



UNIVERSIDAD
C I E N F U E G O S
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**

Evaluación de la Torre Despojadora T-201 del Bloque de Estabilización de la Refinería
Camilo Cienfuegos.

Autora:

Madelyn Suárez Rubio

Tutor:

Msc. Serguei Varela Pared

Cienfuegos 2018

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Por la presente declaro que soy el único autor de este trabajo de diploma titulado: *Evaluación de la Torre Despojadora T-201 del Bloque de Estabilización de la Refinería Camilo Cienfuegos Empresa* y por este medio reconozco al Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Cienfuegos con todos los derechos patrimoniales del mismo. Para que así conste firmamos la presente a los _____ días del mes de _____ del _____.

Autor: Madelyn Suárez Rubio

Tutor: Msc. Serguei Varela Pared

Los abajo firmantes certificamos que el presente trabajo ha sido revisado según acuerdo de la dirección de nuestro centro y el mismo cumple los requisitos que debe tener un trabajo de esta envergadura referente a la temática señalada.

Firma del Tutor

Firma de Vicedecano

PENSAMIENTO

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Serguei Varela y Miriam Paredes, por el tiempo prestado, la paciencia y la confianza depositada en mí para la realización de este trabajo, agradecida de haber aprendido de los mejores.

A mis padres por darme educación, cariño y voto de confianza en todos los proyectos de vida que me he fijado.

A mí querida hermana, que a pesar de nuestras diferencias ha sido siempre fuente de comprensión y de apoyo; a mi cuñado por estar siempre dispuesto a ayudar.

Al amor de mi vida por ser mi inspiración y mi modelo a seguir.

A mis amigos, por todos estos años llenos de buenos momentos y recuerdos; en especial a Yoha, por estar siempre ahí para mí en las buenas y en las malas. Quisiera agradecer también a Alejandro López, por su contribución a mi formación como ingeniera y por ser además un buen amigo.

A Mariana Mercedes por ofrecerme siempre su ayuda cuando la he necesitado; a todos los trabajadores de la Refinería de Petróleo, María Herminia, Lovelles, Artiles y a todo el personal del laboratorio, muchas gracias.

A el colectivo del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cienfuegos por estos años de constante trabajo en nuestra formación como profesionales.

A todos los que contribuyeron en alguna medida en la realización de este trabajo.

RESUMEN

El presente trabajo se realiza en la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos” con el objetivo de evaluar el funcionamiento de la torre estabilizadora T-201, perteneciente al bloque de hidrofinación de la planta de Reformación Catalítica. Se recopila la información necesaria con las muestras tomadas mediante el software Exaquantum, resultados provenientes de los análisis de laboratorio y las fichas técnicas de los equipos que intervienen en el proceso. Se elabora un modelo de la unidad empleando el simulador de procesos PRO/II en su versión 9.1 y que posteriormente se valida con parámetros reales de operación. Empleando el modelo se realiza un análisis a la capacidad de la torre de eliminar diferentes contenidos de agua presentes en la nafta hidrotratada con los parámetros operacionales actuales, donde se obtuvieron resultados positivos que demuestran que la torre cumple con las especificaciones de contenido de humedad. Se realiza un análisis de sensibilidad al comportamiento de la temperatura del tope de la torre con la variación de humedad en la nafta de entrada, comprobando el comportamiento lógico de las diferentes variables que inciden en el funcionamiento de la planta objeto de estudio.

Palabras claves: hidrotratamiento, humedad y simulación.

ABTRACT

The present work was performed in the Oil Refinery “Camilo Cienfuegos” with the objective of evaluating the operation of the stabilizer column T-201, belonging to the hydrotreatment block inside the Catalytic Reforming plant. The necessary information was gathered using the samples obtained by the software Exaquantum, the results from the laboratory analysis and the technical records of the equipment that intervene in the process. It was elaborated a model of the unit using the processes simulator PRO/II version 9.1 and that was later validated working with real parameters of operation. Using the simulated model it was done an analysis of the tower capacity to eliminate different water contents presented in the hydrotreated naphtha operating with the current operational parameters, where positive results were obtained that demonstrate that the tower fulfills the humidity content specifications. It was carried out a sensibility analysis of the temperature behavior in the top of the column with the humidity variation in the income naphtha, checking the logical behavior of the different variables that impact in the operation of the plant.

Keywords: hydrotreatment, humidity, simulation.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	5
1.1 Introducción a la Refinación de Petróleo	5
1.1.1 Clasificación de las distintas clases de petróleo	5
1.2 Proceso de Refinación del Petróleo.....	6
1.3 Pruebas ASTM para caracterizar los hidrocarburos	8
1.4 Hidrotratamiento	9
1.4.1 Reacciones del proceso de Hidrotratamiento	9
1.4.2 Catalizadores utilizados en Hidrotratamiento	11
1.4.3 Características generales de los procesos de Hidrotratamiento.....	12
1.4.4 Efectos de las variables de operación en la planta de Hidrotratamiento	14
1.4.5 Consumo de Hidrógeno.....	16
1.5 Reformación Catalítica.....	16
1.6 Introducción a la simulación de procesos en la industria química	18
1.6.1 Simuladores Comerciales	19
1.6.2 Métodos termodinámicos	23
CAPÍTULO 2. DISEÑO METODOLÓGICO	27
2.1 Descripción del proceso de Hidrofinación de Nafta.....	27
2.1.1 Características de la materia prima	30
2.2 Metodología para la evaluación de la torre T-201.....	31
2.2.1 Construcción del modelo de simulación	31
2.3 Validación del Modelo de simulación.....	45
2.4 Análisis de la humedad	46
2.4 Análisis de Sensibilidad	46
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
3.1 Diagrama del modelo de simulación obtenido	49
3.2 Validación del modelo	49
3.3 Resultados del Análisis de la Humedad.	51
3.4 Resultados del Análisis de Sensibilidad.....	51
CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFÍA	1
ANEXOS	1



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las regulaciones legislativas de muchos países requieren la producción y el uso de combustibles de transporte más respetuosos con el medio ambiente con menor contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos. La necesidad de producir combustibles más limpios genera disímiles investigaciones a los procesos de Hidrotratamiento (conocidos también como procesos de Hidroconversión, Hidrofinación o Hidrodesulfuración), los cuales se han convertido en un tema importante de los estudios de catálisis medioambiental. Debido al gran avance tecnológico, las investigaciones realizadas a la refinación de petróleo, específicamente a estos procesos, se llevan a cabo mediante el empleo de simuladores digitales, posibilitando el diseño, control y optimización del funcionamiento de todo el proceso productivo sin necesidad experimentaciones a pequeña escala o de interrumpir la operación normal de la planta.

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

El presente trabajo se desarrolló en el proceso de Hidrotratamiento de Naftas de la Sección 200 (Anexo I), particularmente en el bloque de estabilización, en la Torre despojadora o también llamada Torre estabilizadora T-201. Esta unidad está conformada por la sección de reacción y la sección de separación o despojamiento.

La torre T-201 tiene como función separar los compuestos formados durante el proceso en el reactor R-201, tales como agua, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y algunos productos hidrocarbonados formados en virtud de un ligero hidrocraqueo que tiene lugar en dicho reactor, para su posterior tratamiento en el bloque de Reformación Catalítica.

La importancia de este proceso se fundamenta en que si no se opera en las condiciones requeridas, pueden quedar altos niveles de sustancias nocivas que dañen el funcionamiento del catalizador de la unidad de Reformación Catalítica, en el posterior tratamiento del crudo.

