cuya válvula está ubicada en la línea de alimentación del gas hidrocarbonado de estabilización al depósito de reflujo D-OI-502.

La temperatura a la entrada de la torre es controlada por el instrumento TR-OI-500-2I-6E, manteniéndose a una temperatura de 105 a 110 °C, controlándose la temperatura en la torre por los instrumentos T1-OI-500-24/13E, 14E y 15E sobre los platos de alimentación, TR-OI-500-21-9E en la parte superior de la torre y TJ-OI-500-24-27E en la parte inferior.

La temperatura del plato de control se mantiene por el regulador de temperatura TRC-OI-500-7, regulando el flujo de vapor de agua al rehervidor E-OI-503/1 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La fracción pentánica derivada en la parte superior de la torre T-OI-502 se enfría y condensa en el condensador por aire A-OI-502 y A-OI-502/1 y se envía al depósito de reflujo D-OI-502. La temperatura del producto superior de la torre de pentano a la entrada del depósito de reflujo D-OI-502 es controlada por el regulador TRC-OI-500-14 entre 60 a 65 °C, actuando sobre el mecanismo de viraje de las paletas del condensador por aire A-OI-502/1. La presión en el depósito de reflujo D-OI-502 es controlada por el regulador PIC-OI-500-13. El nivel en el depósito de reflujo es mantenido por el regulador LRC-OI-

500-9, cuya válvula está en la línea de presión de las bombas P-OI-5004/I,R (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El líquido del depósito D-OI-502 es succionado por las bombas P-OI-504/I,R y enviado a la parte superior de la torre T-OI-502, controlándose el flujo por el regulador FRC-OI-500-10 entre 31 a 34 m<sup>3</sup>/h. El exceso de flujo proveniente de la bomba P-OI-504/I,R es enviado al tanque amortiguador D-OI-505 del bloque de isomerización.

En caso de una parada del bloque de isomerización la fracción pentánica es enfriada por el agua en el enfriador E-OI-507 hasta 40 °C, y sin pasar por el tanque amortiguador D-OI-505, es enviada a tanque intermedio, devolviéndose posteriormente al tanque amortiguador D-OI-505.

El calor necesario para la rectificación en la torre T-OI-502 se transmite mediante la circulación del producto inferior a través del rehervidor E-OI-503/I calentado por el vapor de agua. El nivel en la torre T-OI-502 es controlado por el regulador LRCAHL-OI-500-10, cuya válvula ubica en la línea de descarga de las bombas P-OI-505 y P-OI-505/R.

El exceso de producto inferior de la torre T-OI-502, o sea de fracción hexánica después del enfriamiento en el intercambiador E-OI-512 y en el enfriador de agua E-OI-506, es enviada al tanque de productos finales a la temperatura de 40 °C. La cantidad de fracción hexánica producida se registra por el contador FQI-OI-500-24 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

### **Bloque de Isomerización:**

La materia prima para el bloque de isomerización, es suministrada del tanque amortiguador D-OI-505 a través de los filtros V-OI-502 y V-OI-502R por las bombas P-OI-507 y P-OI-507R para la mezcla con el gas hidrogenado re-circulante.

La presión en el depósito D-OI-505 se mantiene invariable por el regulador PIC-OI-500-14, cuya válvula se encuentra en la línea de alimentación de gas hidrocarbonado de estabilización al depósito y de su evacuación a la red de combustible. El nivel en el depósito es controlado por el regulador LRC-OI-500-5, cuya válvula se encuentra en la línea de descarga de las bombas P-OI-507 y P-OI-507R (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El flujo de fracción pentánica a la unidad mezcladora se mantiene constante mediante el regulador FRCAL-OI-500-7, oscilando entre 14 a 20 m<sup>3</sup>/h, con la corrección del nivel en el depósito D-OI-505. La alimentación de gas hidrogenado al mezclador en T es enviada por el compresor C-OI-50I (C-OI-50I/R) y es controlada por el regulador FRCAL-OI-500-14, manteniéndose en 8300 Nm<sup>3</sup>/h.

La mezcla de materia prima y gas se calienta en el intercambiador de calor E-OI-509 hasta una temperatura de 315 a 350 °C intercambiando con la corriente de producto y gas desde el reactor R-OI-50I. La temperatura de la mezcla de materia prima y gas a la entrada y salida del intercambiador de calor se controla por el instrumento TY-OI-500-24-21E y TJ-OI-500-24-20. Luego la mezcla de materia prima y gas se envía al horno F-OI-502 para calentarse hasta la temperatura de la reacción (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*):

Al comienzo del ciclo, 360 °C.

Al final del ciclo, 450 °C.

La mezcla calentada se envía al reactor R-OI-50I, donde con el catalizador de alúmina-platino se efectúa el proceso de isomerización de hidrocarburos de estructura normal.

La temperatura del flujo a la entrada del reactor, así como a la salida del mismo, se controla por los instrumentos TRAH-OI-500-20-1E, 2E y 3E (límite permisible de los parámetros tecnológicos de 300 a 350 °C) y TR-OI-500-2I-3E.

La presión en el bloque reactor es controlada por el regulador PRC-OI-500-4, manteniéndose en 35 kgf/cm<sup>2</sup>, en la línea de descarga del gas hidrogenado desde B-OI-50I a la línea del gas combustible.

La caída de presión en el reactor se controla por el instrumento PDR-OI-500-16.

Al salir del reactor, la mezcla de producto y gas se enfría en el intercambiador de calor E-OI-509, en el aparato de enfriamiento por aire A-OI-504, luego por agua en el enfriador E-OI-510, enviándose luego al separador B-OI-501. La temperatura a la salida del intercambiador de calor E-OI-509 y más allá del enfriador de aire A-OI-504 se controla por los instrumentos TJ-OI-500-24-19E y TJ-OI-500-24-16E (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La temperatura de la mezcla de producto y gas a la entrada del separador B-OI-50I es controlada por el regulador TRC-OI-500-15 entre 40 a 50 °C, actuando en el mecanismo de viraje de las paletas del enfriador de aire A-OI-504.

En el separador B-OI-50I se efectúa la separación del gas hidrogenado del isomerizado inestable. El isomerizado inestable que se obtiene en este mismo separador, se envía a la torre estabilizadora T-OI-503. La cantidad de isomerizado es controlada por el regulador FRC-OI-500-16. El nivel del isomerizado en el separador es controlado por el regulador LRCAHL-OI-500-12. Para los casos de elevación de la presión en el sistema se ha previsto la evacuación a la línea de gas combustible del exceso de gas re-circulante y para los casos de caída de presión, se envía gas hidrogenado fresco desde la sección 200 a la línea de gas re-circulante. El caudal de gas hidrogenado fresco es controlado por el regulador FRCAL-OI-500-15 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

Con el cambio de caudal de alimentación de gas hidrogenado por esta válvula se mantiene la concentración preferida de hidrogeno en el gas re-circulante. El gas hidrogenado re-circulante y fresco se secará en los adsorbedores 1-T-OI-505 y 1-T-OI-504 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

En estos adsorbedores se controla respectivamente:

- ✓ La temperatura por los instrumentos TR-OI-500-22-1E entre 105 a 115 °C y TR-OI-500-22-2E.
- ✓ El nivel por los instrumentos LJAHL-OI-500-14 y LJAHL-OI-500-15.

La humedad del gas hidrogenado antes y después de la adsorción se mide por los hidrómetros AR-OI-500-9 y AR-OI-500-10 respectivamente. Una vez secado, el gas hidrogenado viene al separador B-OI-502 para ser succionados por los compresores C-OI-50I y C-OI- 50I/R.

El gas hidrogenado comprimido se enfría por agua en el enfriador E-OI-511 y se separa del condensado de gas en el condensador E-OI-503. Parte del gas se vuelve a la succión del compresor a través del separador B-OI-502 para mantener la circulación prefija del gas hidrogenado. La mayor parte del gas hidrogenado viene a la unidad de mezclado con materia prima. La concentración de hidrógeno en el gas circulante se determina por el analizador automático AR-OI-500-6. La concentración de H<sub>2</sub>S se determina por el

instrumento AR-OI-500-5, y la densidad del gas hidrogenado, por el instrumento AR-01-500-4 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El condensado de gas procede del separador B-01-503 viene a la mezcla de producto y gas del bloque de isomerización más acá del separador B-OI-503. El nivel del condensado en el separador B-01-503. El nivel del condensado en el separador B-OI-503 es controlado por el regulador de nivel LAHL-OI-500-28 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

### **Bloque de estabilización:**

La estabilización del isomerizado obtenido en el bloque de isomerización se efectúa en la torre estabilizadora T-OI-503. El isomerizado inestable es calentado en el intercambiador de calor E-OI-50I hasta una temperatura de 110 a 120 °C debido al calor del producto inferior de la columna T-OI-503 y viene al 20<sup>mo</sup> plato de la torre. La temperatura de la materia prima a la entrada de la torre T-OI-503 es controlada por el regulador de temperatura TRC-OI-500-1, cuya válvula se encuentra ubicada en el by-pass de isomerizado estable cerca del intercambiador de calor E-OI-50I, y se controla por el instrumento TI-OI-500-24 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La presión en la parte superior de la torre es controlada por el regulador de presión PRAH-OI-500-1 entre 12 y 13 kgf/cm<sup>2</sup>, cuya válvula está montada en la línea de descarga de gas hidrocarbonado de estabilización a la red de combustible desde el depósito D-OI-504.

La temperatura del plato inferior es controlada por el regulador de temperatura TRC-OI-500-8, cuya válvula está situada en la línea de alimentación de vapor de agua al rehervidor E-OI-504/1.

El producto derivado en la parte superior de la torre T-OI-503 y compuesto de gases hidrocarbonado se enfría y parcialmente se condensa en el condensador por aire A-OI-503/1, luego en el condensador de enfriamiento por agua E-OI-508 y se divide entre el gas hidrocarbonado y el condensado de gas – producto inestable en el depósito D-OI-504.

La temperatura del producto superior de la torre T-OI-503 es controlada por los termopares TR-OI-500-2I, TR-OI-500-24-2E y TR-OI-500-2I-11E (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

El nivel del líquido en el depósito de reflujo de la torre estabilizadora D-OI-504 se mantiene por el regulador de nivel LRC-OI-500-6, cuya válvula está montada en la línea de descarga de producto inestable a la sección 400.

El gas hidrocarbonado procedente del depósito D-OI-504 viene al sistema de regulación de la presión en los depósitos de reflujo D-OI-501/1 y D-OI-502, así como los depósitos amortiguadores D-OI-503 y D-OI-505.

El gas hidrocarbonado sobrante es enviado a la red de gas combustible. El flujo de gas hidrocarbonado es medido por el instrumento FI-500-18.

La presión en el sistema de gas hidrocarbonado que se envía a los depósitos es controlada por el regulador PIC-OI-500-3, cuya válvula está en la línea de descarga a la red de gas combustible.

La fase líquida procedente del depósito D-OI-504 es succionada por las bombas P-OI-506 y P-OI-506/R y suministrada como reflujo a la parte superior de la torre T-OI-503. La alimentación de reflujo se mantiene constante por el regulador FRC- OI-500-11 entre 6 a 11m<sup>3</sup>/h. El exceso de producto es enviado a la sección 400 y su cantidad es medida por el flujómetro FQI-OI-500-26. Al parar la sección 400, se debe poner la torre estabilizadora en régimen tecnológico de trabajo sin exceso de reflujo (elevar algo la temperatura o rebajar la presión en el depósito de reflujo D-OI-504). El nivel en el depósito de reflujo D-OI-504 es controlado por el regulador de salida del producto inestable a la sección 400 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

La aplicación de calor a la torre estabilizadora se efectúa mediante la circulación del producto inferior isomerizado estable a través del rehervidor E-OI-504/1 calentado por el vapor de agua.

El nivel en la torre estabilizadora T-OI-503 es controlado mediante el regulador de nivel LRCAHL-OI-500-1, cuya válvula se encuentra ubicada en la línea de isomerizado estable más allá del rehervidor E-01-50I.

El exceso de isomerizado estable después de su enfriamiento en el Intercambiador E-01-50I se mezcla con la materia prima- fracción Pie-70 suministrada por la bomba P-OI-50I/I,R. La cantidad de isomerizado estable es controlada por el regulador FRC-OI-500-1 entre 15 y 19 m<sup>3</sup>/h; con la corrección del nivel en la torre T-OI-503 (*Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos, 1985*).

## **2.2. Selección de la materia prima (composición) a través de métodos estadísticos.**

Con el objetivo de obtener la composición de la materia prima (HK-70) procedente del crudo procesado para realizar la selección del esquema más adecuado se realiza el muestreo por tres años de la fracción HK-70 estable obtenido en la sección 400, mediante el análisis cromatográfico, este arroja la cantidad de parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftenos y olefinas (PIANO) que se encuentran en la materia prima para la unidad de isomerización, actualmente la misma es utilizada sin isomerizarse como componente de mezcla en el pool de gasolina.

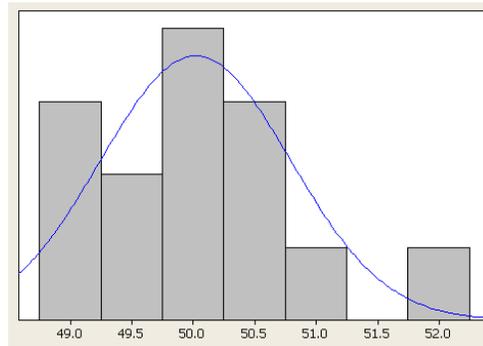
Debido a la que la composición del HK-70 presenta variaciones se hace necesario someter estos valores a un procesamiento estadísticos para determinar la concentración de cada componente que representa el comportamiento de la materia prima, para ello utilizamos *la Estadística Descriptiva Clásica*, la cual se ocupa de recoger, ordenar y representar los datos, normalmente en forma de tablas y agrupando los mismos en intervalos para representarlos gráficamente, además calcula estadísticos basados principalmente en la distancia y datos centrados en la media (*Freixa Blanxart, y otros, 1992*).

La herramienta utilizada para realizar los cálculos estadísticos es el software MINITAB, ver. 15, perteneciente a la compañía Minitab.inc, el cual permite, a partir de los datos muestreados y utilizando la estadística descriptiva básica, determinar el valor promedio de los mismos a través de estadísticos como:

### **✓ Diagrama de datos con curva normal.**

Muestra en forma gráfica la normalidad de los datos y la frecuencia de los mismos, determinando los datos atípicos, los cuales deben ser eliminados del análisis para obtener datos con distribución normal (*Compañía Minitab Inc., 2007*).

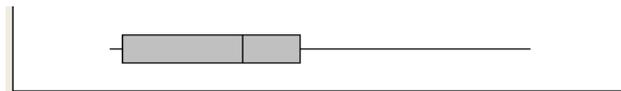
**Figura 3. Diagramas de datos y curva normal.** Fuente: Elaboración Propia.



✓ **Gráfico de caja y bigote.**

Las gráficas de caja resumen información sobre la forma, la dispersión y el centro de los datos. Igualmente pueden ayudar a detectar valores atípicos (*Compañía Minitab Inc., 2007*).