Los parámetros establecidos para su operación deben ser respetados y comprobar sistemáticamente a través de los ensayos de laboratorio de los productos que se obtienen

después de pasar por esta torre. El contenido de humedad de la nafta hidrotratada es uno de los parámetros a tener en cuenta en el tratamiento del crudo, un exceso de agua produce el decrecimiento de la actividad del catalizador, disminuyendo el contenido de cloruros y afectando la función ácida del mismo. Es fundamental obtener la humedad requerida de la materia prima al proceso de reformación (de 3 a 5 ppm) para cumplir con la exigencia de los catalizadores de la serie RG de AXENS, que son los actualmente utilizados en el proceso de Reformación Catalítica de la refinería (Axens, 2001).

Los resultados de laboratorio que se realizan en la entidad para determinar el contenido de humedad en la nafta hidrotratada por el Método de Tritación coulométrica Karl Fisher (Anexo II) no se corresponden con los valores que se deben obtener a la salida de la torre T-201, en concordancia con el Reglamento Tecnológico para esta unidad, por lo cual existe una trazabilidad entre estos análisis y el funcionamiento de la torre. La torre debe ser capaz de despojar la humedad de la nafta, con los parámetros operacionales dados por el proyecto, por lo cual existe la posibilidad de que los resultados de los análisis del laboratorio por el método utilizado no satisfagan los requerimientos de proceso.

Problema científico

Análisis de la nafta hidrotratada estable reportados por el laboratorio indican que la torre estabilizadora T-201 no está cumpliendo con la especificación de contenido de humedad.

Hipótesis

Mediante la simulación de la torre T-201 podemos evaluar si es capaz de cumplir con las especificaciones de contenido de humedad en la nafta hidrotratada estable.

Objetivo General:

Evaluar operacionalmente la Torre Despojadora T-201.

Objetivos específicos

1. Definir los fundamentos teóricos referentes al proceso de Refinación de Petróleo, Hidrotratamiento de Nafta, Reformación Catalítica y el empleo de simuladores digitales en investigaciones de procesos químicos.
2. Obtener el modelo de simulación de la torre T-201 para las condiciones de operación.

3. Evaluar a través del modelo si la torre estabilizadora T-201 es capaz de cumplir con las especificaciones de contenido de humedad en la nafta.

Estructura de la tesis

Para realizar la investigación el presente trabajo de estructuró en tres capítulos.

En el **Capítulo 1** realiza una revisión bibliográfica de los contenidos referentes al petróleo, su proceso de refinación, a los procesos de Hidrotratamiento de naftas, la Reformación Catalítica y las principales pruebas ASTM que se le realizan a los hidrocarburos. Se abarcan además contenidos referentes a la simulación de procesos y los distintos simuladores comerciales empleados en la industria del petróleo y gas.

En el **Capítulo 2** se analizan las características del objeto de estudio y se describe la metodología a seguir para la evaluación de la torre estabilizadora T-201, mediante la simulación en PRO/II en su versión 9.1. Se explican las herramientas empleadas en la validación del modelo, el análisis de la capacidad de la torre T-201 de despojar la humedad y el análisis de sensibilidad realizado al modelo obtenido.

En el **Capítulo 3** se presentan los principales resultados de la investigación, se analizan los datos obtenidos en la validación del modelo, los análisis a la capacidad de la torre T-201 de despojar la humedad de la nafta hidrotratada estable y los resultados del análisis de sensibilidad.

Aportes de la investigación

La sección 200 de la Refinería Camilo Cienfuegos contará con un modelo de simulación que representa el comportamiento de la torre estabilizadora T-201 y permite la realización de estudios a esta unidad sin necesidad de interrumpir la operación de la planta.

Resultados obtenidos

Se comprueba mediante la simulación que la T-201 es capaz de despojar la humedad de la nafta hidrotratada estable y cumplir con el Reglamento Tecnológico.

Se garantiza una mayor protección al catalizador de la unidad de Reformación Catalítica.



CAPÍTULO I

CAPÍTULO 1. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Este capítulo contiene la fundamentación teórica para la elaboración del presente trabajo, haciendo referencia al concepto y la clasificación del petróleo, explicando brevemente su refinación, los principales procesos involucrados y las pruebas ASTM que se realizan para caracterizar hidrocarburos. Se realizó una descripción de los procesos de hidrotratamiento de naftas, sus principales reacciones, los catalizadores más empleados, sus principales características, las principales variables operacionales a controlar y la importancia que tienen estos procesos de tratamiento, haciendo referencia a su influencia sobre procesos posteriores como el de Reformación Catalítica. Se abordaron contenidos referentes a los simuladores de procesos, en específico el simulador PRO/II, su estructura y los principales métodos termodinámicos empleados.

1.1 Introducción a la Refinación de Petróleo

La palabra petróleo proviene etimológicamente de la palabra romana "petraoleus" (aceite de rocas). Es un compuesto de origen orgánico formado hace más de 200 millones de años, debido a los procesos geológicos y la lenta acción bacteriana sobre la materia orgánica acumulada en el fondo del mar que posibilitaron su origen. El petróleo crudo extraído de los yacimientos, es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos, fundamentalmente Carbono e Hidrógeno, además de un pequeño porcentaje de otros elementos como Azufre, Nitrógeno y Metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. En la Tabla 1.1 se muestra la composición aproximada del petróleo:

Tabla 1.1 Composición aproximada del petróleo

Componentes	Composición (% Peso)
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	0-5
Nitrógeno	0-0,2

Fuente. (Lluch Urpí, 2008)

1.1.1 Clasificación de las distintas clases de petróleo

Los componentes aromáticos presentes en el petróleo crudo tienen mayor proporción de carbono-hidrógeno (C/H) que los naftenos, los cuales a su vez tienen mayor proporción

que las parafinas. Mientras más pesado (más denso) es un crudo más alta es su proporción de C/H, lo que hace más intenso y costoso el proceso de refinación. Por tanto el rendimiento, el valor económico y la calidad de los productos refinados que se pueden producir en una refinería a partir de un crudo, está determinado según las proporciones de los diferentes hidrocarburos, su distribución de la cantidad de carbono y la concentración de heteroelementos.

La valoración de los costos de refinación del petróleo crudo requiere una descripción completa del crudo y sus componentes, incluidas la clasificación de sus propiedades. En la Figura 1.1 se muestra como se clasifican preliminarmente los crudos según el contenido de azufre, la gravedad específica (API) y la composición