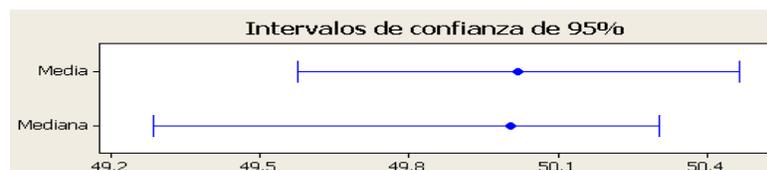
**Figura 4. Gráfico de caja y Bigote.** Fuente: Elaboración Propia.



✓ **Intervalos de confianza para la media y la mediana.**

Se utiliza para estimar una característica numérica de la población que usted considera (por ejemplo,  $\mu$ , la media de la población) a partir de los datos de la muestra. Los límites superior e inferior de los intervalos de confianza para la media (desviación estándar) (*Compañía Minitab Inc., 2007*).

**Figura 5. Gráfico de intervalos de confianza.** Fuente: Elaboración Propia.



✓ **Valor P**

El valor P es un parámetro de la prueba de normalidad de Anderson-Darling, tiene valores entre 0 y 1 e indica cuán probable es que los datos sigan una distribución normal, si el

valor p es inferior a su criterio (0.05), usted debe concluir que los datos no siguen una distribución normal (*Compañía Minitab Inc., 2007*).

**Figura 6. Resumen de Prueba de Normalidad.** Fuente: Elaboración Propia.

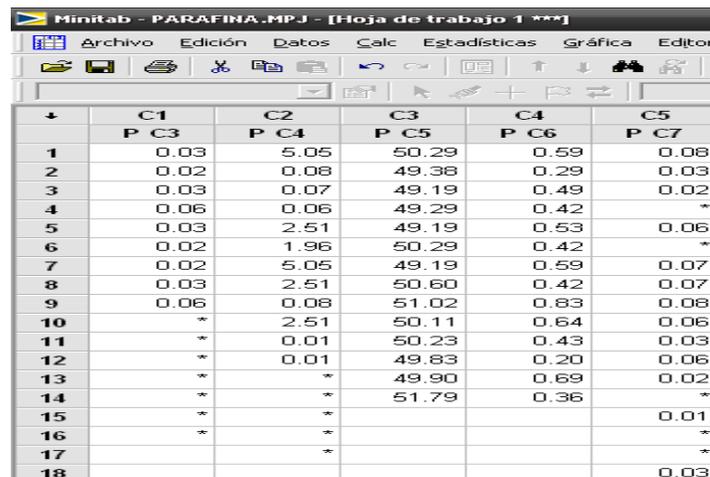
Prueba de normalidad de Anderson-Darling	
A-cuadrado	0.44
Valor P	0.246

### 2.2.1. Pasos a seguir en la herramienta MINITAB.

#### 1. Introducción de los datos

La introducción de datos se realiza semejante que en una tabla Excel definiendo el nombre de cada variable a analizar en la parte superior de la hoja de trabajo como se muestra en la figura siguiente:

**Figura 6. Hoja de trabajo de la herramienta Minitab.** Fuente: Elaboración Propia.

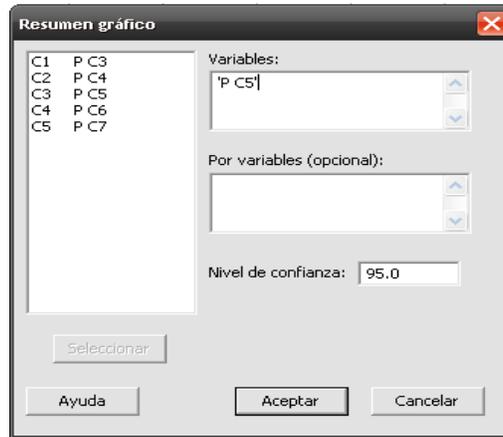


	C1	C2	C3	C4	C5
	P C3	P C4	P C5	P C6	P C7
1	0.03	5.05	50.29	0.59	0.08
2	0.02	0.08	49.38	0.29	0.03
3	0.03	0.07	49.19	0.49	0.02
4	0.06	0.06	49.29	0.42	*
5	0.03	2.51	49.19	0.53	0.06
6	0.02	1.96	50.29	0.42	*
7	0.02	5.05	49.19	0.59	0.07
8	0.03	2.51	50.60	0.42	0.07
9	0.06	0.08	51.02	0.83	0.08
10	*	2.51	50.11	0.64	0.06
11	*	0.01	50.23	0.43	0.03
12	*	0.01	49.83	0.20	0.06
13	*	*	49.90	0.69	0.02
14	*	*	51.79	0.36	*
15	*	*			0.01
16	*	*			*
17		*			*
18					0.03

#### 2. Procesamiento y análisis de datos

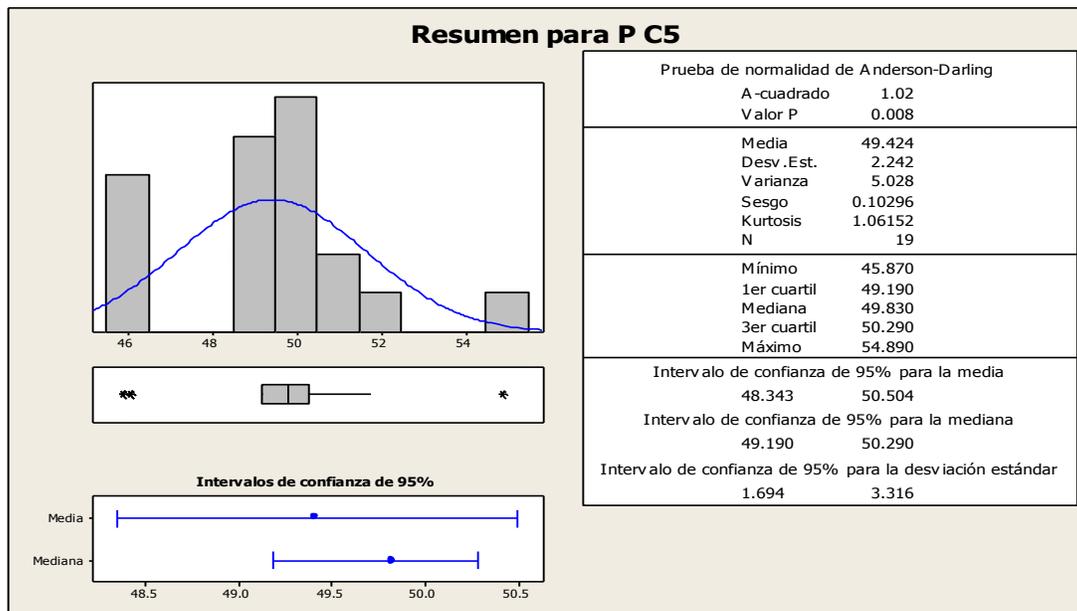
Para el procesamiento de los datos se selecciona en la barra de menú, **Estadísticas > Estadísticas básicas > Resumen Gráfico** apareciendo el siguiente recuadro:

Figura 7. Recuadro de resumen Gráfico de la herramienta Minitab. Fuente: Elaboración Propia.



Se selecciona una variable a la vez y se establece el nivel de confianza, obteniéndose el resumen gráfico siguiente:

Figura 8. Resumen Gráfico de la herramienta Minitab. Fuente: Elaboración Propia.



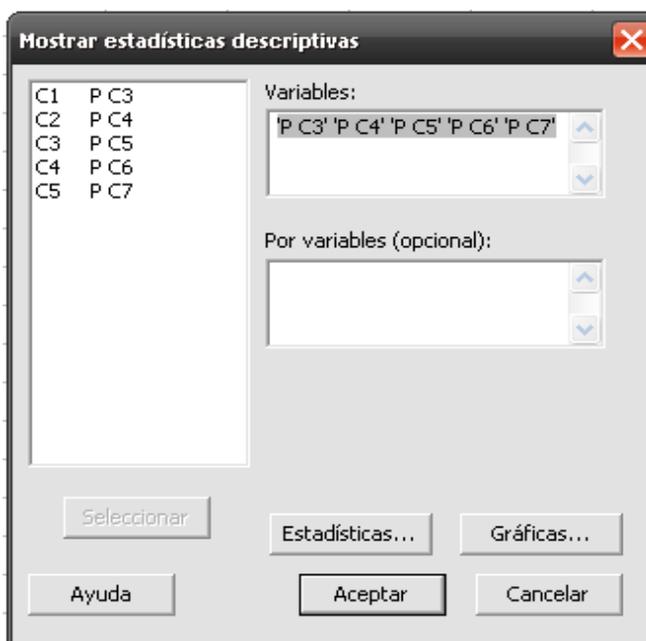
En el resumen se muestra el gráfico de datos y curva normal, el gráfico de caja, el gráfico de intervalo de confianza y el valor de los estadísticos como Valor P, Media, Desviación estándar, varianza, entre otros que permitirán determinar si la media calculada puede utilizarse como valor correcto para el posterior análisis, como se puede observar el valor P

es inferior a 0.05, por lo que los datos no siguen una distribución normal, determinándose los datos atípicos que provocan una distribución no normal mediante el gráfico de caja y mediante el diagrama de datos y curva normal.

Al dar click sobre los asteriscos del gráfico de caja se muestra la fila a que pertenecen estos valores atípicos, los cuales se eliminan del análisis en la hoja de trabajo, volviéndose a realizar los mismos pasos mencionados anteriormente hasta que los datos muestren un comportamiento normal. El procesamiento debe realizarse para cada variable analizada.

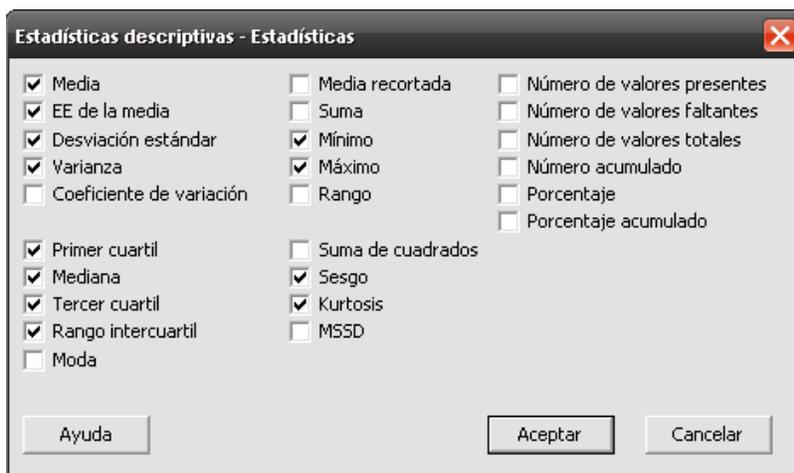
Para realizar el resumen de los datos estadísticos se selecciona en la barra de menú, **Estadísticas > Estadísticas básicas > Mostrar estadísticas descriptivas** apareciendo el siguiente recuadro:

**Figura 9. Recuadro de Estadísticas Descriptivas de la herramienta Minitab.** Fuente: Elaboración Propia.

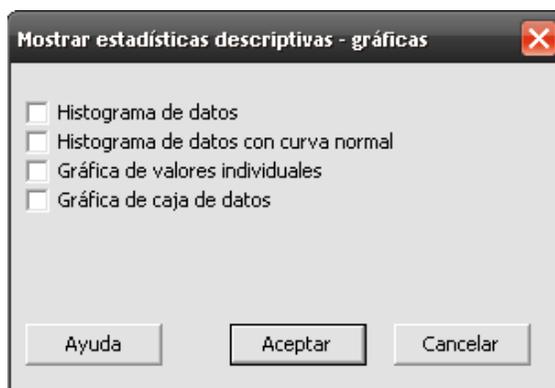


Seleccionando todas las variables analizadas y los gráficos y estadísticos que se desean mostraren los iconos de estadísticas y gráficos respectivamente, ubicadas en la parte inferior del recuadro:

**Figura 10. Recuadro de selección de estadísticas.** Fuente: Elaboración Propia.



**Figura 11. Recuadro de selección de Gráficas.** Fuente: Elaboración Propia.



Obteniéndose el resumen siguiente:

**Figura 12. Resumen de estadísticas descriptivas de la herramienta Minitab.** Fuente: Elaboración Propia.

---

30/05 15:59:29

---

Bienvenido a Minitab, presione F1 para obtener ayuda.  
 Recuperando proyecto desde el archivo: 'F:\BIBLIO~1\DATOSD~1\PARAFINA.MPJ'

**Estadísticas descriptivas: P C3, P C4, P C5, P C6, P C7**

Variable	Media	Media del Error estándar	Desv.Est.	Varianza	Mínimo	Q1	Mediana
P C3	0.03333	0.00527	0.01581	0.00025	0.02000	0.02000	0.03000
P C4	1.658	0.556	1.925	3.706	0.010	0.063	1.020
P C5	50.021	0.206	0.771	0.594	49.190	49.265	50.005
P C6	0.4929	0.0444	0.1662	0.0276	0.2000	0.4050	0.4600
P C7	0.04769	0.00690	0.02488	0.00062	0.01000	0.02500	0.06000

Variable	Q3	Máximo	IQR	Sesgo	Kurtosis
P C3	0.04500	0.06000	0.02500	1.25	0.17
P C4	2.510	5.050	2.447	0.84	-0.52
P C5	50.368	51.790	1.102	0.86	0.59
P C6	0.6025	0.8300	0.1975	0.27	0.10
P C7	0.07000	0.08000	0.04500	-0.11	-1.69

### 2.3. Selección del esquema de isomerización.

Para la selección del esquema de isomerización se hace uso de los aspectos siguientes:

- ✓ Relación de contenido de n-C<sub>6</sub>/n-C<sub>5</sub> en la materia prima.
- ✓ Contenido de n-C<sub>6</sub> en la materia prima.
- ✓ Contenido de i-C<sub>5</sub> en la materia prima.
- ✓ Número de octano típico de cada esquema.
- ✓ Costo del esquema respecto al esquema en un solo paso.

Confeccionándose el algoritmo de selección mostrado en el *Anexo # 18* en el cual se parte de la relación del contenido n-C<sub>6</sub>/n-C<sub>5</sub>, si esta relación es superior a 1 existe en la materia prima mayor cantidad de normal hexano, inclinándose a los esquemas con presencia de DIH pues como la reacción de isomerización del n-C<sub>6</sub> es más lenta y se afecta por el incremento de temperatura que produce la isomerización del n-C<sub>5</sub> y otras reacciones colaterales como el hidrocraqueo, es necesario la separación y posterior recirculación del normal hexano no convertido, ocurriendo la misma inclinación hacia los esquemas con DIH cuando el contenido de n-C<sub>6</sub> en la materia prima es superior al 50 %.

Cuando el contenido de iso-C<sub>5</sub> en la materia prima es superior al 8 % es requerido un esquema con DIP antes del reactor, permitiendo una disminución de la carga al mismo, lo que se revierte en menor costo de inversión por disminución del tamaño del equipamiento aguas abajo de la DIP, además de evitar craqueo del componente isomerizado y la respectiva pérdida de rendimiento.

Otros aspectos que se tiene en cuenta en para la confección del algoritmo es el número de octano (RON) típico, inclinándose hacia un tipo de esquema de acuerdo a los requerimientos de calidad de la gasolina producida.

El parámetro de costo es usado en el algoritmo de selección cuando dos esquemas cumplen con los todos los parámetros analizados, usándose la relación del costo del esquema respecto al esquema en un solo paso.

#### **2.4. Selección del catalizador.**

La selección del catalizador más adecuado a la tecnología existente se realiza a través de una matriz de evaluación, *Anexo # 19*, donde se analizan los siguientes aspectos para cada uno:

1. Aspectos Operacionales.
2. Aspectos Técnicos.
3. Aspectos no Técnicos.
4. Aspectos Medioambientales.

Desagregándose cada aspecto en varios puntos de atención a los cuales se les asigna un peso o puntuación de acuerdo al cumplimiento de diferentes requerimientos técnicos, económico y político.

#### **Aspectos Operacionales**

Los aspectos operacionales se desagregan en los siguientes puntos, alcanzando un máximo de 31 puntos:

**a) Rango de temperatura de Trabajo**

A este punto se le otorga una evaluación máxima de 4 puntos, asignándole el máximo a los catalizadores que operan a temperaturas entre 100 y 200 °C, debido a la disminución del costo energético, desglosándose las puntuaciones inferiores a la máxima de la forma siguiente:

- ✓ 3 puntos a los catalizadores que operan entre 200 y 300 °C.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que operan entre 300 y 400 °C.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que operan entre 400 y 450 °C.
- ✓ 0 puntos a los catalizadores que operan a temperaturas mayores que 450 °C.

**b) Rango de presión de trabajo**

Se le otorga una evaluación máxima de 4 puntos, asignándole el máximo a los catalizadores que tienen una presión de trabajo entre 20 y 25 MPa, ya que permite una mayor efectividad del catalizador en la eliminación de contaminantes aumentando así el ciclo de vida del catalizador, desglosándose las puntuaciones inferiores a la máxima de la forma siguiente:

- ✓ 2 puntos a los catalizadores tienen una presión entre 25 y 35 MPa.
- ✓ 0 puntos a los catalizadores tienen una presión mayor que 35 MPa y menor que 20 MPa.

**c) Velocidad Espacial (LHSV, h<sup>-1</sup>)**

En este punto de le otorga una evaluación máxima de 4 puntos, estableciéndole el máximo a los catalizadores que tienen una velocidad espacial mayor que 1, ya que disminuye la severidad del proceso y una evaluación de 2 los que necesitan una LHSV menor que 1 aumentando la severidad del proceso.

**d) Relación Molar (H<sub>2</sub>/HC)**

En este punto de le otorga una evaluación máxima de 6 puntos, estableciéndole el máximo a los catalizadores que tienen una relación molar menor que 1:1, a pesar de que con una alta relación H<sub>2</sub>/HC se reduce la presión parcial de los hidrocarburos siendo esto beneficioso para el proceso, pero esto trae consigo un mayor costo en el proceso. Dividiéndose las puntuaciones máximas a las inferiores de la forma siguiente:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores con una  $H_2/HC$  entre 1:1 y 2:1.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores con una  $H_2/HC$  entre 2:1 y 3:1.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores con una  $H_2/HC$  entre 3:1 y 4:1.
- ✓ 0 puntos a los catalizadores con una  $H_2/HC$  mayores que 4:1.

**e) Necesidad de Compresor**

Se asume una puntuación máxima de 4 puntos a los catalizadores que no necesitan de compresor. Es válido resaltar que con la necesidad de este, sería mayor gasto de inversión para el proceso, otorgándole a esto 2 puntos.

**f) Necesidad de Horno**

Se asume una puntuación máxima de 4 puntos a los catalizadores que no necesitan de horno, ya que con la necesidad de este, sería mayor gasto de inversión para el proceso, otorgándole a esto 2 puntos.

**g) Necesidad de secadores para la materia prima**

Se asume una puntuación máxima de 4 puntos a los catalizadores que no necesitan de secadores para la materia prima. Con la necesidad de este sería mayor gasto de inversión para el proceso, otorgándole a esto 2 puntos.

**Aspectos Técnicos**

Los aspectos técnicos se desagregan en los siguientes puntos, alcanzando un máximo de 65 puntos:

**a) Tiempo de vida del catalizador**

Una puntuación máxima de 5, a los catalizadores con un tiempo de vida mayor de 10 años, ya que permite además de su aprovechamiento nos aporta menor gasto de inversión y económico. Dividiéndose las puntuaciones de la máxima a la mínima de la forma siguiente:

- ✓ 3 puntos a los catalizadores que tienen un tiempo de vida entre 3 y 9 años.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que tienen un tiempo de vida menor de 3 años.

**b) Posibilidad de regeneración**

Este aspecto se le otorgó una evaluación máxima de 5 puntos a los catalizadores con mayor posibilidad de regenerarse, y la mínima puntuación de 1 a los que no se regeneran.

**c) Tiempo entre regeneraciones**

A este punto se le otorga una evaluación máxima de 5 puntos, siendo esta puntuación favorable al catalizador de mayor tiempo de regeneración que es el que tiene más de 3 años. Se desglosaron las puntuaciones de la máxima a la mínima de la forma siguiente:

- ✓ 3 puntos a los catalizadores que son capaz de regenerarse entre 2 y 3 años.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que se regeneran cada 1 años.

**d) Contenido de H<sub>2</sub>O en la materia prima (ppm)**

Este aspecto tiene una evaluación máxima de 6 puntos, asignándose esta puntuación a los catalizadores que toleran más de 50 ppm de H<sub>2</sub>O en la alimentación, permitiendo así una mayor tolerancia a los compuestos oxigenados que reaccionan en el sitio ácido del catalizador y que lo desactiva en forma permanente. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 40 y 50 ppm de H<sub>2</sub>O.
- ✓ 4 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 30 y 40 ppm de H<sub>2</sub>O.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 20 y 30 ppm de H<sub>2</sub>O.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 10 y 20 ppm de H<sub>2</sub>O.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 1 y 10 ppm de H<sub>2</sub>O.
- ✓ 0 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar valores menores de 1 ppm de H<sub>2</sub>O.

**e) Contenido de azufre en la materia prima (ppm)**

A este aspecto se le otorgó una evaluación máxima de 6 puntos, asignados a los catalizadores que admiten más de 50 ppm de azufre en la alimentación, permitiendo así una mayor aceptación a los compuestos sulfurosos que desactiva en forma temporal los sitios activos del catalizador. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores que son capaces de tolerar entre 30 y 50 ppm de azufre.

- ✓ 4 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 10 y 30 ppm de azufre.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 1 y 10 ppm de azufre.
- ✓ 0 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar valores menores de 1 ppm de azufre.

**f) Contenido de Nitrógeno en la materia prima (ppm)**

A este aspecto se le estableció una evaluación máxima de 6 puntos, colocándole a los catalizadores que toleran más de 2 ppm de nitrógeno, permitiendo así una mayor tolerancia a los compuestos nitrogenados que desactiva en forma permanente los sitios activos del catalizador. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 4 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 1 y 4 ppm de nitrógeno.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar valores de nitrógeno menor que 1 ppm.

**g) Contenido de benceno en la materia prima (%m)**

En este aspecto se tomó como máximo una puntuación de 4, asignándole la misma a los catalizadores que soporten más de 10 %m de benceno, ya que el mismo produce un envenenamiento de los sitios ácidos del catalizador y produce una caída de la actividad ácida de este. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 3 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 5 y 10 %m de benceno.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 1 y 5 %m de benceno.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar valores menores de 1 %m de benceno.

**h) Contenido de  $C_{7+}$  en la materia prima (%m)**

En este aspecto se tomó como máximo una puntuación de 4, asignándole la misma a los catalizadores que soporten más de 5 %m de  $C_{7+}$ , ya que este es capaz de isomerizar en condiciones de severidad este compuesto. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 3 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 3 y 5 %m de C<sub>7+</sub>.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar entre 1 y 3 %m de C<sub>7+</sub>.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que son capaces de soportar valores menores de 1 %m de C<sub>7+</sub>.

**i) Rendimiento esperados (%vol)**

En este aspecto se tomó como máximo una puntuación de 6, asignándole la misma a los catalizadores que un rendimiento mayor del 99 %vol, ya que al tener mayor rendimiento del catalizador aumenta su vida útil y como tal su total aprovechamiento. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 4 puntos a los catalizadores que tengan un rendimiento entre 95 y 99 %vol.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que tengan un rendimiento menor del 95 %vol.

**j) Eficiencia i-C<sub>5</sub> (%vol)**

En este aspecto se tomó como máximo una puntuación de 6, asignándole la misma a los catalizadores que una eficiencia mayor del 80 %vol, ya que al tener el catalizador una mayor eficiencia a la formación de i-C<sub>5</sub> favoreciendo así a la formación de isómeros ramificados con un mayor número de octano, estando asociado a su vez a la selectividad del catalizador. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de i-C<sub>5</sub> de 70 y 80 %vol.
- ✓ 4 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de i-C<sub>5</sub> de 60 y 70 %vol.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de i-C<sub>5</sub> de 50 y 60%vol.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de i-C<sub>5</sub> menor de 50 %vol.

**k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)**

Se evaluó con la máxima puntuación de 6, a los catalizadores que una eficiencia mayor del 40 %vol, ya que al tener el catalizador una mayor eficiencia a la formación de 2,2DMB posibilitando así a la formación de isómeros ramificados con un mayor número de octano,

estando asociado a su vez a la selectividad del mismo del catalizador. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de 2,2DMB de 30 y 40 % vol.
- ✓ 4 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de 2,2DMB de 20 y 30 % vol.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de 2,2DMB de 10 y 20% vol.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que tengan una eficiencia a la formación de 2,2DMB menor de 10 % vol.

#### **1) Máximo RON obtenido**

Se evaluó con la máxima puntuación de 6 a los catalizadores que un RON mayor que 90, esto trae consigo un aumento del número del octano en las naftas lo que permite un incremento de disponibilidad en el pool de gasolina y unido a esto un gran beneficio económico. Las puntuaciones se dividieron de la máxima a la mínima de la siguiente forma:

- ✓ 5 puntos a los catalizadores que tengan un RON entre 87 y 90.
- ✓ 4 puntos a los catalizadores que tengan un RON entre 85 y 87.
- ✓ 3 puntos a los catalizadores que tengan un RON entre 82 y 85.
- ✓ 2 puntos a los catalizadores que tengan un RON entre 80 y 82.
- ✓ 1 puntos a los catalizadores que tengan un RON menor que 80.

#### **Aspectos no Técnicos**

Dentro de los aspectos no técnicos solamente se evalúa las limitaciones de la compañía productora del catalizador para vender a Cuba, debido al bloqueo. Este aspecto presenta un carácter limitante para la selección del catalizador si existen limitación por parte de la compañía para vender al país, automáticamente se le otorga 0 (cero) puntos al catalizador, quedando fuera del análisis.

### **Aspectos Medioambientales**

Desde el punto de vista medio ambiental este tipo de catalizador no es altamente contaminante, por lo que solo se analiza la disposición del mismo al agotarse, otorgándole una evaluación de 4 puntos si el catalizador es vendido al fabricante. Si este no está interesado en recuperarlo y se requiere buscar un lugar en el país para disponer de él, se le otorgará una evaluación de 2 puntos.

Después de ser evaluado los puntos descritos anteriormente, se obtendrá una puntuación para cada tipo de catalizador, seleccionado el de mayor puntuación, siendo este el que cumplirá con los requerimientos demandados por la tecnología existente.

*Capítulo III*



### Capítulo III: Análisis de los resultados.

#### 3.1. Evaluación y selección de la composición de la fracción HK-70 procedente de la nueva mezcla de crudos.

Las tablas 4-8 muestran el resumen estadístico para cada una de las variables seleccionadas por tipos de componentes. Incluye valor medio, valor mínimo y máximo del intervalo de confianza y Desviación estándar.

Para la obtención de estos estadísticos se realizaron pruebas de normalidad, utilizando el valor P, como se explica en el capítulo II, eliminando los valores atípicos en cada muestra.

En la tabla se incluye el valor promedio normalizado, este se determina debido a que la suma de los valores medios excedía el 100 %, encontrándose dentro del intervalo de confianza para cada compuesto, como se observa en las tablas siguientes:

**Tabla 4. Resumen de estadísticos para el contenido de parafinas.** Fuente: Elaboración propia.

Parafinas (P)					
Variable	Media	Desv. Est.	Intervalo de confianza		Media Norm.
			Mínimo	Máximo	
P C <sub>3</sub>	0.03333	0.01581	0.02118	0.045487	0.03312
P C <sub>4</sub>	1.658	1.925	0.4351	2.8815	1.64755
P C <sub>5</sub>	50.021	0.771	49.576	50.467	49.70567
P C <sub>6</sub>	0.4929	0.1662	0.39692	0.58879	0.48979
P C <sub>7</sub>	0.04769	0.02488	0.032655	0.06273	0.04739
<b>Total</b>	<b>52.25</b>				<b>51.92</b>

**Tabla 5. Resumen de estadísticos para el contenido de Iso-parafinas.** Fuente: Elaboración propia.

<b>Iso-Parafinas (IP)</b>					
<b>Variable</b>	<b>Media</b>	<b>Desv. Est.</b>	<b>Intervalo de confianza</b>		<b>Media Norm.</b>
			<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	
<b>IP i-C<sub>4</sub></b>	0.03778	0.01093	0.029377	0.046179	0.03754
<b>IP 2,2DMC<sub>3</sub></b>	0.14	0.01309	0.12905	0.15095	0.13912
<b>IP IC<sub>5</sub></b>	41.221	0.976	40.681	41.762	40.96114
<b>IP 2,2DMC<sub>4</sub></b>	0.4179	0.2271	0.3845	0.52734	0.41527
<b>IP 2,3DMC<sub>4</sub></b>	0.198	0.0808	0.1402	0.2558	0.19675
<b>IP 2MC<sub>5</sub></b>	1.551	0.701	1.213	1.8891	1.54122
<b>IP 3MC<sub>5</sub></b>	0.5224	0.2236	0.40741	0.6373	0.51911
<b>IP 2,4DMC<sub>5</sub></b>	0.014	0.00548	0.007199	0.020801	0.01391
<b>IP 2MC<sub>6</sub></b>	0.04	0.01651	0.029507	0.050493	0.03975
<b>IP 2,3DMC<sub>5</sub></b>	0.01625	0.00518	0.011923	0.020577	0.01615
<b>IP 3MC<sub>6</sub></b>	0.03923	0.01801	0.028347	0.050114	0.03898
<b>Total</b>	<b>44.20</b>				<b>43.92</b>

Tabla 6. Resumen de estadísticos para el contenido de aromáticos. Fuente: Elaboración propia.

Aromáticos					
Variable	Media	Desv. Est.	Intervalo de confianza		Media Norm.
			Mínimo	Máximo	
Benceno	0.1953	0.0941	0.14992	0.2406	0.19407
Tolueno	0.04435	0.01723	0.032777	0.055932	0.04407
<b>Total</b>	<b>0.24</b>				<b>0.24</b>

Tabla 7. Resumen de estadísticos para el contenido de Naftenos. Fuente: Elaboración propia.