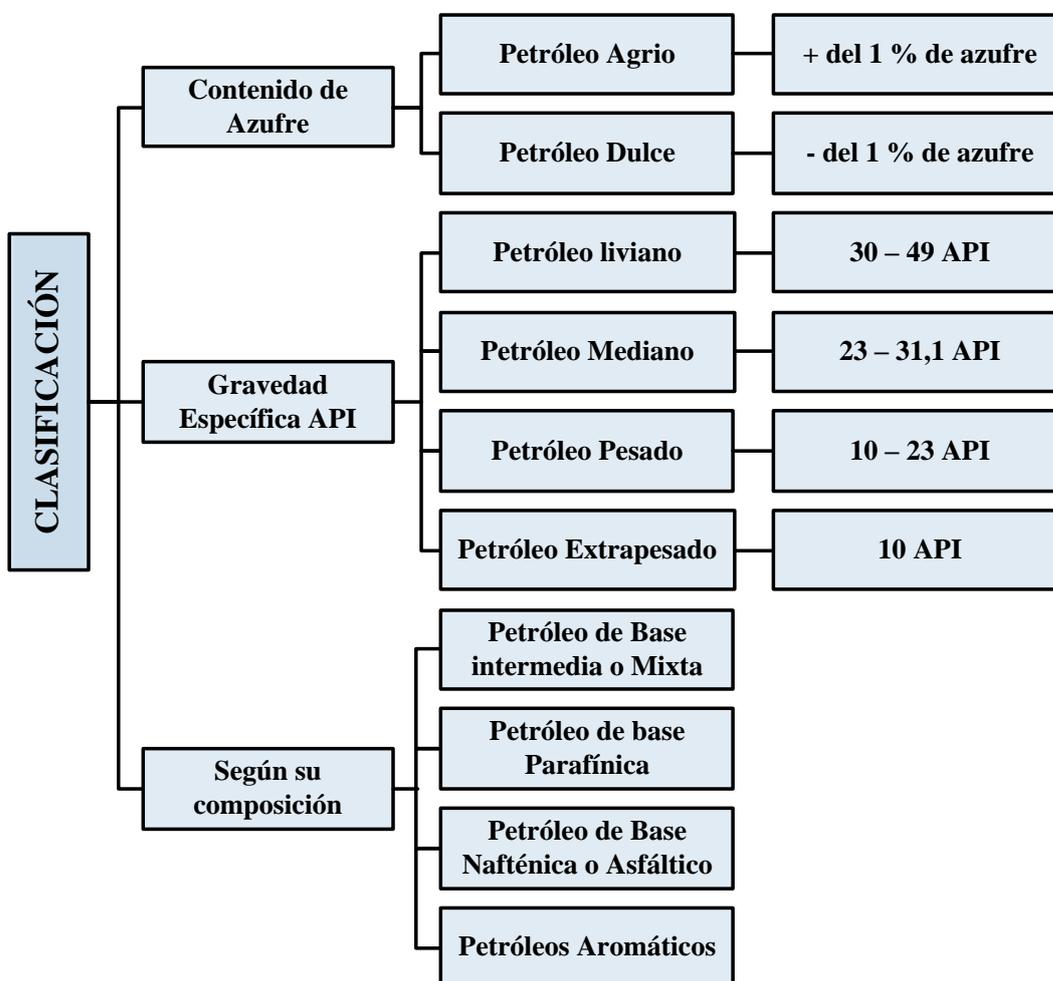


Figura 1.1 Clasificación preliminar del petróleo. **Fuente.** (Cepeda, 2000)

1.2 Proceso de Refinación del Petróleo

La primera operación que inicia el ciclo de actividad de la industria petrolífera es la prospección o búsqueda de los yacimientos. Al localizar las nuevas fuentes, se perforan

los pozos correspondientes y se determina si las reservas son adecuadas para su posterior explotación.

El crudo debe someterse a varios procesos para extraer los productos de interés, es por ello que la refinación de petróleo debe ser entendida como la serie de procesos mediante los cuales el petróleo se transforma en una gama muy extensa de productos acabados que cumplan con las especificaciones y exigencias del mercado. (Wuithier, 1973)

La refinación de petróleo consta de dos operaciones básicas, los cambios físicos o de separación y los cambios químicos o procesos de conversión, los cuales tienen como objetivo principal modificar las características de los productos del petróleo para obtener productos que se ajusten a las exigencias comerciales. Los procesos físicos de separación permiten el fraccionamiento de una mezcla en sus distintos componentes sin modificar la estructura molecular de la misma, de forma que la suma de los constituyentes se iguala a la mezcla inicial. Los procesos de conversión modifican la estructura molecular y las características fisicoquímicas de los hidrocarburos, en los que varía el número de moléculas y solo se mantiene el balance másico. (Gary & Handwerk, 2006)

Los procesos de separación del crudo ocurren en unidades de destilación en dos fases, la torre de destilación atmosférica, seguida por la torre de destilación al vacío que procesa los residuales atmosféricos.

Mientras que en los procesos de conversión, podemos encontrar procesos de craqueo donde se descomponen (rompen) las fracciones del petróleo pesadas, de alto punto de ebullición y las convierte en productos más valiosos (Craqueo térmico, Craqueo catalítico y el Hidrocraqueo), procesos de combinación como la polimerización y la alquilación, procesos de rectificación que incluye a la reformación catalítica y la isomerización para mejorar las características de las gasolinas.

Para aumentar el rendimiento y la eficacia de los procesos de conversión se emplean procesos de tratamiento para eliminar compuestos no hidrocarburos, impurezas y otros constituyentes que afectan negativamente a las propiedades de rendimiento de los productos acabados o reducen la eficacia de los procesos de conversión (desalinización del crudo, la extracción química de mercaptanos, hidrotratamiento etc.).

1.3 Pruebas ASTM para caracterizar los hidrocarburos

Las American Standard Test Method (ASTM) son pruebas estandarizadas internacionalmente realizadas con el objetivo de caracterizar los diferentes hidrocarburos que componen al petróleo y los productos comerciales obtenidos de este, se basan en el principio de la destilación y entre las más usadas se encuentran:

Destilación TBP, ASTM D2892

Esta prueba se conoce como destilación de punto de ebullición verdadero (TBP), donde se realiza un buen fraccionamiento y se obtiene temperaturas de ebullición exactas. Esta destilación discontinua utiliza una columna de quince etapas teóricas con una relación de reflujo de cinco a uno. La destilación TBP puede ser usada para crudos y para cualquier mezcla de petróleo excepto para LPG, naftas muy livianas y fracciones con puntos de ebullición mayores de 400 °C (725 °F) (ASTM D2892-01, 2001).

ASTM D86

Las destilaciones ASTM D-86 son pruebas rápidas y no costosas, llevadas a cabo a condiciones atmosféricas y un considerable craqueo de la muestra ocurre cuando la temperatura de 650 °F es alcanzada. En este método se destila una muestra de 100 ml en las condiciones especificadas como apropiadas a su naturaleza. Se efectúan observaciones sistemáticas de las lecturas termométricas y de los volúmenes de condensado recogido y, a partir de estos datos, se calculan y se publican los resultados del ensayo. Las temperaturas no necesariamente corresponden al punto inicial de ebullición del material en la mezcla. El punto final es más bajo que el del material más pesado de la mezcla (ASTM D86-12, 2012).

Destilación ASTM D1160

Permite prolongar la curva de destilación TBP hasta un máximo de 580 °C mediante la operación a 380 °C de temperatura de líquido y presiones reducidas (entre 50 mmHg y 1 mmHg). Este método permite determinar, a presión reducida, los rangos de temperatura de ebullición de productos de petróleo que pueden estar parcial o completamente vaporizados (ASTM D1160-15, 2015).

Cromatografía de gases ASTM D6729

Este método de ensayo cubre la determinación de los componentes individuales de los hidrocarburos presentes en combustibles de motores de encendido por chispa y sus mezclas que contienen mezclas de compuestos oxigenados (MTBE, ETBE, etanol, etc.)

con rangos de ebullición de hasta 225 °C. La cromatografía de gases se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Este equipo consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector (ASTM D6729-14, 2014).

1.4 Hidrotratamiento

Se define como proceso de hidrotratamiento (HDT) al contacto de una alimentación de hidrocarburos (nafta pesada) con una corriente de gas rica en hidrógeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas, donde se obtienen fracciones de petróleo con una menor cantidad de impurezas, como el azufre (S, S₂, S₈), Nitrógeno (N₂) y algunos metales como el Vanadio (V) que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos (McGraw-Hill , 2003) . En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos.

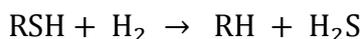
Bajo el término de hidrotratamiento se agrupan dos grandes tipos de procesos, por un lado lo que se puede llamar como la “hidropurificación” para la eliminación de heteroátomos, como el Azufre, Nitrógeno, Oxígeno, Metales, etc. de las moléculas orgánicas que los contienen, estos procesos se denominan: Hidrodesulfuración, (HDS) cuando se elimina azufre, Hidrodenitrificación, (HDN), cuando se elimina nitrógeno, etc. El segundo tipo de procesos lo conforman aquellos en los que se produce un cambio en el molecular y la estructura de las moléculas orgánicas, es el caso de la Hidrodearomatización (HDAr) en que se hidrogenan los aromáticos a sus correspondientes anillos nafténicos o hidrocarburos parafínicos, con o sin rotura del anillo aromático, y el Hidrocracking (HCU) con rotura y posterior hidrogenación de los hidrocarburos a otros de menor molecular. (Lluch Urpí, 2008)

1.4.1 Reacciones del proceso de Hidrotratamiento

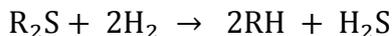
En los procesos de Hidrotratamiento se producen reacciones químicas beneficiosas como las reacciones de **hidrogenólisis** donde se rompen los enlaces C-S, C-O y C-N.