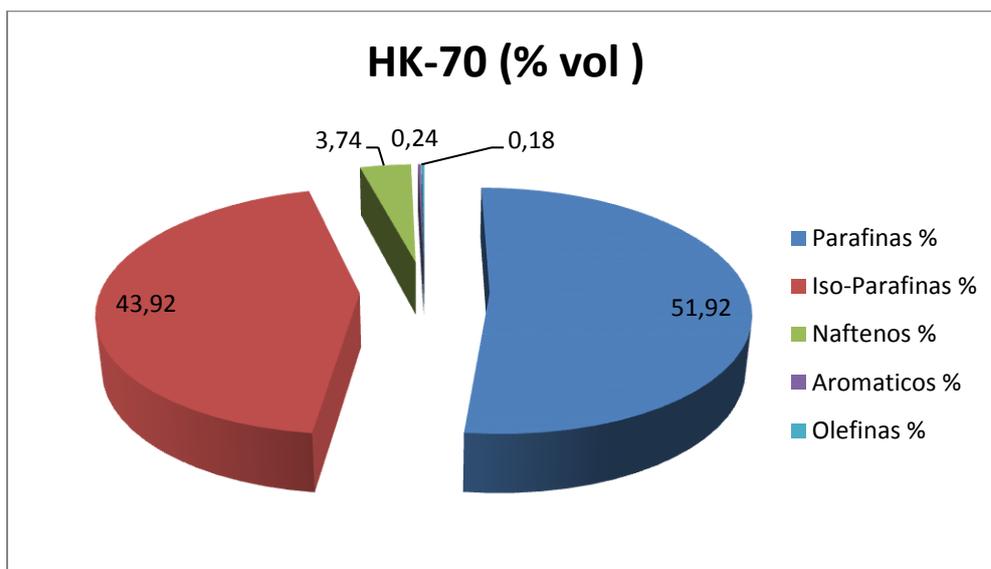
Naftenos (N)					
Variable	Media	Desv. Est.	Intervalo de confianza		Media Norm.
			Mínimo	Máximo	
N CyC <sub>5</sub>	3.371	1.863	2.413	4.3285	3.34975
N MCyC <sub>5</sub>	0.2142	0.1063	0.16299	0.26549	0.21285
N CyC <sub>6</sub>	0.06914	0.03896	0.050365	0.087919	0.06870
N cis1,3DMCyC <sub>5</sub>	0.01865	0.00431	0.011964	0.021011	0.01853
N tr1,3DMCyC <sub>5</sub>	0.01988	0.000268	0.019547	0.020213	0.01975
N tr1,2DMCyC <sub>5</sub>	0.02744	0.01055	0.019336	0.035553	0.02727
N MCyC <sub>6</sub>	0.042	0.01619	0.032768	0.055414	0.04174
<b>Total</b>	<b>3.76</b>				<b>3.74</b>

Tabla 8. Resumen de estadísticos para el contenido de Olefinas. Fuente: Elaboración propia.

Olefinas (O)					
Variable	Media	Desv. Est.	Intervalo de confianza		Media Norm.
			Mínimo	Máximo	
O 1-Penteno	0.012	0.00447	0.003957	0.029376	0.01192
O 2M1C <sub>4</sub>	0.015	0.00548	0.009252	0.020748	0.01491
O 2M1,2,3C <sub>4</sub>	0.02333	0.01528	0	0.061279	0.02318
O tr2C <sub>5</sub>	0.025	0.00577	0.015813	0.034187	0.02484
O cis2c <sub>5</sub>	0.03333	0.02066	0.011656	0.05501	0.03312
O 2M2C <sub>4</sub>	0.0733	0.0751	0	0.259782	0.07284
<b>Total</b>	<b>0.18</b>				<b>0.18</b>

De los resultados mostrados anteriormente se selecciona la media normalizada para describir el comportamiento de la composición de la fracción HK-70 procedente de la mezcla de crudo Mesa-Merey, mostrándose en el *Anexo # 20*, en el siguiente gráfico se muestra la composición hidrocarbonada de dicha fracción por grupos de componentes:

**Figura 13. Composición de la materia prima HK-70.** Fuente: Elaboración propia.



En la figura 13 se observa que la materia prima se encuentra compuesta en proporciones similares de parafinas e iso-parafinas, siendo el n-C<sub>5</sub> el 95.7 % de las parafinas y el iso-pentano el 93.3 % de las iso-parafinas según Anexo # 20, diferenciándose en gran volumen de la fracción HK-70 obtenida del crudo Romaskino, compuesta principalmente por parafinas n-C<sub>5</sub>, ver Anexo # 17.

### **3.2. Selección del esquema apropiado para la tecnología existente de isomerización.**

Para la selección del esquema se tienen en cuenta los valores de composición de la materia prima representados en la tabla siguiente:

**Tabla 9. Composición de la alimentación para selección del esquema.** Fuente: Elaboración propia.

HK-70		
Parámetro	UM	valor
<b>n-C<sub>6</sub>/n-C<sub>5</sub></b>	-	0.010
<b>n-C<sub>6</sub></b>	%	0.490
<b>n-C<sub>5</sub></b>	%	49.71
<b>iso-C<sub>5</sub></b>	%	40.96
<b>CyC<sub>5</sub></b>	%	3.35

Como se aprecia en la tabla anterior la relación de n-C<sub>6</sub>/n-C<sub>5</sub> es inferior a 1 y el contenido de n-C<sub>6</sub> es menor al 1 %, de acuerdo al algoritmo de selección mostrado en el Anexo # 18, por lo que la selección no apunta hacia un esquema con DIH.

Al existir un contenido iso-pentano en la alimentación del 40.96 %, se requiere de una torre DIP con el objetivo de disminuir los compuestos iso-parafínicos de la alimentación al reactor, llevándonos a un esquema con DIP. Existen dos variantes para seleccionar el esquema apropiado:

- a) Obtener un número de octano del isomerizado menor o igual a 90.
- b) Obtener un número de octano del isomerizado mayor que 90.

Para el primer caso es posible utilizar dos esquemas:

- ✓ Esquema en un solo paso con DIP.
- ✓ Esquema DIP+DP.

Se descarta el esquema en *un solo paso con DIP* a pesar de ser el menos complejo y económico pues el esquema actual como fue descrito en el capítulo II contempla la recirculación de la corriente de salida del reactor, diseñando la columna DIP con la alimentación fresca + la recirculación, de no recircular, la columna DIP podría tener problemas de fraccionamiento debido a la disminución de la capacidad o se requeriría sustitución de la misma por una con menor diámetro, incrementando el costo de la modificación del esquema actual, por lo que se selecciona el esquema *DIP+DP*, con el cual no se requiere intervenir significativamente el esquema actual, asumiendo la

posible transformación de los n-hexanos, metil-ciclo pentano y ciclo pentano presentes en la alimentación a GLP o Gases incondensables.

Para el segundo caso, a pesar de que el contenido de n-C<sub>6</sub> se encuentra por debajo del 1%, es posible la utilización de una columna DIH o la utilización de tamices moleculares, debido a que el contenido de isómeros diferentes a C<sub>5</sub> en la materia prima es alrededor del 2.5 % y el contenido de MCP y CP es alrededor de 3.5 %, separando los isómeros y recirculando los n-C<sub>6</sub>, MCP y CP, con vista a incrementar el número de octano y no perder rendimiento, pues, de no separarlos podrían terminar en gases incondensables (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), existiendo una pérdida en el rendimiento líquido, o GLP, un producto de poco valor; por lo que se recomienda la utilización del esquema *DIP+DIH, DP* por ser más económico que el esquema *con recirculación de n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub> y MP utilizando tamices moleculares* y la posibilidad de reutilizar con algunas modificaciones la columna separadora de compuestos superiores a C<sub>6</sub>, existente en el esquema actual, la cual no se requiere con los catalizadores actuales.

El esquema actual podría ser modificado hacia la utilización de los esquemas básicos siguientes:

- a) Esquema DIP + DP.
- b) Esquema DIP + DIH, DP.

### **3.3. Selección del Catalizador apropiado para las condiciones existentes.**

La selección del catalizador se realiza mediante la utilización de la matriz de evaluación técnica descrita en el capítulo II, la composición de la materia prima, mostrada en el *Anexo # 20* y las características de los diferentes tipos de catalizadores evaluados, los cuales se muestran en el *Anexo # 21*. Evaluándose cada uno para los dos esquemas seleccionados en el inciso anterior (Esquemas DIP+DP y DIP+DIH, DP), En los *Anexos # 22 y 23* se muestran algunos ejemplos.

Las tablas 9 y 10 muestran el resumen de la evaluación de los catalizadores analizados para cada esquema propuesto:

**Tabla 9. Resumen de la matriz de evaluación de catalizador para el esquema DIP+DP.** Fuente: Elaboración propia.

<b>Tabla comparativa de evaluación de catalizadores</b>			
<b>Esquema DIP+DP</b>			
<b>Licenciantes</b>	<b>Tipo de Catalizador</b>	<b>Nombre del catalizador</b>	<b>Puntuación</b>
<b>UOP zeolitic</b>	<b>Pt/Zeolita</b>	HS-10	0
<b>Axens</b>		IP-632	71
<b>CkS Süd Chemie CKS ISOM</b>		Hysopar	69
<b>JSC "NPP Neftehim"</b>		Izomalk-1 (CН-1)	59
<b>UOP Penex</b>	<b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl</b>	I-8plus, I-82, I-84	0
<b>Axens</b>		IS-614A	61
<b>UOP Par-Isom</b>	<b>Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub></b>	PI-242	0
<b>JSC "NPP Neftehim"</b>		Izomalk-2 (CН-2)	71

**Tabla 10. Resumen de la matriz de evaluación de catalizador para el esquema DIP+DP.** Fuente: Elaboración propia.

<b>Tabla comparativa de evaluación de catalizadores</b>			
<b>Esquema DIP+DIH, DP</b>			
<b>Licenciantes</b>	<b>Tipo de Catalizador</b>	<b>Nombre del catalizador</b>	<b>Puntuación</b>
<b>UOP zeolitic</b>	<b>Pt/Zeolita</b>	HS-10	0
<b>Axens</b>		IP-632	73
<b>CkS Süd Chemie CKS ISOM</b>		Hysopar	71
<b>JSC "NPP Neftehim"</b>		Izomalk-1 (CН-1)	61
<b>UOP Penex</b>	<b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl</b>	I-8plus, I-82, I-84	0
<b>Axens</b>		IS-614A	62
<b>UOP Par-Isom</b>	<b>Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub></b>	PI-242	0
<b>JSC "NPP Neftehim"</b>		Izomalk-2 (CН-2)	73

Como se observa en las tablas anteriores la puntuación máxima fue obtenida para cada esquema por los catalizadores de Pt/Zeolita de Axens y Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> de la compañía JSC "NPP Neftehim", siendo el catalizador Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> de la compañía JSC "NPP

Neftehim" el más adecuado debido a las bajas temperaturas de operación, mayor conversión a isómeros, y similar resistencia a impurezas.

### **3.4. Propuesta de modificaciones al esquema actual.**

De acuerdo a lo analizado previamente existen dos propuestas de modificación del esquema actual:

- a) Esquema DIP + DP.
- b) Esquema DIP + DIH, DP.

#### **Esquema DIP+DP**

El esquema de isomerización de la refinería de Cienfuegos, como se ha explicado anteriormente es un esquema DIP+DP atípico, separaba los iso-pentanos antes del reactor, reciclaba los pentanos no convertidos, como un esquema típico pero separaba las fracciones con átomos de carbono mayores que 6 ( $C_{6+}$ ). Para adecuar el esquema a los nuevos requerimientos, se debe eliminar la torre separadora de compuestos  $C_{6+}$  debido a que el catalizador de  $Pt/ZrO_2-SO_4$  es capaz de isomerizar los compuestos de  $C_6$ , se debe re-rutear la corriente de salida de la torre DIP hacia el tambor de alimentación D-505, reutilizando los intercambiadores existentes E-512 y E-506, además de eliminar el horno existente y en su lugar se podría utilizar el horno de la unidad de fraccionamiento de gases F-401/2 o un intercambiador de calor nuevo o existente, usando como medio de calentamiento vapor de media presión, quedando el esquema como se muestra en el *Anexo # 24*.

Este esquema separa el iso-pentano presente en la alimentación, disminuyendo la carga al reactor, enviando los pentanos normales junto con pequeñas cantidades de parafinas e iso-parafinas superiores a  $C_5$ , olefinas y naftenos hacia el reactor, cediendo a la corriente de entrada a la columna DIP T-501 en el calor en el intercambiador existente E-512, luego debe seguir cediendo calor en el enfriador por agua E-506 hasta llegar al tambor de alimentación D-505, de ahí se envía mediante la bomba P-507, después de mezclarse con la corriente de gas hidrogenado, hacia el intercambiador E-509 incrementando la temperatura debido a la energía cedida por la corriente de salida del reactor, pasando posteriormente al horno o intercambiador de calor y de ahí al reactor, donde ocurren las reacciones de isomerización y reacciones de craqueo, posteriormente el isomerizado es despojado del contenido de hidrogeno en el tambor separador B-501. El gas hidrogenado sigue el circuito de torres de zeolitas T-504, donde se elimina el contenido de humedad, tambor de succión B-502, compresor C-

501, donde se eleva la presión para ser reincorporado a la alimentación al reactor, antes del intercambiador E-509, a través del intercambiador E-511, el cual enfría el gas después de ser comprimido con el objetivo de separar el contenido de hidrocarburos más pesados en el separador B-503, reincorporándolos a la entrada del tambor separador B-501. El isomerizado despojado e inestable en el B-501 alimenta la torre estabilizadora ganando temperatura previamente mediante el intercambio con la corriente de isomerizado estable en el intercambiador E501, el isomerizado estable es recirculado a la alimentación de la unidad a la descarga de la bomba P-501. El GLP separado en la torre estabilizadora es enviado a la unidad de fraccionamiento de gases, sección 400 y el gas incondensable es enviado al sistema de gas combustible.

Este esquema tiene la ventaja que permite convertir todas las parafinas de 5 átomos de carbono en iso-C<sub>5</sub> y el metil C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub> y ciclo C<sub>6</sub> a sus respectivos isómeros y el grado de intervención en cuanto a modificación del equipamiento es pequeño, además de disminuir la complejidad del esquema por lo que disminuye el costo de operación, pero tiene el pequeño inconveniente que no permite separar el poco contenido de isómeros procedentes de las parafinas C<sub>6</sub>, convirtiéndose en GLP y gases producto del craqueo del 2,2DMB y 2,3DMB por lo que provoca un incremento en el consumo de hidrógeno, la temperatura en la zona de reacción y disminución del número de octano del isomerizado y del rendimiento líquido, además el contenido de ciclo pentano al no ser extraído, terminaría convirtiéndose en normal pentano incrementando también el consumo de hidrógeno y la temperatura en la zona de reacción.

#### **Esquema DIP+DIH, DP**

Para adecuar el esquema DIP+DP con separación de compuestos superiores a 6 átomos de carbono existente en la refinería a un esquema DIP+DIH, DP se debe remodelar la torre separadora de compuestos C<sub>6+</sub> (T-502), permitiendo la extracción de forma lateral de los compuestos de alto número de octanos 2,2DMB, 2,3DMB convertidos en el reactor y los ciclo C<sub>5</sub> presentes en la alimentación, incorporándolos a la corriente de isopentano hacia almacenamiento obtenida en la torre DIP, requiriéndose montar una nueva bomba y reusándose el enfriador por agua E-506, debido a que el catalizador de Pt/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> es capaz de isomerizar los compuestos de C<sub>6</sub>, se debe rerutear la corriente procedente del fondo de la torre T-502 hacia el tambor de alimentación al reactor D-505, deshabilitando para la misma el enfriamiento en el intercambiador E-506, además de eliminar el horno existente y en su lugar se podría

utilizar el horno de la unidad de fraccionamiento de gases F-401/2 o un intercambiador de calor nuevo o existente, usando como medio de calentamiento vapor de media presión, quedando el esquema como se muestra en el *Anexo # 25*.

Este esquema separa el iso-pentano presente en la alimentación, disminuyendo la carga al reactor, enviando los pentanos normales junto con pequeñas cantidades de isó-parafinas y parafinas superiores a C<sub>5</sub>, olefinas y naftenos hacia la columna DIH, en la cual es separado de forma lateral el contenido de 2,2DMB, 2,3DMB convertidos en el reactor y los ciclo C<sub>5</sub> presentes en la alimentación enviándolos a la corriente de i-C<sub>5</sub> a almacenamiento, después de ser enfriado en el intercambiador E-506, la corriente de fondo de la torre T-502 es enviada por la bomba P-502 hacia el tambor de alimentación D-505, donde se mezcla con la corriente de C<sub>5</sub> procedente del tope de la torre T-502, después de ceder calor a la corriente de entrada a la columna DIP T-501 en el intercambiador de calor existente E-512, del tambor de alimentación se envía mediante la bomba P-507, después de mezclarse con la corriente de gas hidrogenado, hacia el intercambiador E-509 incrementando la temperatura debido a la energía cedida por la corriente de salida del reactor, pasando posteriormente al horno o intercambiador de calor y de ahí al reactor, donde ocurren las reacciones de isomerización y reacciones de craqueo, posteriormente el isomerizado es despojado del contenido de hidrogeno en el tambor separador B-501. El gas hidrogenado sigue el circuito de torres de zeolitas T-504, donde se elimina el contenido de humedad, tambor de succión B-502, compresor C-501, donde se eleva la presión para ser reincorporado al a la alimentación al reactor, antes del intercambiador E-509, a través del intercambiador E-511, el cual enfría el gas después de ser comprimido con el objetivo de separar el contenido de hidrocarburos más pesados en el separador B-503, reincorporándolos a la entrada del tambor separador B-501. El isomerizado despojado e inestable en el B-501 alimenta la torre estabilizadora ganando temperatura previamente mediante el intercambio con la corriente de isomerizado estable en el intercambiador E-501, el isomerizado estable es recirculado a la alimentación de la unidad a la descarga de la bomba P-501. El GLP separado en la torre estabilizadora es enviado a la unidad de fraccionamiento de gases, sección 400 y el gas incondensable es enviado al sistema de gas combustible.

Este esquema tiene la ventaja que permite convertir todas las parafinas de 5 átomos de carbono en i-C<sub>5</sub> y el MP, n-C<sub>6</sub> y ciclo C<sub>6</sub> a 2,2DMB, 2,3DMB, permitiendo sepáralos en las columnas DIP y DIH respectivamente junto con el ciclo pentano presente en la

alimentación. Contempla el reciclo de la corriente de salida del rector a la columna DIP reincorporando al proceso todas las parafinas no convertidas por lo que se alcanza un isomerizado de alto número de octano y poca pérdida de rendimiento debido a la no ocurrencia de un hidrocraqueo excesivo y disminución del consumo de hidrógeno respecto al esquema anterior, otra ventaja es que permite incrementar la temperatura inicial del corte utilizado como alimentación a la unidad de reformación catalítica enviando mayor contenido de hidrocarburos de 6 átomos de carbono hacia la unidad de isomerización disminuyendo el contenido de benceno en la gasolina. Como aspecto negativo presenta mayor grado de intervención debido al incremento del equipamiento y a la modificación de la torre T-502, incorporándole extracciones laterales y modificaciones en los internos, también incrementa el costo de operación por el uso de mayor número de equipamiento.

La unidad de isomerización existente, para la adecuación al nuevo esquema, cuenta con la gran mayoría del equipamiento básico, en la tabla siguiente se muestra la relación de los equipos que presentan afectaciones y la situación de los mismos:

**Tabla 11. Afectaciones de la sección 500.** Fuente: Elaboración propia.

<b>Equipos</b>	<b>Afectaciones</b>
Bombas P-501, P-502, P-504-2 y P-507	Se tomaron partes para reparación de otras bombas
Intercambiador E-507	Le falta algunas de sus partes
Intercambiador E-512	Fue trasladado hacia otra planta
Intercambiador E-514	Fue trasladado hacia otra planta
Intercambiador E-509	Fue trasladado hacia otra planta
Torres de Zeolita T-504	Fue trasladada hacia otra Refinería
Torres destiladoras T-501, T-502 y T-503	Requiere sustitución de la totalidad de los platos
Enfriador por aire A-502, A-503, A-503, A-504, A-502 y A-501	Los reductores y los mazos de tubos se encuentran trabajando en otras plantas.

De acuerdo a lo analizado anteriormente la opción más adecuada señala la utilización del esquema DIP+DP, pero se recomienda la evaluación con mayor profundidad desde

el punto de vista técnico-económico de las dos alternativas para determinar cuál de los dos esquemas presenta mayor costo-beneficio, utilizando herramientas tales como Simuladores de procesos: PetroSim, en el que se evalúa el sistema de reacción, Pro II, en el que se evalúa el sistema de separación y PIMS, en el que se evalúa el margen de refinación o rentabilidad del proceso utilizando la programación lineal y metodología de factibilidad económica.

*Conclusiones*



## **Conclusiones:**

1. Los esquemas de isomerización se pueden agrupar principalmente en dos grandes grupos, esquemas sin reciclo y con reciclo, siendo este último el que aporta mayor conversión, dependiendo su selección de la composición de la materia prima y del número de octano requerido
2. El desarrollo del proceso de isomerización ha llevado a la obtención de catalizadores más activos que operan a temperaturas bajas y medias, permitiendo mayor conversión e isomerización de parafinas de 6 átomos de carbono.
3. La confección de un algoritmo para la selección de esquemas de isomerización, es una herramienta de gran utilidad, permitiendo la obtención del esquema más apropiado para las condiciones existentes.
4. La elaboración de la matriz de selección, es una herramienta que permite evaluar cuantitativamente cada uno de los catalizadores, escogiendo el más adecuado a las condiciones existentes.
5. El esquema de la Refinería de Cienfuegos puede ser reconvertido a dos esquemas principales DIP+DP, con menor grado de intervención, menor rendimiento y número de octano o DIP + DIH, DP, con mayor grado de intervención, mayor rendimiento y número de octano, siendo el más atractivo el esquema DIP+DP.
6. La mayor calificación otorgada a través de la matriz de selección para cada esquema propuesto corresponden a los catalizadores de Pt/Zeolita de Axens y Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> de la compañía JSC "NPP Neftehim", siendo este último el más adecuado debido a las bajas temperaturas de operación, mayor conversión a isómeros, y similar resistencia a impurezas.

# *Recomendaciones*



## **Recomendaciones:**

1. Utilizar el algoritmo de selección de esquemas junto con la matriz de evaluación técnica de catalizadores de isomerización como una herramienta para proponer mejoras a esquemas existentes y evaluar diferentes catalizadores ante cambios en las condiciones técnicas operacionales.
2. Añadir a la matriz de evaluación de catalizadores el aspecto comercial, teniendo en cuenta el precio unitario, las facilidades de pago y el servicio post venta, luego de recibir la oferta comercial.
3. Realizar un seguimiento más profundo a los contaminantes en la fracción HK-70, humedad, azufre y nitrógeno con el objetivo de obtener un comportamiento más confiable de los mismos.
4. Realizar una inspección y evaluación de todo el equipamiento disponible para determinar su estado técnico y validar su posible utilización en cada esquema propuesto.
5. Realizar la evaluación técnico-económico de las dos alternativas de esquemas para determinar cuál presenta mayor costo-beneficio, utilizando herramientas tales como Simuladores de procesos: PetroSim, en el que se evalúa el sistema de reacción, Pro II, en el que se evalúa el sistema de separación y PIMS, en el que se evalúa y optimiza el margen de refinación o rentabilidad del proceso utilizando la programación lineal y metodología de factibilidad económica para determinar VAN, TIR y período de recuperación.

# *Bibliografia*



**Bibliografía:**

- Alemán Vázquez, L. O. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores tipo  $M_oO_xC_y$  y  $Pt/WO_x/ZrO_2$  y su evaluación en la Isomerización de alcanos de 7 y 8 átomos de carbono*. Doctor en Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Amanqui Rodríguez, M. E., & Aguilar Alcoser, J. L. (2011). *Estudio Técnico - Económico de Prefactibilidad de un proceso de Transformación para el Incremento de Octanaje de Gasolinas en Refinerías de la Selva del Perú*. Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería de Lima, Perú.
- Antuch M, M. (2013). Isomerización (Análisis de la Sección 500). Cienfuegos.
- Arancibia, V. (2003). Programa de Reformación en el Negocio Petrolero.
- Barrera, H., García, R., Rincón, D., & Zambrano, M. (n.d.). Isomerización.
- Benini, R., Cortés, M. P., Paladino, J. C., Spinelli, L., Tambussi, M. S., & Trubiano, G. (2011). *Refinación del Petróleo* (Vol. 2). Argentina.
- Benítez, V. M., Vera, C. R., Grau, J. M., Yori, J. C., Pieck, C. L., & Parera, J. M. (n.d.). Conversión de benceno de corrientes parafínicas en reactores de isomerización conteniendo catalizadores Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica*.
- Beresford, R. H., & Peret, W. S. (n.d.). Proceso de la Industria del Petróleo, 2-16.
- Buentello Alvarado, E. A. (2011). *Desarrollo de soportes alúmina- $\gamma$ /zeolita- $\beta$  con estabilizadores térmicos de calcio y bario*. Ingeniero de Petróleo, Istmo.
- Calles Martin, J. A. (1994). *Hidroisomerización de n-parafinas con Catalizadores tipo Zeolita*. Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.
- Canales Canales, C., & Martínez, J. A. (n.d.). *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector refino de petróleo*.
- Corma Canós, A. (2011). Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial. *Instituto de Tecnología Química*, 83-102. doi: 10-3989.

- Corma Canós, A., Pérez Pascual, M. A., Ovejero Escudero, F. J., Manzón Arechederra José María, J. M., Antonio, C. L., & López Nieto, J. M. (2001). Nuevo catalizador a base de un óxido metálico sulfatado, procedimiento para su preparación y aplicaciones.
- Deak, V. G., Rosin, R. R., & Sullivan, D. K. (2008). Light Naphtha Isomerization. *A Honeywell Company*, 1-10.
- Domergue, B., & Matthews, R. (2001). An examination of how combining chlorinated catalyst, molecular sieves and well desined process configuration can maximise the of C5/C6 streams. *Advanced recycle paraffin isomerization technology*.  
[www.digitalrefining.com/article/1000277](http://www.digitalrefining.com/article/1000277).
- Domergue, B., & Watripont, L. (2005). A variety of isomerization technologies are available, for conventional once- through and DIH recycle processes to advanced recycle schemes involving molecular seration processes. *Axens*, 21-25.
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. S. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Amsterdam.
- Faustine, C. (2008). Environmental Review of Petroleum Industry Efluents Analysis. *Axens*.
- Freixa Blanxart, M., Salafranca Cosialls, L., Guardia Olmos, J., Ferrer Puig, R., & Turbany Oset, J. (1992). *Análisis Exploratorio de los Datos: Nuevas Técnicas Estadísticas* (Vol. 1). Barcelona.
- García Alamilla, R., Ramos Galván, C. E., Sandoval Robles, G., Melo Banda, J. A., & García Serrano, L. A. (2005). Isomerización de n-pentano sobre Pt/H-Modernita y Pt-Re/HModernita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 4, 253-260.
- García Sánchez, A. (2005). *Isomerización de Epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos*. Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos.
- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2003). *Refino del Petróleo* (en español.). Barcelona: Reverté.
- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2001). *Petroleum Refining, Technology and Economics* (Primera.). New York.
- Gasoline Manufacturing Processes. (n.d.). In *Refining Processes Handbook* (pp. 109-152).

- Gasoline Upgrading: Catalytic Reforming, Isomerization and Alkylatio.* (2011) . Colorados.
- Gómez Quintero, C. S. (n.d.). Caso de estudio. In *Apuntes de Procesos Químicos para la Ingeniería de Sistemas* (pp. 312-368).
- Halim, A., Mohammed, A. K., Gaib, M., & Nasief Abbass, M. (2008). Effect of Promoters on the Catalytic Activity of the Isomerization Catalyst. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 9(1), 9-14.
- High Octane C5/C6 Cuts Via Isomerization Processes. (2009). *Axens Process Licensing*, 1-2.
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing* (Vol. 1). Springer.
- Kimura, O. T., Dota, M., Hagiwara, K., Oshio, N., & Baba, K. (2000). R&D on New, Low-Temperature, Light Naphtha Isomerization Catalyst and Process.
- Kraus, R. S. (n.d.). Proceso de Refino del Petróleo. In *Enciclopedia de Salud y Seguridad del Trabajo*.
- Lluch Urpí, J. (2000). *Tecnología y Margen del Refino*.
- Løften, T. (2004). *Catalytic isomerization of light alkanes*.
- López, C. M., Ortiz, C., Sazo, V., & García, L. (2011). Transformación de n-pentano sobre catalizadores de platino soportados en tamices moleculares mesoporosos SBA-15 con aluminio. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V*, 26(3), 155-162.
- Low, C. D., Gembicki, V. A., & Haizmann, R. S. (1998). Procedimiento de combinación para hidrogenar e isomerizar materias primas de alimentación que contienen benceno y parafina.
- Mazzieri, V. A., Grau, J. M., Vera, C. R., Yori, J. C., Parera, J. M., & Pieck, C. L. (n.d.). Catalizadores de reformado de naftas de Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin necesidad de sulfuración. *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica*, 1-12.
- Minitab Inc.* (n.d.). . Minitab.

- Montesdeoca Espín, D. E. (2013). *Simulación de la Unidad de Reformado catalítico de la Refinería Estatal Esmeralda*. Trabajo de Fin de Maestría, Universidad Politécnica de Madrid.
- Montoya de la Fuente, J. A., & Hemández Pichardo, M. L. (2012). Isomerización de n-heptano empleando catalizadores de Pt/Zirconia-Tungstatada.
- Muñecas Vidal, M. Á. (2005). *Caracterización y tratamiento del crudo de petróleo*.
- Neves Passos, C. (2011). Curso de Processos de Refinación.
- Ramos Carpio, M. A. (1997). *Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica*. Madrid: Fundación Fomento Innovación Industrial.
- Refining Processes Handbook*. (2008).
- Reglamento Tecnológico Sección 500 de la Refinería de Cienfuegos. (1985).
- Ronald, F., & Colwell, P. E. (2009). Oil Refinery Processes a Brief Overview.
- Ross, J., Domergue, B., Watrion, L., Graeme, S., Decker, S., Le Gall, R., et al. (2004). Advanced Solutions for Paraffins Isomerization, 1-28.
- Sosa, E., Rodríguez, P., Aguirre, F., Belandría, L., Uzcátegui, A., González, G., et al. (2009). Hidroisomerización de n-pentano sobre Pt/H-BEA. *Avances en Química*, 25-36.
- Tapia Ayala, D. G. (2013). *Reconfiguración de la Refinería Esmeraldas para mejorar la calidad de los combustibles*. Tesis de grado, Universidad Internacional SEK.
- Thonon, C. (n.d.). Isomerización. In *El Petróleo. Refino y Tratamiento Químico* (pp. 854-670).
- Torres Robles, R., & Castro Arellano, J. J. (2002). *Análisis y simulación de procesos de Refinación del Petróleo* (Primera., Vol. 27). DF México.
- Trambouze, P. (2000). *Materials and Equipment* (Technip., Vol. 4). Paris.
- Wauquier, J. P. (2000). *Separation Processes* (Technip., Vol. 2). París.
- Wuithier, P. (1971). *El Petróleo Refino y Tratamiento Químico*.
- Yarza, J. L., Martínez, J. M., & Tolosa, I. (n.d.). *Petróleo, materia prima para la industria química*.