Las reacciones de hidrogenólisis con rompimiento del enlace C-S se conocen como reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), donde se elimina azufre y sus compuestos del petróleo (principalmente mercaptanos, sulfuros, disulfuros, polisulfuros y tiofenos) mediante su conversión a H₂S y a productos de hidrocarburos, un ejemplo se muestra en la Ecuación 1.1 para el caso de los mercaptanos y la Ecuación 1.2 para los sulfuros:

Ecuación 1.0.1 Reacción general de hidrodesulfuración de los mercaptanos

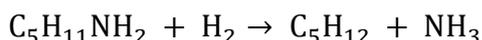


Ecuación 1.2 Reacción general de hidrodesulfuración de sulfuros



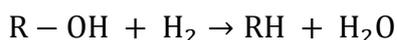
En las reacciones con rompimiento del enlace C-N o Hidrodesnitrogenación (HDN) se transforman los compuestos de nitrógeno en hidrocarburos y amoníaco, un ejemplo se puede apreciar en la Ecuación 1.3 La reducción de nitrógeno se requiere para minimizar el envenenamiento de los catalizadores de procesos consecuentes, ya que son la principal fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción de desintegración por su absorción en los sitios ácidos (función ácida del catalizador):

Ecuación 1.3 Reacción de Hidrodesnitrogenación de la Pentil Amina

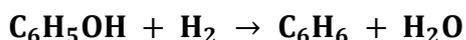


Las reacciones con rompimiento del enlace C-O donde se transforman los compuestos oxigenados en hidrocarburos y agua se conocen como Hidrodesoxigenación (HDO). Ejemplos de estas reacciones se muestran en las ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.6, en el caso de los alcoholes, fenoles y los ésteres respectivamente:

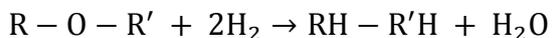
Ecuación 1.4 Ejemplo de reacción de Hidrodesoxigenación de los Alcoholes



Ecuación 1.5 Ejemplo de reacción de Hidrodesoxigenación de Fenoles



Ecuación 1.6 Ejemplo general de reacción de Hidrodesoxigenación de Éteres



En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio en forma de compuestos organometálicos de alto peso molecular, cuya cantidad aumenta con el incremento del punto de ebullición. En estas reacciones, conocidas como Hidrodesmetalización (HDM), se logra la deposición en forma de sulfuros (V_3S_4 y Ni_3S_2).

Ecuación 1.7 Ejemplo general de reacción de Hidrodesmetalización

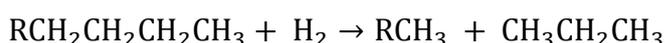


Las reacciones de **saturación de Olefinas y Diolefinas** también son reacciones que favorecen los procesos de Hidrotratamiento, donde los hidrocarburos olefínicos a alta temperatura pueden causar la formación de depósitos de coque sobre el catalizador o en los hornos. Estos hidrocarburos se pueden transformar fácilmente en hidrocarburos parafínicos estables con ayuda de un catalizador.

Durante el proceso de Hidrotratamiento de nafta se producen además otras reacciones no beneficiosas, las reacciones de **Hidrocrqueo** (Hydrocracking) y las **reacciones de saturación de aromáticos**:

En las reacciones de Hidrocrqueo, se desintegran e hidrogenan hidrocarburos, provocando un aumento de la relación H/C, por lo que solo se emplean cuando se quieren obtener combustibles refinados con una mayor relación hidrogeno-hidrocarburo, un ejemplo general se muestra en la Ecuación 1.8:

Ecuación 1.8 Ejemplo de reacción de hidrocrqueo



En la saturación de Aromáticos (HDAr) se produce hidrogenación parcial o total de anillos aromáticos y heterociclos. En esta etapa se reduce la estabilidad de estos compuestos. Como es conocido, los compuestos aromáticos se estabilizan por resonancia como ocurre en menor medida con los compuestos del tipo tiofeno, pirrol y furano. Esta etapa es indispensable si se pretende la hidrogenólisis de enlaces C=N contenidos en heterociclos del tipo quinoleína. La hidrogenación se balancea en función de las condiciones aplicadas y requiere la utilización de elevadas presiones parciales de hidrógeno.

1.4.2 Catalizadores utilizados en Hidrotratamiento

Los catalizadores utilizados en el HDT básicamente son óxidos de cobalto y molibdeno sobre bases de alúmina, óxido de níquel, níquel-tiomolibdeno, tungsteno-sulfuros de níquel y óxido de vanadio (Fahim, Al-Sahhaf, & Elkilani, 2010). Los óxidos de Cobalto Molibdeno sobre base de alúmina actualmente están en uso más general, ya que han demostrado ser altamente selectiva, fáciles de regenerar, y resistente a los venenos. Deben ser activados mediante la conversión los metales de hidrogenación del óxido a la forma de sulfuro. Por esta razón son mayormente empleados para el HDT los catalizadores de Cobalto-Molibdeno, Níquel-Molibdeno (remueve mejor el nitrógeno en caso de naftas craqueadas) y Níquel-Wolframio.

1.4.3 Características generales de los procesos de Hidrotratamiento

En el diseño de los actuales procesos de HDT se puede trabajar con dos esquemas distintos: en un único paso y por lo tanto un único reactor o bien con varios reactores en serie, depende del volumen total de carga de la unidad y de la presión de trabajo. Las exigencias actuales requieren de contenidos de azufre a la salida de la unidad con valores entre 10 y 50 ppm, además de otras restricciones como mayor número de cetano y menor contenido de hidrocarburos poliaromáticos, que también influyen en la distribución de los lechos catalíticos en un único reactor o en varios.

Los procesos de HDT pueden funcionar según dos variantes principales con, y sin, recirculación del gas de hidrogenación. La variante sin recirculación (Figura 1.2) se utiliza sobre todo para el tratamiento de los productos ligeros y, consecuentemente para el pretratamiento de naftas utilizadas para el Reformado Catalítico, cuando la cantidad consumida de hidrógeno es pequeña y se dispone de suficiente cantidad a la presión de operación. La variante con recirculación (Figura 1.3) se utiliza en los demás casos. Se utilizan reactores de lecho fijo (con excepción de los procesos de tratamiento de residuos) (Wuithier, 1973).