Yasakova, E. A., Sitdikova, A. V., & Achmetov, A. F. (2010). Tendency of isomerization processes development in Russia and Foreign. *Oil and Gas Business*.  
<http://www.ogbus.ru/eng>.

*Anexos*



## Anexos

### Anexo # 1: Especificaciones de calidad de la Gasolina

<i>PRODUCTO:</i> <i>GASOLINA MOTOR SIN PLOMO 90 OCTANOS</i>		<i>PROCEDENCIA:</i> <i>DE REF. "CAMILO CIENFUEGOS"</i>	
ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO (VER NOTA 4)			
INDICES DE CALIDAD	U/M	METODO DE ENSAYO	VALOR ESPECIFICADO
1- APARIENCIA	-	VISUAL	CLARO Y BRILLANTE (1)
2- NO. DE OCTANO: INVESTIGATIVO MOTOR	-	ASTM D 2699 ASTM D 2700	90 mín. REPORTAR (2)
3- PLOMO	g Pb/L	ASTM D 3237, D 5059, IP 224	0.013 máx.
4- DESTILACION: INICIAL	°C	ASTM D 86	35 mín
10 % EVAPORADO	°C		70 máx
50 % EVAPORADO	°C		77 - 125
90 % EVAPORADO	°C		190 máx
FINAL	°C		225 máx
RESIDUO	% v/v		2.0 máx
RECOBRADO	% v/v		95 mín
5- PRESION DE VAPOR A 37.8 °C	kPa (PSI)	ASTM D 323, D 5190, D 5191	68 máx (9.9) máx
6- CORROSION AL Cu, 3h A 50 °C	-	ASTM D 130	1 máx
7- GOMA EXISTENTE	mg/100 mL	ASTM D 381	5 máx
8- PERIODO DE INDUCCION	min	ASTM D 525	240 mín (3)
9- AZUFRE TOTAL	% m/m (ppm)	ASTM D 1266, D 2622, D 4294, D 5453.	0.035 máx (350)
10- PRUEBA DOCTOR O	-	ASTM D 4952	NEGATIVA
11- MERCAPTANO	ppm	ASTM D 3227	REPORTAR
12- DENSIDAD A 15 °C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 1298, D 4052	REPORTAR
13- BENCENO	% v/v	ASTM D 3606	REPORTAR
14- COMPOSICION		D 1319	
AROMATICOS	% v/v		REPORTAR
OLEFINAS	% v/v		REPORTAR
BENCENO	% v/v		REPORTAR

OBSERVACIONES:  
(1) CLARO, BRILLANTE Y VISUALMENTE LIBRE DE SEDIMENTOS, SOLIDOS EN SUSPENSION Y AGUA LIBRE.  
(2) VALOR A REPORTAR EN DEPENDENCIA DE LA CAPACIDAD ANALÍTICA DE REF. "C.CIENFUEGOS.  
ALTERNATIVAMENTE SE REALIZARÁ EL MONITOREO PERIÓDICO DE DICHO ÍNDICE Y SE REPORTARÁ EN LAS ESTADÍSTICAS DE CALIDAD.  
(3) SE REPORTARÁ EL VALOR REAL HASTA 360 MINUTOS COMO MÍNIMO.  
(4) EN CASO DE DISCREPANCIAS, LA EVALUACION DEL CUMPLIMIENTO DE LAS ESPECIFICACIONES SE REALIZARA SEGÚN ASTM-D 3244.

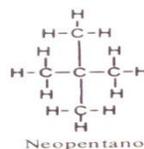
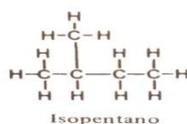
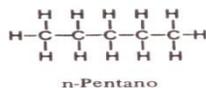
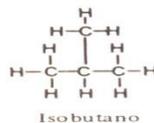
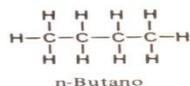
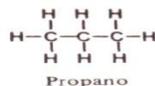
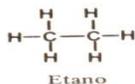
## Anexo # 2: Composición del Crudo

HOMBRE	FÓRMULA	PUNTO EBULLICIÓN °f/°C	GRAV. ESPECÍF.	PROD. COMERCIALES
Metano	CH <sub>4</sub>	-259/-163	0.250	Gas natural
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-128/-90	0.425	Gas natural
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-44/-42	0.508	LPG
Isobutano	I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-11/-12	0.563	LPG
N-Butano	N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	31/-1	0.584	LPG
Pentanos	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	90/33	0.630	Comb. Automotor
Hexanos	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	145/63	0.660	Comb. Automotor
Octanos	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	245/120	0.700	Comb. Automotor
Decanos	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	345/175	0.750	Comb. Automotor
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	490/256	0.765	Kerosén
Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	549/290	0.770	Aceite
Triacotanos	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	855/461	0.852	Aceite pesado
Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	1,012/544	0.954	Fuel Oil
Asfaltenos	C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>	1,200+/649+	0.990	Asfalto

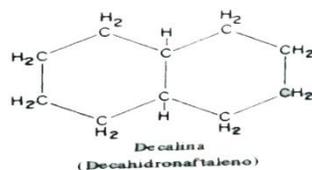
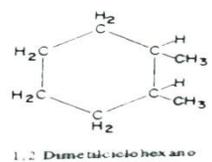
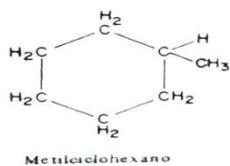
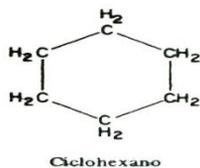
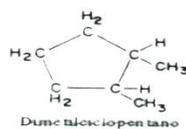
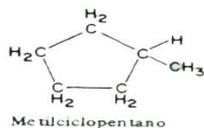
## Anexo # 3: Isómeros En el Crudo

Numero de Carbonos	PUNTO EBULLICIÓN °f/°C	Numero de Isómeros	PROD. COMERCIALES
5	97 / 36	3	Gasolina
8	258 / 126	18	Gasolina
10	345 / 174	75	Gasolina
12	421 / 216	355	Gasolina
15	519 / 271	4347	Diesel y Jet Fuel
20	651 / 344	3,66 x 10 <sup>5</sup>	Diesel y Jet Fuel
25	755 / 402	3,67 x 10 <sup>7</sup>	Diesel y Jet Fuel
30	840 / 449	4,11 x 10 <sup>9</sup>	Gasoil de vacío
35	921 / 489	4,93 x 10 <sup>11</sup>	Residuo atmosférico
40	972 / 522	6,24 x 10 <sup>13</sup>	Residuo atmosférico
45	1022 / 550	8,22 x 10 <sup>15</sup>	Residuos de vacío
60	1139 / 615	2,21 x 10 <sup>22</sup>	Residuos de vacío
80	1242 / 672	1,06 x 10 <sup>31</sup>	No destilables
100	1306 / 708	5,92 x 10 <sup>39</sup>	No destilables

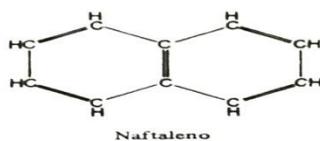
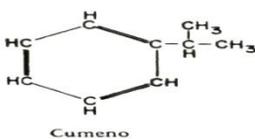
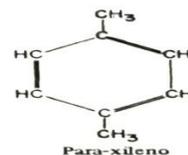
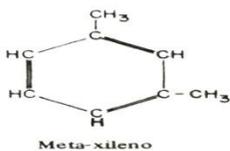
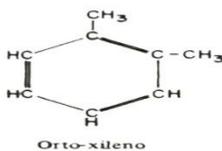
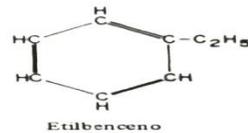
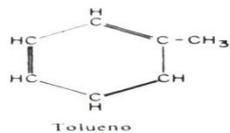
### Anexo # 4: Parafinas



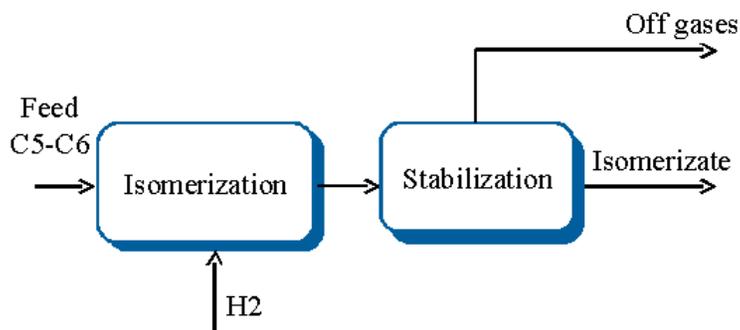
### Anexo # 5: Naftenos



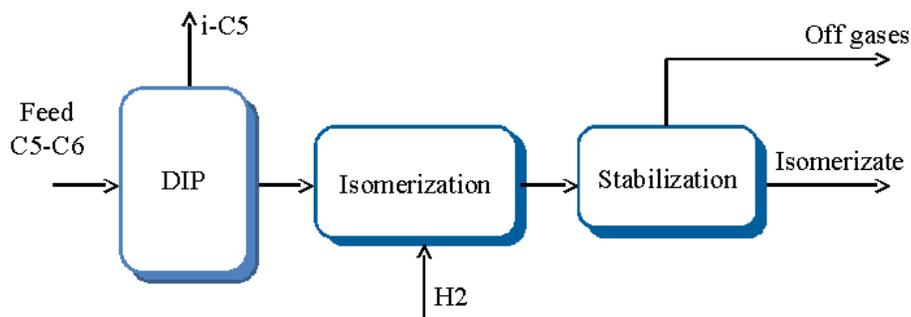
### Anexo # 6: Aromáticos



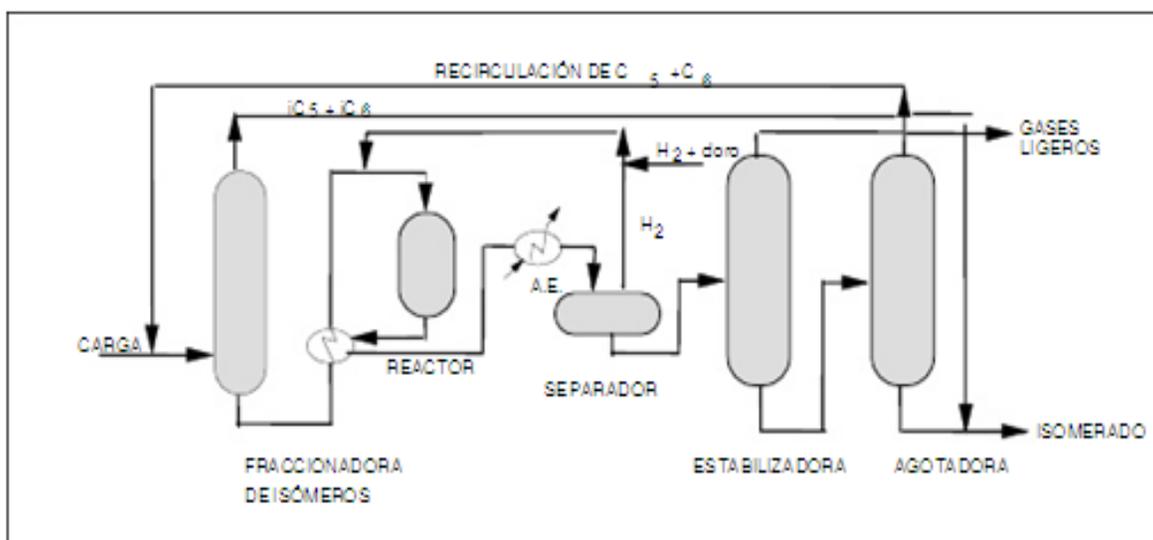
**Anexo # 7: Esquema de isomerización en un solo paso**



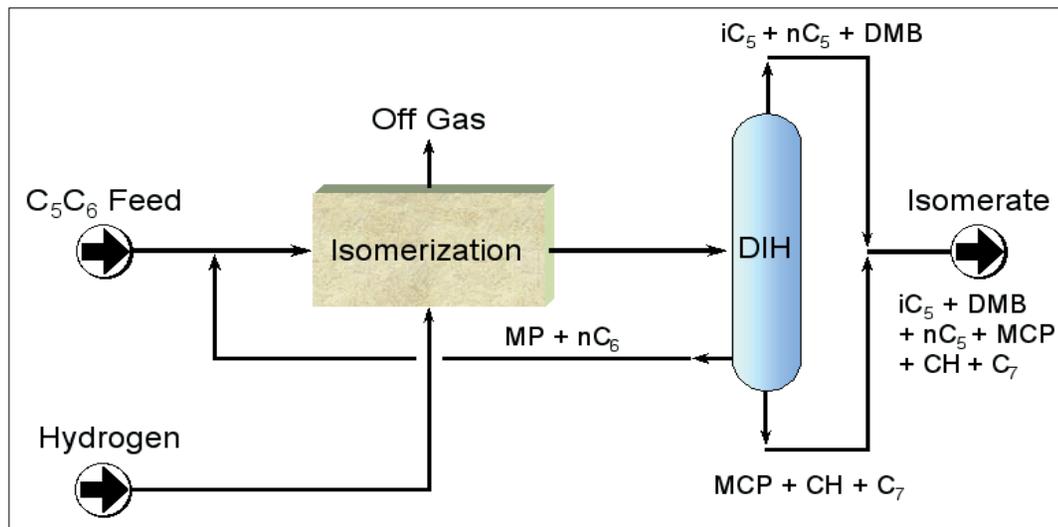
**Anexo # 8: Esquema en un solo paso con DIP del inyectó**



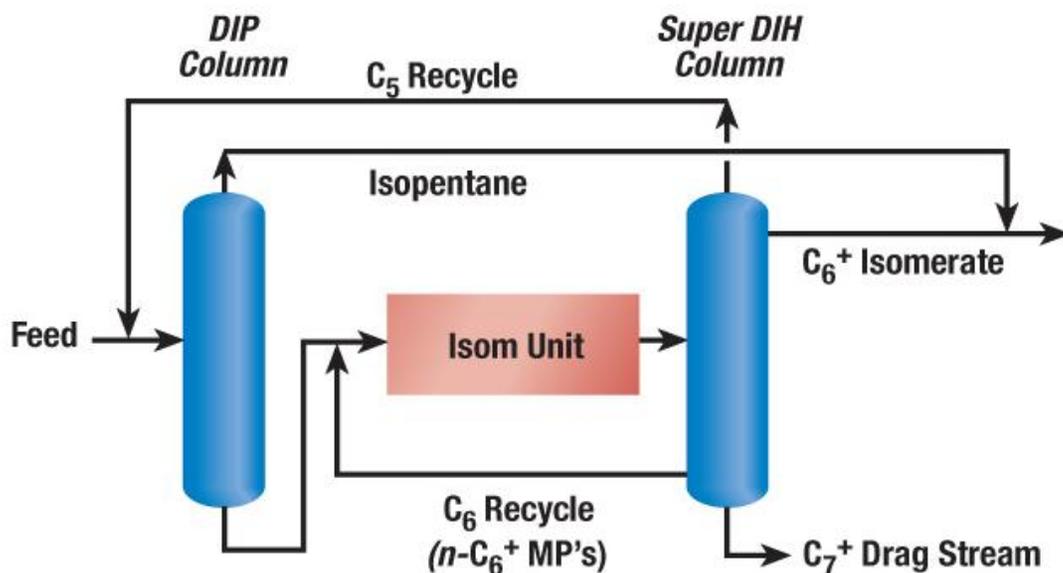
**Anexo # 9: Isomerización con reciclo de nC<sub>5</sub> (con DIP y DP)**



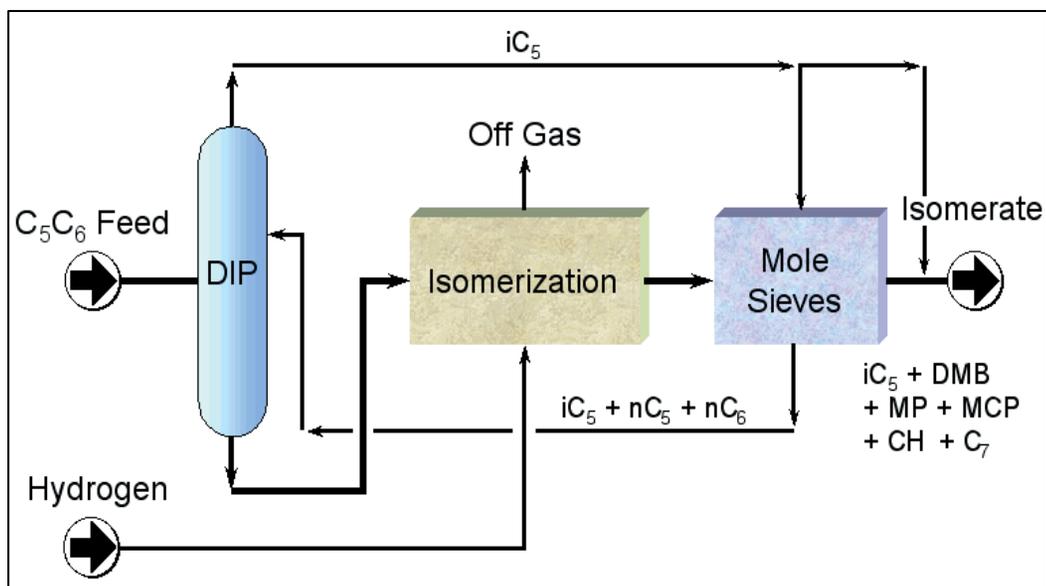
**Anexo # 10: Esquema de isomerización con DIH y reciclo**



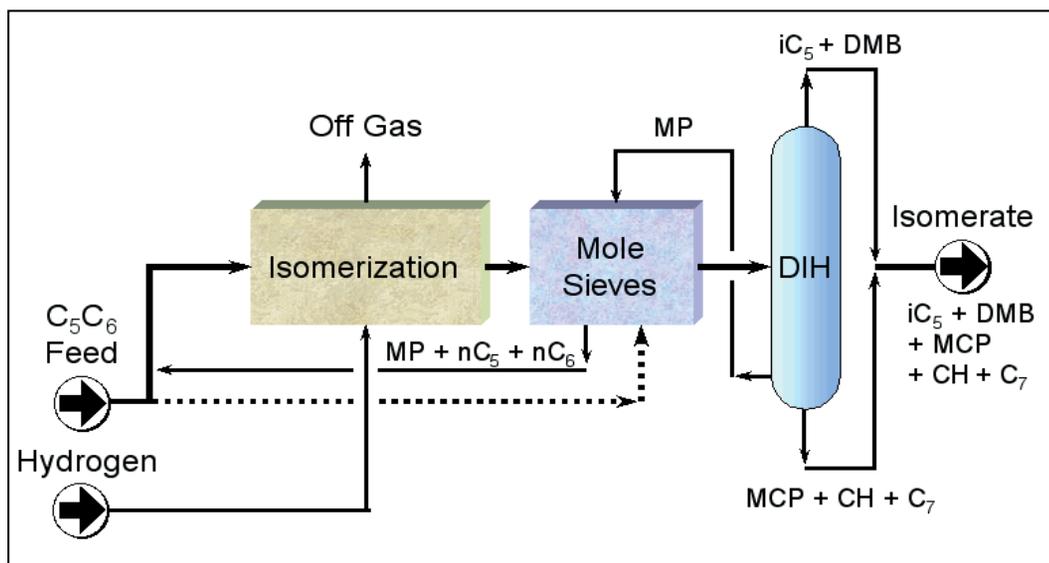
**Anexo # 11: Esquema de isomerización con reciclo del n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub> y MC<sub>5</sub>**



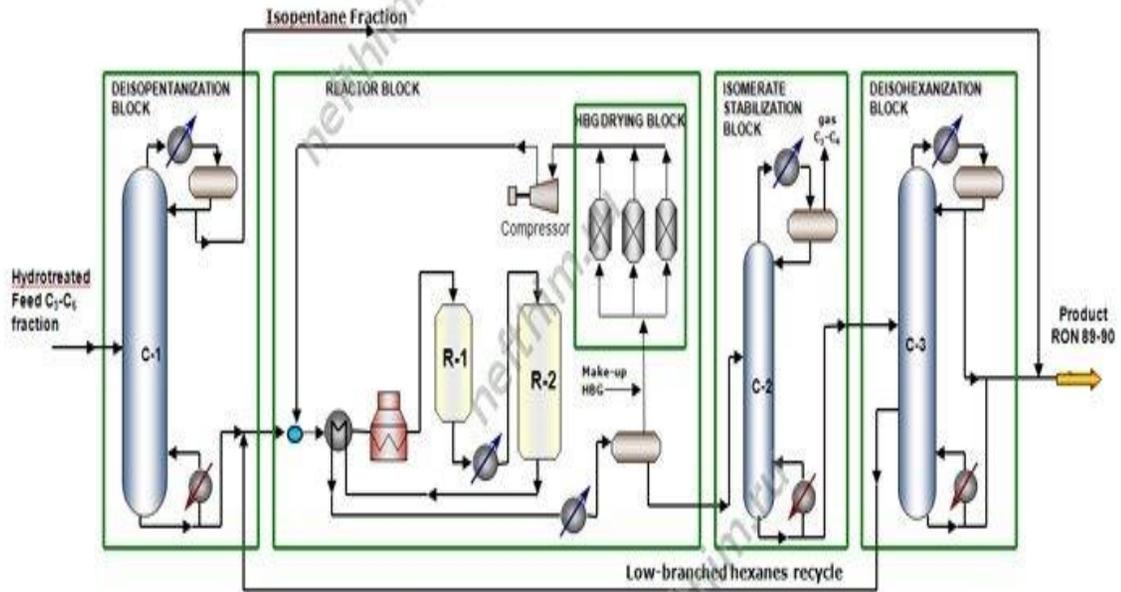
Anexo # 12: Esquema de isomerización de Ipsorb



Anexo # 13: Esquema de isomerización de Hexorb



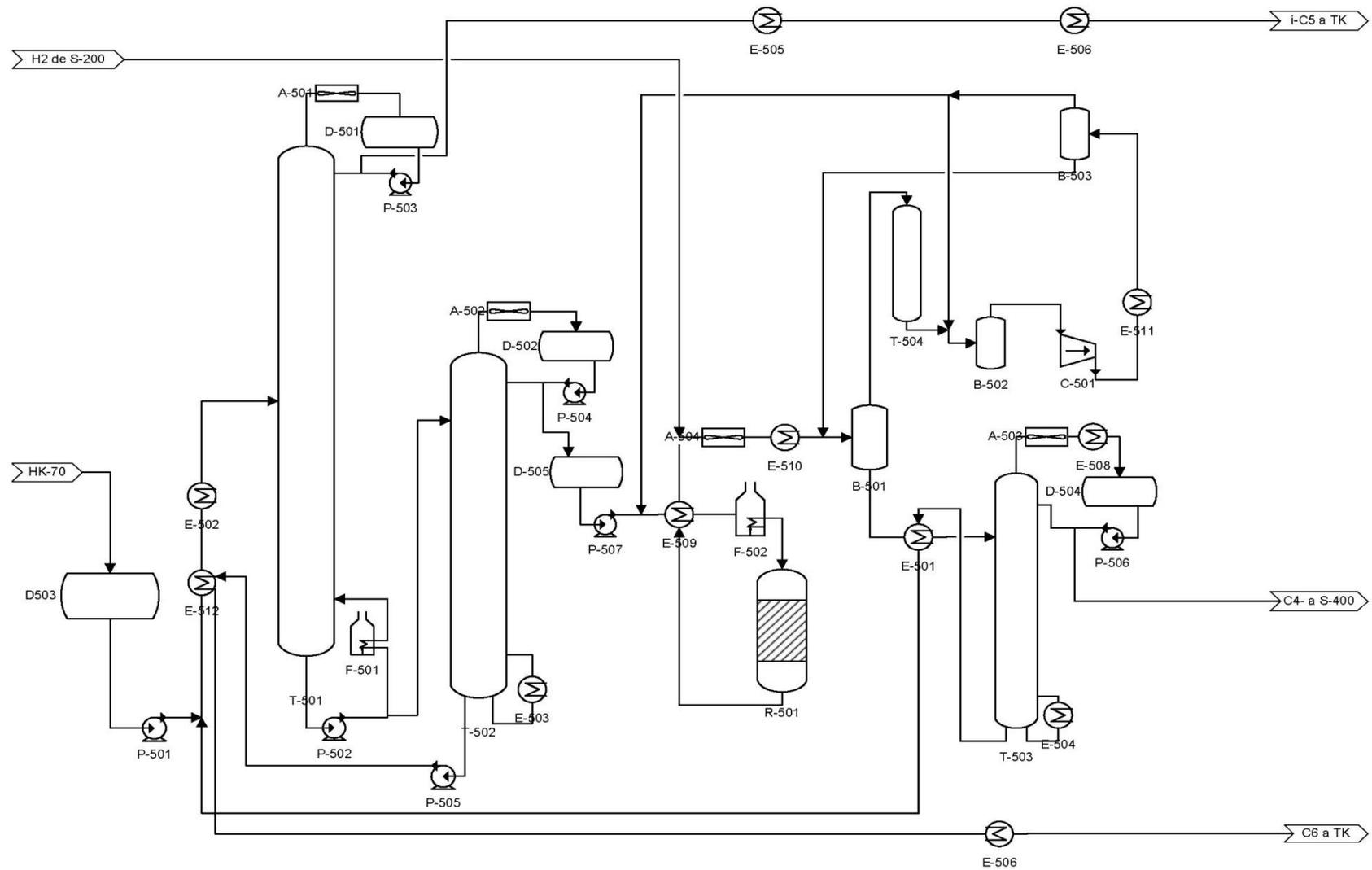
**Anexo # 14: Esquema de isomerización con DIP del inyecto y DIH del isomerizado**



**Anexo # 15: Comparación de costos de esquemas de isomerización.**

	Once-through	Deisohexanizer recycle	Ipsorb	Hexorb
Isomerate RON	82 – 84	87 – 88.5	88 – 89	91 – 92
Isomerate MON	80 – 82	85 – 86.5	85.5 – 86.5	89 – 90
Annual Operating Cost (utilities-catalyst-adsorbents)	Base	4.3 x Base	5.2 x Base	6.8 x Base
Annual Production Revenue (Delta octane-barrel feed/isomerate)	Base	1.4 x Base	1.6 x Base	1.8 x Base
ISBL Investment Cost	Base	2.4 x Base	3.1 x Base	4.3 x Base

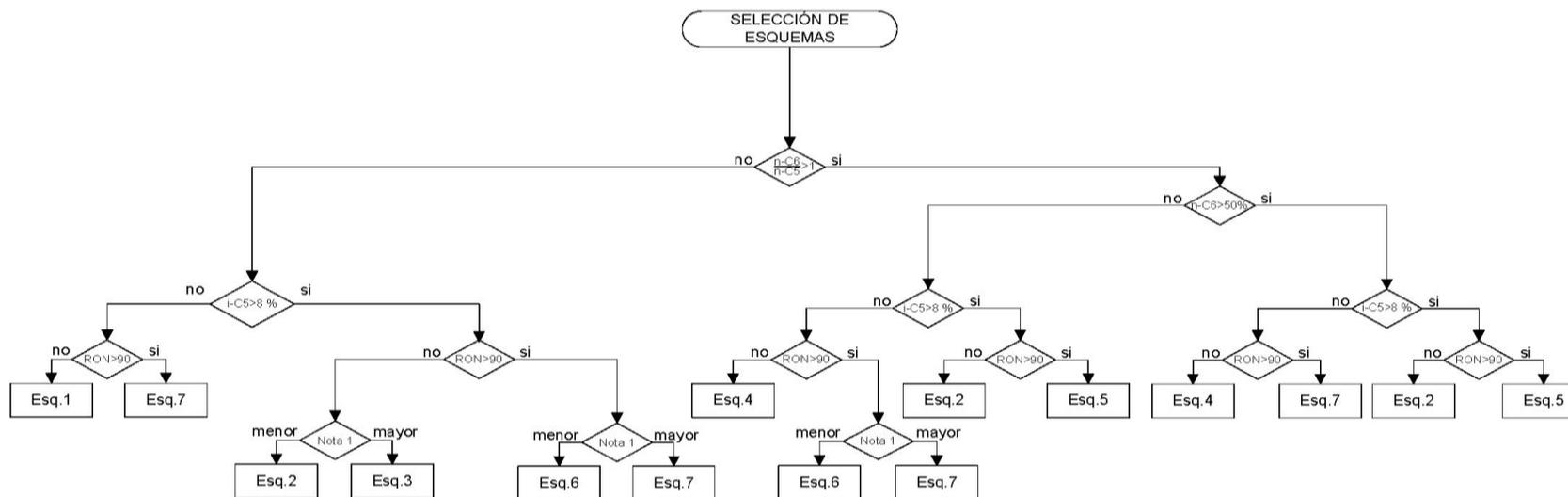
Anexo # 16: Esquema de Isomerización Refinería de Cienfuegos (S-500)



**Anexo # 17: Característica de las materias primas y de los productos finales sección 500.**

Nombre de la materia prima,	Índices cualitativos a comprobar	Valor	Campo de aplicación del producto final
<b>Materia Prima</b>			
<b>Fracción estable HK-70</b>	Composición % en masa:		
	Iso- pentano	5	
	Pentano normal	93	
	Iso-C6+ Ciclo C <sub>5</sub>	2	
	Azufre	Hasta 0,01	
	Humedad	Hasta 0.002	
<b>Productos finales</b>			
<b>Fracción iso-pentánica</b>	Composición % en masa		Se utiliza para mezclar gasolinas de alto octanaje
	Suma de butano	No más del 1,0	
	Iso-pentano	No menos del 94	
	Pentano normal	No más de 5,0	
	Índice de octano según el método de prueba	No menos de 90	
<b>Fracción hexánica</b>	Composición % en masa		Se utiliza como componentes de la gasolina industrial
	Suma de Pentano	No más del 5,0	
	Suma de hexanos	No menos del 75	
<b>Fracción pentánica</b>	Composición % en masa		Se usa como materia prima para el bloque de isomerización
	Iso-pentano	No más del 5,0	
	Pentano normal	No menos del 5,0	

### Anexo # 18: Algoritmo de Selección de Esquemas de Isomerización de n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub>.