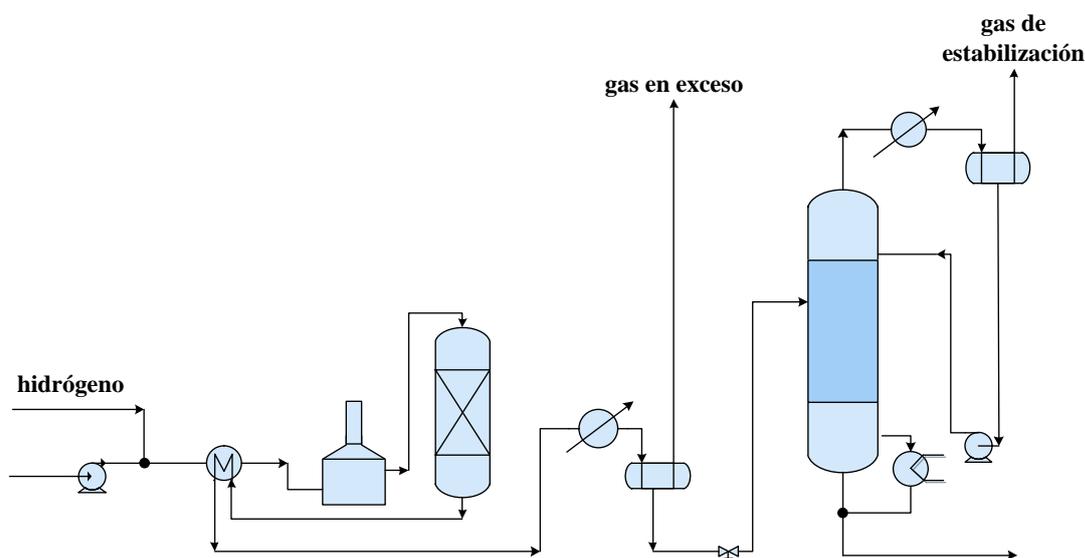


Figura 1.2 Esquema simplificado de una unidad de HDT sin recirculación. **Fuente.** Elaboración propia

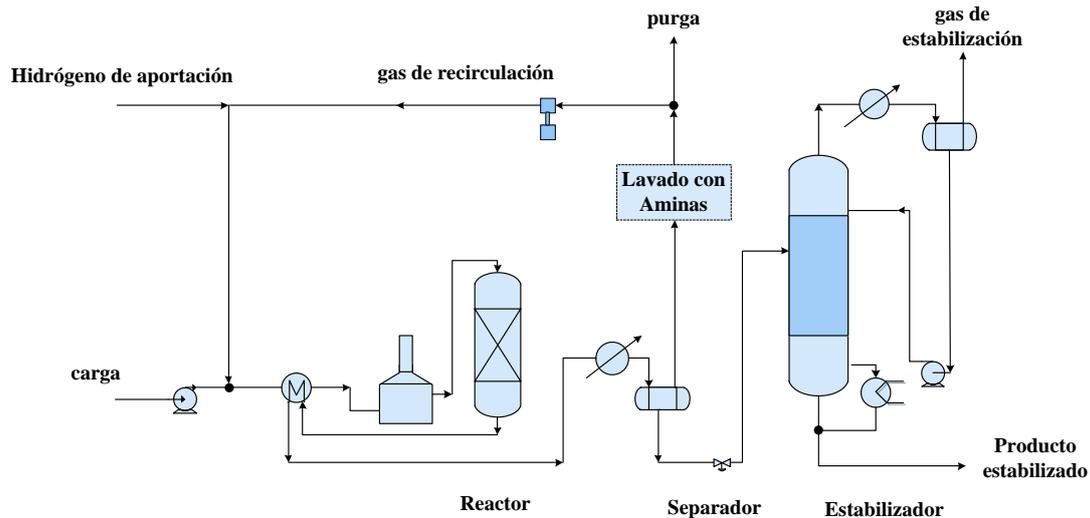


Figura 1.3 Esquema simplificado de una unidad de HDT con recirculación. **Fuente.** Elaboración propia.

Las unidades de HDT se dividen básicamente en dos partes, la sección de reacción y la sección de estabilización:

En la **sección de reacción** es donde se lleva a cabo la conversión del azufre contenido en la carga de sulfuro de hidrógeno usando un reactor de lecho fijo, donde el contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno son convertidos en H_2S , NH_3 y H_2O sobre el catalizador (Galindo, 2013). La alimentación se mezcla con el hidrógeno procedente de la red y del reciclo de la propia unidad. La mezcla se precalienta intercambiando calor con el efluente del reactor antes de llevarse a la temperatura de reacción mediante un horno. La alimentación caliente se introduce en un reactor que dispone de varios lechos de catalizador, un primer lecho o guarda, de reducido volumen, que retiene cualquier contaminante que pueda llegar al catalizador principal que se encuentra a continuación separado en uno o varios lechos. En el reactor se producen las reacciones de hidrogenación operando, según la alimentación a temperaturas componente, el gas hidrógeno debe enviarse a una unidad de aminas para su eliminación entre 300 y 380 °C y a presiones entre 1,52 y 8,11 MPa de presión de hidrógeno según alimentación y en exceso de hidrógeno. El producto de reacción intercambia calor con la alimentación y pasa sucesivamente por un separador caliente de alta presión y por uno frío, del que se separa el gas hidrógeno acompañado de SH_2 , según la concentración de este último y así aumentar la riqueza en hidrógeno. El gas hidrógeno, se mezcla con hidrógeno exterior para mantener la relación H_2/HC y vía compresor se recicla al reactor (Lluch Urpí, 2008).

La **sección de estabilización** (también conocida como sección de agotamiento) tiene como finalidad la separación de hidrocarburos ligeros (formados en las reacciones de cracking en el reactor) de nafta desulfurada utilizando una torre estabilizadora. La carga a esta sección es el líquido separado por los tanques de salida del reactor de HDT. Los vapores que salen del tope de la torre de agotamiento se envían a un condensador parcial y la mezcla resultante se recibe en el acumulador de reflujo de la torre estabilizadora para la separación en dos fases. La fase líquida está compuesta de hidrocarburos de los cuales una parte se envía como reflujo a la torre estabilizadora y el resto se envía como nafta a la sección de regeneración de amina. La fase gaseosa se envía al compresor de gas amargo para ser enviado a tratamiento. Del fondo de la torre estabilizadora salen dos corrientes de nafta desulfurada, la primera se envía al horno de la propia torre y el resto se envía a un tren de intercambio de calor para su posterior procesamiento en la unidad de reformación (Ruiz Ramos, Blanco Rosete, & Olivares Hernández, 2001).

1.4.4 Efectos de las variables de operación en la planta de Hidrotratamiento

Las principales variables de operación que permiten el buen funcionamiento tanto de la planta y del catalizador son: alimentación, temperatura, presión, relación espacio-velocidad (LHSV) y la relación hidrógeno-hidrocarburo (H_2/HC).

Efecto de la alimentación

Puede ser variada, desde una nafta hasta un destilado de vacío de destilación directa y productos procedentes de conversión. Cuando más pesada sea la molécula hidrocarbonada en la que esté presente el átomo de azufre más severas serán las condiciones de operación necesarias para conseguir un mismo nivel de azufre en el producto final, las moléculas más pesadas se encuentran también en los intervalos de destilación más pesados (Lluch Urpí, 2008).

Efecto de la temperatura

La temperatura de reacción depende de la calidad de la alimentación, del grado de desulfuración deseado y de la pérdida de la actividad del catalizador. Con el incremento de la temperatura en el proceso de hidrotratamiento aumenta la velocidad de reacción, pero a su vez se desarrollan las reacciones de hidrocraqueo, las cuales reducen el rendimiento de productos líquidos y aumentan la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, disminuyendo considerablemente la actividad (vida útil o

tiempo de vida) de este. En la medida que el catalizador se desactiva por deposición de coque y metales es necesario aumentar la temperatura de reacción para obtener el mismo grado de desulfuración. Los catalizadores son regenerables, operación que normalmente se realiza “ex situ”, y permiten varios ciclos de regeneración. Como intervalos típicos de operación entre 350 y 410 ° C (Vargas, 2001).

Efecto de la presión

El efecto de la presión está directamente relacionado con el efecto de la composición del gas de recirculación y la relación hidrógeno/hidrocarburo. Al aumentar la presión se incrementa hasta cierto grado la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, la conversión de aromáticos y la saturación de olefinas. El incremento de la presión parcial de hidrógeno disminuye la formación de depósitos de carbón en el catalizador, lo cual resulta favorable para llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración (Speight, 2007). Los intervalos típicos de operación se encuentran entre 8 y 15 MPa (Cruz, 2005).

Efecto de la relación espacio-velocidad (Velocidad espacial)

La velocidad espacial es una medida del tiempo de contacto de la alimentación con el catalizador dentro del reactor, la desulfuración se favorece a velocidades bajas lo que implica grandes volúmenes de catalizador. Sin embargo operar a velocidades espaciales bajas dificulta el control de la temperatura de reacción debido al carácter exotérmico de las reacciones y se favorece un alto depósito de carbón. Se suele trabajar entre valores de 0.5 h⁻¹ para niveles de azufre en destilados medios inferiores a 500 ppm hasta 2 h⁻¹ para fracciones ligeras como naftas y kerosenos y niveles de azufre en producto superiores al 0.2 % (Lluch Urpí, 2008).

Efecto de la relación hidrógeno-hidrocarburo

A un mayor valor de relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el catalizador, aumentando con ello la vida de éste. La presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de hidrógeno. Por lo cual la relación H₂/HC debe mantenerse en un valor suficiente para garantizar en cada momento la presión de hidrógeno necesaria para la reacción y además prevenir la formación de coque. Como parámetro típico de operación se tiene 1,100 Nl H₂/ kg de carga (Cruz, 2005).

1.4.5 Consumo de Hidrógeno

El consumo de Hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Su consumo en mayor o menor proporción dependerá de las características de la alimentación al proceso (Concentración de azufre, concentración de olefinas y diolefinas, concentración en aromáticos, el intervalo de destilación) y de las características del proceso como la severidad de la operación y, especialmente la presión. El hidrógeno empleado en el HDT proviene de los procesos Reformado Catalítico.

1.5 Reformación Catalítica

La Reformación Catalítica es un proceso de conversión donde se mejora la calidad de gasolina aumentando la aromaticidad de esta (mayor cantidad de benceno, tolueno y xileno etc.) y

El Reformado Catalítico tiene como objetivo mejorar la calidad de la gasolina, aumentando su aromaticidad y además constituye la principal fuente de producción de Hidrógeno en una refinería, para su utilización en otros procesos (hidrotratamiento, hidrocraqueo etc.). Mediante el reformado se transforma la nafta de bajo octanaje (entre 50-60), en una gasolina con un alto número de octano (90-105) (Liu, 2015). En el proceso de reformación se producen una serie de reacciones químicas que aumentan la aromaticidad de la alimentación, garantizando el incremento del número de octano y la producción de hidrógeno de alta pureza como son: Deshidrogenación de Naftenos, Deshidrociclización de parafinas e Isomerización de Parafinas y naftenos. Mientras que también ocurren otras reacciones no deseadas como el Hidrocraqueo de naftenos y parafinas, reacciones de formación de coque (Cracking), reacciones de hidrogenólisis etc. (Motesdeoca Espín, 2013).

Los catalizadores empleados en la reformación RG482 y RG492 son catalizadores bimetalicos compuestos de Platino más un promotor de Renio en una base de alúmina, desarrollado para producir gasolinas de alto octanaje a partir de una nafta de corrida directa, puede ser usado en lugar de cualquier catalizador bimetalico en unidades de reformación semi-regenerativo de reactores de lecho fijo que trabajan por encima de un amplio rango de presión desde 10 a más de 30 Bar ("Catalysts Handbook for Distillates Hydrotreatment," 2001)

Las principales **características de un catalizador**, diferentes de sus características físicas y mecánicas son: la actividad, selectividad y la estabilidad. La actividad expresa la habilidad del catalizador para incrementar la razón de las reacciones, la selectividad es la habilidad del mismo para favorecer determinadas reacciones más que otras y la estabilidad no es más que el período útil del catalizador, el cual decrece en la medida su uso (Parkash, 2003).

Los catalizadores empleados en la reformación son sensibles a un número determinado de impurezas que usualmente actúan como inhibidores de su actividad, otras como venenos temporales que son removidos mediante reactivación y regeneración con hidrógeno, y en el peor de los casos actúan como venenos permanentes, que conducen a la sustitución completa del catalizador, lo que no resulta nada beneficioso debido a que son catalizadores muy costosos.

Entre las principales impurezas que afectan el funcionamiento de este catalizador se encuentra la presencia de azufre, compuestos oxigenados, nitrógeno, arsénico y metales pesados y cloruros. Estas impurezas son eliminadas en las unidades de hidrotratamiento para garantizar que no produzcan ninguna afectación al catalizador de reformación.

La presencia de **azufre** a niveles superiores de 0,2 ppm en la alimentación a la unidad de reformación constituye un indicador de una mala operación de la planta de hidrotratamiento. El contenido de azufre provoca envenenamiento de la función metálica del catalizador, pues disminuye las reacciones de transferencia de hidrógeno. Es un veneno temporal, a altos niveles de contaminación se puede producir una caída drástica de la actividad del catalizador que conlleva el regeneramiento de este y la remoción del azufre. Un indicador de presencia de azufre está dado por la disminución en las diferencias de temperatura de entrada y de salida de los primeros reactores, reducción en la producción y pureza del hidrógeno, incrementándose las reacciones de hidrodésintegración.

Los **compuestos oxigenados** incluyendo el agua, provocan el arrastre de cloruros y por lo tanto el descontrol del balance agua-cloro del catalizador. Los bajos niveles de humedad en el gas de recirculación provocan reacciones de desintegración, catalizadas por el metal, obteniendo mayor producción de metano y etano que disminuyen la pureza del Hidrógeno obtenido. Por el contrario si el nivel de humedad es alto, provocará un arrastre de cloruros y el catalizador presentará baja actividad. Un exceso de humedad en el gas de recirculación conllevará a mayores temperaturas de operación, disminuyendo

los rendimientos de hidrógeno, reformado y gas licuado, además de producir corrosión en los enfriadores y separadores.

Los compuestos **nitrogenados o amoniaco** producen remoción de cloruros del catalizador y el depósito de cloruro de amonio en los equipos corriente debajo de los reactores. El nitrógeno en presencia de una atmósfera hidrogenante, a las condiciones del reactor, se transforma en amoniaco, envenenando la función ácida del catalizador, provocando la pérdida de la actividad, mayores diferencias de temperatura entre la entrada y la salida de los reactores, mayor pureza del hidrógeno producido, disminución en la duración del ciclo de operación.

La presencia de **metales pesados y arsénico** provocan la desactivación permanente del catalizador y no deberán ser detectados en la carga de alimentación bajo condiciones normales de operación. La desactivación del catalizador de reformación por contaminación de metales pesados y arsénico es irreversible, generando cuantiosas pérdidas, pues es necesaria la sustitución del catalizador de reformación el cual es muy costoso en muchas de las ocasiones.

El exceso de **cloruros** en el catalizador provoca un incremento en las reacciones de isomerización e hidrodeseintegración, incremento en el número de octano del reformado, disminución del rendimiento de hidrógeno y pérdidas en las diferencias de temperaturas en los reactores. La sobrecloración provoca un color amarillento en el reformado causado por la formación de aromáticos polinucleares e hidrocarburos aromáticos.

Lo expuesto anteriormente resalta la importancia de los procesos de hidrotratamiento en la refinación de petróleo, pues su principal función es proteger al catalizador de reformación, que es muy costoso (Antos & Abdullah, 2004). El buen funcionamiento de las unidades de HDT favorece considerablemente la producción de combustibles más limpios de bajo contenido de azufre y garantiza un mayor aprovechamiento de los procesos posteriores de conversión. Actualmente el desarrollo tecnológico le permite al ingeniero optimizar y controlar los procesos industriales mediante el uso de simuladores digitales, posibilitando el mejoramiento continuo los procesos de HDT y la refinación de petróleo en general.

1.6 Introducción a la simulación de procesos en la industria química

Los avances tecnológicos impulsan el desarrollo de herramientas computacionales como los simuladores de procesos, que le permitan al ingeniero diseñar, optimizar,

caracterizar y controlar el funcionamiento de procesos industriales, recreando a través de modelos matemáticos o físicos el comportamiento de sistemas productivos a escala digital. Los modelos empleados en la simulación deben ser capaces de reproducir el comportamiento de los procesos reales con la mayor exactitud posible.