Esq.1: Esquema en un solo paso

Esq.2: Esquema en un solo paso con DIP

Esq.3: Esquema con DIP y DP

Esq.4: Esquema un solo paso con DIH

Esq.5: Esquema con DIP y DIH

Esq.6: Esquema con DIP, DIH y DP

Esq.7: Esquema con Recirculación de n-C<sub>5</sub>, n-C<sub>6</sub>, a través de Tamices Moleculares

Notas:

1- Costo del esquema en comparación con el esquema en un solo paso

2- La selección se realiza utilizando la composición de la materia prima

**Anexo # 19: Matriz de evaluación de catalizadores.**

<b>Matriz de Evaluación para Selección del catalizador</b>	
<b>Tipo de Catalizador</b>	
<b>Aspectos</b>	<b>Puntuación</b>
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>0</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	
b) Rango de presión de trabajo	
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	
e) Necesidad de Compresor	
f) Necesidad de Horno	
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>0</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	
b) Posibilidad de regeneración	
c) Tiempo entre regeneraciones	
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	
i) Rendimiento esperados (% vol)	
j) Eficiencia Iso C <sub>5</sub> (% vol)	
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	
l) RON máx. Para el esquema Seleccionado	
<b>3.- Aspectos no técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>0</b>
a) Disposición del catalizador agotado	
<b>Puntuación Total</b>	
<b>0</b>	

Anexo # 20: Composición de la fracción HK-70 para la mezcla Mesa-Merey.

HK-70		
Componente	UM	valor
Humedad	ppm	< 20
Nitrógeno	ppm	0.22
Azufre	ppm	2.65
P C <sub>3</sub>	%	0.03
P C <sub>4</sub>	%	1.65
P C <sub>5</sub>	%	49.71
P C <sub>6</sub>	%	0.49
P C <sub>7</sub>	%	0.05
IP IC <sub>4</sub>	%	0.04
IP 2,2DMC <sub>3</sub>	%	0.14
IP IC <sub>5</sub>	%	40.96
IP 2,2DMC <sub>4</sub>	%	0.42
IP 2,3DMC <sub>4</sub>	%	0.20
IP 2MC <sub>5</sub>	%	1.54
IP 3MC <sub>5</sub>	%	0.52
IP 2,4DMC <sub>5</sub>	%	0.01
IP 2MC <sub>6</sub>	%	0.04
IP 2,3DMC <sub>5</sub>	%	0.02
IP 3MC <sub>6</sub>	%	0.04
N CyC <sub>5</sub>	%	3.35
N MCyC <sub>5</sub>	%	0.21
N CyC <sub>6</sub>	%	0.07
N cis1,3DMCyC <sub>5</sub>	%	0.02
N tr1,3DMCyC <sub>5</sub>	%	0.02
N tr1,2DMCyC <sub>5</sub>	%	0.03
N MCyC <sub>6</sub>	%	0.04
Benceno	%	0.19
Tolueno	%	0.04
O 1-Penteno	%	0.01
O 2M1C <sub>4</sub>	%	0.01
O 2M1,2,3C <sub>4</sub>	%	0.02
O tr2C <sub>5</sub>	%	0.02
O cis2c <sub>5</sub>	%	0.03
O 2M2C <sub>4</sub>	%	0.07

Anexo # 21: Comportamiento de los diferentes tipos de catalizadores de isomerización.

Table1

Performances of UOP, Axens, S&D Chemie and JSC "NPP Neftehim" isomerization technologies (RON of the feed = 70-73)

Parameter	Pt/zeolite				Pt/chlorinated Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pt/ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub>	
	UOP Zeolitic Process	Axens	CKS Süd Chemie CKS ISOM	JSC "NPP Neftehim" Izomalk-1	UOP Penex	Axens	UOP Par-Isom	JSC "NPP Neftehim" Izomalk-2
	HS-10	IP-632	Hysopar	CH-1	I-8 Plus, I-82, I-84	IS 614 A (ATIS-2L) <sup>2</sup>	PI-242	CH-2
Temperature, °C	260-280	250-270	240-280	250-270	120-180	120-180 (110-170)	140-190	120-160
Pressure, MPa	1,5-3,0	1,5-3,0	3-3,2	2,5	3,0 - 4,0	2	3,2	2,5 -2,8
LHSV, h <sup>-1</sup>	2	1-2	2	2	1,5	2	2,5	2,5- 3,5
Mole ratio H <sub>2</sub> :CH	4:1	(3-4):1	1,6:1 <sup>3</sup>	-	(0,3-0,5):1	< 1	2:1	(1,5-2,5):1
Compressor	Is necessary				Absent		Is necessary	
Chlorine compound injection and caustic soda washing	Absent				Is necessary		Absent	
Fire-heater	Is necessary				Absent		Absent	
Feed drying	Absent				Is necessary		Absent	
Impurities in the feed:								
- H <sub>2</sub> O, ppm	50 (200) <sup>1</sup>	50 (200) <sup>1</sup>	≤ 200	10-20 mg/m <sup>3</sup>	0,1	0,1	≤ 20	≤ 20
- nitrogen, ppm	1	1	-	-	0,1	0,1	1	1-2
- sulfur, ppm	50 (100) <sup>1</sup>	50 (100) <sup>1</sup>	100 (200) <sup>1</sup>	≤ 1	0,1-0,5	0,1-0,5	1-5	2-5 (50) <sup>1</sup>
- benzene, % wt.	5 (15) <sup>1</sup>	5 (15) <sup>1</sup>	-	-	≤ 1	≤ 1	≤ 10	≤ 10
- C <sub>7+</sub> , % wt.	2-3	2-3	-	-	< 1	< 1	≤ 5	≤ 5
Service cycle (lifetime)	2-3 years (10 years)				-	IS 614 A is capable of regeneration	2-3 years with pretreatment (8-10 years)	
RON, points								
- «one-through»	78-80	80	78-80	80	83-86	83 (84-85)	81-83	82-84
-with DIP (DIP and DP) <sup>4</sup>	-	82	80-83	-	-	84 (85-86)	-	85-86 <sup>4</sup>
- with DIH	-	86	-	82-85	87-90 (Penex /DIH)	88 (89-90)	86-87 (Par-Isom /DIH)	87-89
-with DIP and DIH	-	-	-	-	90-93 (DIP-Penex /DIH)	-	-	89-90
-with DIP, DIH and DP	-	-	-	-	-	-	-	91-92
- with n-C <sub>5</sub> , n-C <sub>6</sub> recycle on the molecular sieves	87-90 (TIP)	88 Ipsorb 90 Hexorb <sup>5</sup>	-	-	88-91 (Penex /Molex)	90 (90-91) Ipsorb 92 (92-93) Hexorb <sup>5</sup>	-	91-92
Yield of isomerizate, % vol.	97-98	-	98,1	-	≥ 99	-	≥ 97	97-98
i-C <sub>5</sub> /ΣC <sub>5</sub> , % wt	53-62				70-78		68-72	70-75
2,2-DMB/ΣC <sub>6</sub> , % wt	10-16				30-36		20-27	28-34

<sup>1</sup> - during short time;

<sup>2</sup> - data for ATIS-2L catalyst are in brackets;

<sup>3</sup> - according to data of Angarsky Refinery;

<sup>4</sup> - data for scheme with C<sub>5</sub> recycle (DIP H DP);

<sup>5</sup> - process with C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> and methylpentanes recycle.

**Anexo # 22: Resultado de la matriz de evaluación para cada catalizador con esquema DIP+DP.**

<b>Matriz de Evaluación para Selección del catalizador UOP Zeolitic Process (HS-10)</b>	
<b>Aspectos</b>	<b>Puntuación</b>
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>0</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	3
b) Rango de presión de trabajo	4
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	2
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	2
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>0</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	5
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	6
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	6
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	4
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	2
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia Iso C <sub>5</sub> (% vol)	3
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	3
l) RON máx. con esquema "DIP+DP"	2
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	si
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>0</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>0</b>

Anexo # 22: Continuación

Matriz de Evaluación para Selección del catalizador Axens (IP-632)	
Aspectos	Puntuación
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>21</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	3
b) Rango de presión de trabajo	4
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	2
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	2
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>46</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	5
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	6
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	6
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	4
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	2
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia Iso C <sub>5</sub> (% vol)	3
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	3
l) RON máx. con esquema "DIP+DP"	2
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	no
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>4</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>71</b>

Anexo # 22: Continuación

Matriz de Evaluación para Selección del catalizador Axens (IP-632)	
Aspectos	Puntuación
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>21</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	3
b) Rango de presión de trabajo	4
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	2
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	2
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>46</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	5
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	6
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	6
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	4
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	2
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia Iso- C <sub>5</sub> (% vol)	3
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	3
l) RON máx. con esquema "DIP+DP"	2
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	no
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>4</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>71</b>

**Anexo # 23: Resultado de la matriz de evaluación para cada catalizador con esquema DIP+DIH, DP.**

<b>Matriz de Evaluación para Selección del catalizador UOP Zeolitic Process (HS-10)</b>	
<b>Aspectos</b>	<b>Puntuación</b>
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>0</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	3
b) Rango de presión de trabajo	4
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	2
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	2
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>0</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	5
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	6
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	6
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	4
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	2
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia-Iso C <sub>5</sub> (% vol)	3
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	3
l) RON máx. con esquema "DIP+DIH, DP"	5
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	si
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>0</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>0</b>

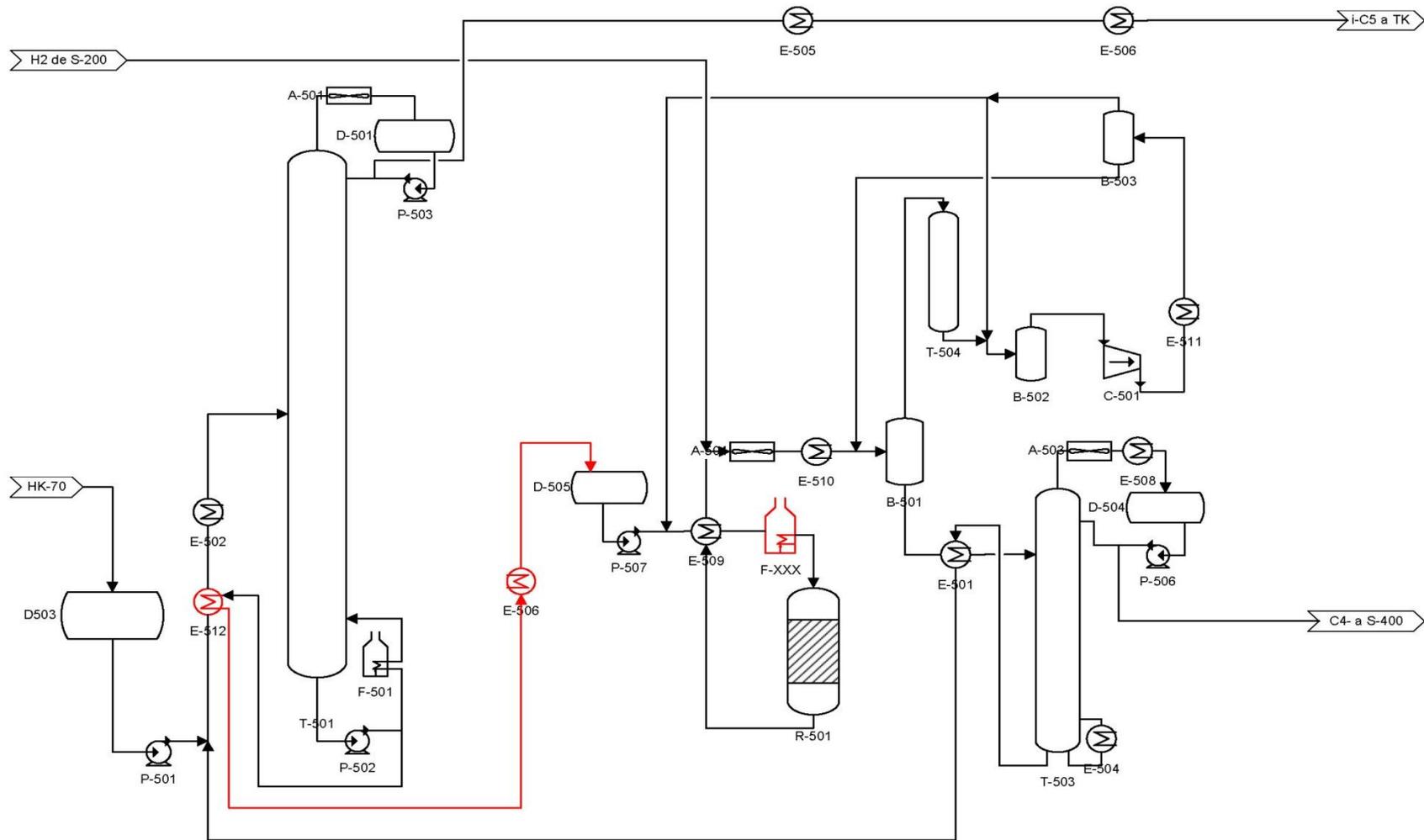
Anexo # 23: Continuación

Matriz de Evaluación para Selección del catalizador Axens (IP-632)	
Aspectos	Puntuación
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>21</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	3
b) Rango de presión de trabajo	4
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	2
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	2
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>48</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	5
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	6
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	6
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	4
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	2
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia-Iso C <sub>5</sub> (% vol)	3
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	3
l) RON máx. con esquema "DIP+DIH, DP"	4
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	no
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>4</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>73</b>

Anexo # 23: Continuación

Matriz de Evaluación para Selección del catalizador JSC "NPP Neftehim" Izomalk-2 (CII-2)	
Aspectos	Puntuación
<b>1.- Aspectos Operacionales</b>	<b>25</b>
a) Rango de temperatura de Trabajo	4
b) Rango de presión de trabajo	2
c) Velocidad Espacial (LHSV, h <sup>-1</sup> )	4
d) Relación Molar (H <sub>2</sub> /HC)	5
e) Necesidad de Compresor	2
f) Necesidad de Horno	4
g) Necesidad de secadores de Materia Prima (MP)	4
<b>2.- Aspectos Técnicos</b>	<b>44</b>
a) Tiempo de vida del catalizador	3
b) Posibilidad de regeneración	5
c) Tiempo entre regeneraciones	3
d) Contenido de H <sub>2</sub> O en la MP (ppm)	2
e) Contenido de azufre en la MP (ppm)	3
f) Contenido de Nitrógeno en la MP (ppm)	2
g) Contenido de benceno en la MP (%m)	3
h) Contenido de C <sub>7+</sub> en la MP (%m)	3
i) Rendimiento esperados (% vol)	4
j) Eficiencia Iso- C <sub>5</sub> (% vol)	5
k) Eficiencia 2,2DMB (% vol)	5
l) RON máx. con esquema "DIP+DIH, DP"	6
<b>3.- Aspectos no Técnicos</b>	
a) Limitaciones por el bloqueo	no
<b>4.- Aspectos Medioambientales</b>	<b>4</b>
a) Disposición del catalizador agotado	4
<b>Puntuación Total</b>	<b>73</b>

Anexo # 24: Esquema de isomerización DIP+DP propuesto para la Refinería de Cienfuegos (S-500).



Anexo # 25: Esquema de isomerización DIP+DIH, DP propuesto para la Refinería de Cienfuegos (S-500).