La importancia de los simuladores, es que permite a los ingenieros químicos la realización de: estudios de viabilidad del proceso; balances de materia y energía en los diagramas de flujo de los procesos para el dimensionamiento de los equipos; estudiar el comportamiento de las variables de operación con libertad y economía; la optimización del mismo, mejora de los rendimientos e identificación de los problemas de reparto de flujos etc.

1.6.1 Simuladores Comerciales

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, algunos de las cuales son poderosas herramientas de cálculos en procesos industriales, con enormes bases de datos, un fuerte respaldo de bibliotecas para cálculos de equipos y cálculos termodinámicos que contienen las propiedades físicas de miles de compuestos y sustancias químicas, selección de modelos termodinámicos, cálculos de equipos (teórico y real), análisis de costo, estado de agregación y condiciones de operación, que le dan al simulador la ventaja de una gran versatilidad. (Torres Robles & Castro Arellano, 2002)

Algunos de estos simuladores de proceso son: Aspen Plus y Speed up (de Aspen Technology), Pro/II (de Simulations Sciences), Hysys (de Hyprotech), Chemcad (de Chemstations) etc.

Simulador Chemcad

Pertenece a Chemstations, es un simulador muy usado para el diseño, operación y mantenimiento de procesos químicos en una gran variedad de industrias, incluyendo la exploración de petróleo y gas, procesos farmacéuticos, biocombustibles etc. Un simulador como Chemcad posibilita a sus usuarios evaluar las condiciones de funcionamiento de un determinado proceso o equipo, realizar su dimensionamiento, proponer alternativas de operación mediante modificación de sus variables, al tiempo que le permite disponer de un amplio banco de datos de componentes además de la posibilidad de incorporar nuevos, entre otras muchas opciones ("CHEMCAD and CC - BATCH - User Guide and Tutorial," 2005).

Simulador Aspen Plus

El simulador Aspen Plus fue comercializado por Aspen Technology, es un simulador estacionario, secuencial modular (en últimas versiones permite la estrategia orientada a ecuaciones), muy empleado en industrias químicas, petroquímica, procesamiento de gas y aceites, generación de energía, metales y minerales, industrias de papel y otras. Cuenta con una amplia base de datos e incluye comportamiento de iones y de electrolitos, además de herramientas para cálculos de costos y optimización de procesos.

Simulador Hysys

Desarrollado por Hyprotech y adquirido por Aspen Technology en el 2004, este simulador de procesos industriales es líder en el mercado mundial, utilizado principalmente en la industria del petróleo y gas, refinerías y compañías ingenieriles de optimización de procesos. Posee ambientes de simulación muy amigables y permite construir diagramas de procesos junto con corrientes de materias y energía con facilidad, ya que solo basta seleccionar el equipo y/o la corriente. Permite que la simulación sea en estado estacionario y luego pasar a estado dinámico, de manera de incorporar lazos de control de diferentes lógicas además de posibilitar el análisis de las corrientes en diferentes aplicaciones como el punto de burbuja, punto de rocío, caída de presión por longitud de tubería, formación de hidratos en la línea, entre otros. Las versiones más actuales cuentan con activación de análisis económico, de integración energética y diseño de intercambiadores de calor ("A process modeling environment for conceptual design and operations improvement of petroleum and oil gas processes," 2015).

Simulador Petro-SIM

Petro-SIM es un completo simulador gráfico de procesos que combina la destacada tecnología Profimatics(R) de KBC Advanced Technologies y modelos de procesos comprobados para efectuar simulaciones rigurosas de refinerías y plantas petroquímicas. Posee una interfaz totalmente interactiva, donde se pueden manipular variables de proceso y la topología del funcionamiento de la unidad, además de personalizar totalmente la simulación utilizando su capacidad de extensibilidad. Su arquitectura totalmente adaptable permite que los ingenieros optimicen una unidad de proceso determinada con el fin de mejorar el funcionamiento diario, o bien simulen una refinería entera para estimar con precisión el impacto de los cambios en los procesos.

Simulador PRO/II

El simulador de proceso PRO/II con PROVISION es un programa de simulación de procesos diseñado por la empresa *Simulation Sciences*, muy utilizado en la industria del gas natural, refinación de petróleo, petroquímica y química en general. Permite la simulación en estado dinámico mediante el paquete PROTISS, además de modelar el comportamiento operacional de plantas químicas y cuantificar el efecto que tiene modificar los valores de ciertas variables sobre el proceso. El programa cuenta con una amplia variedad de componentes en la librería y los métodos termodinámicos de predicción de propiedades con las más avanzadas y flexibles técnicas de cálculos de operaciones unitarias, también permite la entrada de datos mediante comandos específicos (en un lenguaje entendido por el usuario) para proporcionar al ingeniero de procesos las facilidades computarizadas de cálculos referentes a balances de masa y energía necesaria para modelar muchos de los procesos en estado estacionario (Martínez, Alonso, López, & Rocha, 2000).

Mediante este programa se pueden modelar y optimizar procesos de transferencia de masa y calor, realizar cálculos hidráulicos en unidades de operación y tuberías y evaluar las condiciones y restricciones operacionales de equipos que incluyen intercambiadores de calor (rigurosos o no), mezcladores, columnas (despojadoras, fraccionadores, de extracción), reactores, compresores, bombas, tambores flash, separadores trifásicos, divisores, ciclones, cristalizadores, entre otros, de cualquier planta química, refinadora y petroquímica (PRO/II 9.1 User Guide, 2010).

Estructura del programa

Sistema de unidades

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

Datos generales

Es la primera sección en cualquier archivo de entrada de datos se presenta la información general de la simulación: título del proyecto, nombre del usuario, fecha, breve descripción del problema y sistema de unidades de los resultados. Adicionalmente, permite establecer ciertos parámetros de cálculo y resolución de las

operaciones unitarias, así como tolerancias para la convergencia de reciclo y selección de la información a presentar en el archivo de salida. (PRO/II 9.1 User Guide, 2010)

Datos de los componentes

En esta sección se deben definir todos los componentes presentes en las corrientes de proceso del sistema a simular, bien sea componentes puros o pseudocomponentes. Se pueden seleccionar componentes puros de la base de datos propia del PRO/II con PROVISION, ya sean como compuestos comunes o de la lista general de componentes. Si el componente no está definido en la base de datos, se puede especificar proporcionándole ciertas propiedades tales como: peso molecular, presión, temperatura, volumen crítico y densidad. En el caso de crudos y fracciones de petróleo, éstas pueden ser caracterizadas en pseudocomponentes a partir de la curva de destilación y la gravedad específica.

Datos termodinámicos

En esta sección se especifican los métodos termodinámicos para el cálculo de: equilibrios de fases (constantes de equilibrio líquido - vapor y coeficientes de reparto entre fases líquidas), propiedades termodinámicas (entalpías y entropías), propiedades físicas (densidades del vapor y del líquido), propiedades de transporte (viscosidades y conductividades térmicas del vapor y líquido), tensión superficial. La selección del método termodinámico puede hacerse en arreglos predefinidos por el programa o seleccionando un método para cada propiedad requerida. También se pueden definir varios métodos termodinámicos y especificarlos para la operación unitaria que lo requiera.

Datos de las corrientes

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

Datos de las operaciones unitarias

Se introducen los datos de las operaciones unitarias a simular: intercambiadores de calor, separadores, bombas, columnas de fraccionamiento. Como datos de la operación unitaria e pueden suministrar las condiciones de operación, identificación de las corrientes de entrada y salida y valores iniciales usados en la primera iteración (PRO/II 9.1 User Guide, 2010).

1.6.2 Métodos termodinámicos

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

Los procesos de destilación en la industria del petróleo pueden clasificarse en función de la presión de operación en el momento de definir el método termodinámico a emplear de forma tal que se obtengan resultados más confiables. Estos pueden ser:

Sistemas a baja presión, donde se incluye las unidades de destilación atmosféricas y al vacío. Para las unidades de destilación atmosféricas se recomienda el uso del método termodinámico GS (Grayson-Streed) y para las unidades de destilación al vacío, las correlaciones ofrecidas por el método Braun K10 resultan más apropiadas. Incluye los fraccionadores de las unidades de craqueo catalítico fluidizado y de los procesos de coquización retardada.

Sistemas a alta presión, que se emplean para el caso de las unidades de finales ligeros, donde es apreciable el contenido de fracciones muy ligeras, se propone el uso de los métodos Peng-Robinson (PR), SoaveRedlich-Kwon (SRK). Para mejor comprensión se presentan algunas características de los métodos mencionados anteriormente.

Las unidades de procesos que operan a baja presión en general contienen menos del 3 % del volumen de extremos ligeros, además, las fracciones de petróleos presentes en la alimentación muestran un comportamiento casi ideal. Para estas unidades, la caracterización de las fracciones del petróleo es mucho más importante que el método termodinámico utilizado. El usuario debe probar diferentes métodos de ensayo y ver en

primer lugar si los resultados de la simulación están cercanos a los datos reales de la planta. Puesto que estas unidades contienen una pequeña cantidad de fracciones ligeras, el K10 Braun (BK10) debería ser usado como un primer intento, y es probable que dé respuestas aceptables,

Pero este método, sin embargo, ofrece sólo estimaciones aproximadas para el valor de K de H_2 , y no se recomienda para las corrientes que contienen H_2 . Para estos sistemas, y para otros sistemas donde los resultados del método BK10 no son satisfactorios, el Grayson-Streed (GS), Grayson-Streed Erbar (GSE), o Grayson-Streed de Mejora (IGS), pueden utilizarse, estos métodos contienen coeficientes especiales para el hidrógeno y metano, y como tal, proporcionan mejores predicciones para corrientes que contienen pequeñas cantidades de H_2 a bajas presiones. Es importante señalar que la termodinámica predefine los sistemas a utilizar, GS, GSE, e IGS, el rizo-Pitzer (CP) como método de cálculo de entalpías. Además, la parte superior de mucha de estas unidades de baja presión en general contiene cantidades insignificante de componentes ligeros tales como el metano (Rafael Torres & Castro Arellano 2002).

Sistema termodinámico Grayson – Streed (G-S).

La correlación de Grayson – Streed usa la formulación original de Chao –Seader. Es bueno en simulaciones donde existen despropanizadoras, desbutanizadoras y desisobutanizadoras. En el programa PRO/II, los coeficientes especiales para N_2 , CO_2 y H_2S son incorporados en el programa. Los límites de trabajo para esta correlación son: Presión: menor que 20,68 MPa. Temperatura: 255,37 – 699,81 °K (-20 °C a 450 °C). (PRO/II 9.1 User Guide, 2010)

Este método asume los siguientes métodos para calcular las propiedades:

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



CAPÍTULO II

CAPÍTULO 2. DISEÑO METODOLÓGICO

En este capítulo se realiza la descripción del proceso de Hidrotratamiento de Nafta, además de explicar la metodología y las herramientas de análisis que empleadas para la evaluación del bloque de estabilización de hidrofinación (T-201) como caso de estudio.

2.1 Descripción del proceso de Hidrofinación de Nafta.

La Planta de Reformación Catalítica o Sección 200 de la Refinería Camilo Cienfuegos tiene como objetivo la obtención de catalizado estable debutanizado con un índice de octano no inferior a 95, que luego será utilizado como componente de la gasolina de alto octanaje. La materia prima de inyecta a esta sección es la fracción 70-180 °C proveniente de la sección de destilación atmosférica (sección 100) o del patio de tanques intermedios (TK-37-1130/31/32/33) a través de la estación de bombeo. La planta está conformada por dos bloques, el Bloque de Hidrofinación (Bloque de HDT), en el cual ocurre la refinación preliminar con hidrógeno de la materia prima para eliminar compuestos nitrosos y sulfurosos y el Bloque de Reformación, donde ocurre la reformación catalítica de las fracciones de gasolina en presencia de un catalizador polimetálico y se obtiene un reformado estable (gasolina) de alto octanaje.

Bloque de Hidrofinación

La **alimentación de la materia prima** (fracción 70-18 °C), proveniente de la sección 200 o del patio de tanques intermedios se suministra a través de la estación de bombeo a razón de 40 a 63 m³/h de la fracción que va a un tambor de materia prima D-201, que se encuentra presurizado a 490,3325 kPa con gas de estabilización proveniente del tambor de reflujo de la torre T-202. La bomba de inyección de materia prima P-201/R, succiona la fracción desde el tambor D-201 y la descarga para mezclarla con gas hidrogenado circulante, suministrado por un compresor de pistón a un flujo entre 17 450 a 21 150 m³n/h (normal), a 70 ° C y presión de 3 824,594 kPa para luego ir al nudo de mezcla. Existe también la posibilidad de operar a través del bloque de absorción (se descarga a través de la bomba P- 201/R, luego al intercambiador E-210 y al separador B-206) cuando la concentración de hidrógeno en el gas hidrogenado circulante en el sistema es baja.

Al **nudo de mezcla** llega la fracción 70-180°C y gas hidrogenado circulante. Cuando exista muy bajo flujo (20 m³/h) o bajo flujo de Gas Hidrogenado (9 000 m³/h), se bloquea automáticamente la válvula de corte XV-201 y la válvula motorizada YV-215 y

se produce la parada de la bomba de materia prima, del mismo modo ocurre la parada de emergencia del horno F-201.

En el **bloque de reacción** se pasa al precalentamiento en los intercambiadores 3,2,1E-201, que trabajan en serie, esta mezcla sale a 310 °C y a una presión 3 628,461 kPa, va hacia el horno (F-201) donde alcanza la temperatura de reacción 340-400 °C y presión de 3 432,328 kPa, para dirigirse, posteriormente al Reactor (R-201), en el mismo en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno sobre soporte de alúmina, tiene lugar la hidrogenación de los compuestos orgánicos sulfurosos, nitrosos y oxigenados con desprendimiento de hidrógeno sulfurado, amoníaco, agua y la eliminación de metales pesados presentes en la materia prima. La velocidad volumétrica de la conducción de la materia prima al reactor es de 2,5 h⁻¹. La mezcla sale del reactor al tren de intercambiadores (1, 2,3E-201), luego a un enfriador por aire (A-203), sigue un intercambiador por agua(E-207) y a un tambor separador de Hidrofinación (B-201), donde se tiene la separación del producto hidrofinado inestable del gas hidrogenado circulante que sale por la parte superior y va a otro separador(B-202) y posteriormente a la succión de dos compresores(C-201 y R) retornando al nudo mezcla.

El **bloque de estabilización** comienza en el intercambiador E-202, donde se calienta el producto hidrogenado inestable hasta una temperatura de 150°C y una presión 1 372,931 kPa el cual pasa por los tubos en contracorriente con el hidrogenado estable que va por la carcasa proveniente del fondo de la Torre Estabilizadora (T-201). El hidrogenado inestable pasa a la torre, y entrando en los platos 16 y 19, en esta torre a una presión 1 225,831 kPa y a una temperatura de 140°C en el tope y de 249°C y 1 274,865 kPa en el fondo se separa del hidrogenado, los productos formados en hidrofinación, como el hidrógeno sulfurado, el amoníaco y el agua. Por el tope de la torre sale el gas hidrocarbonado hacia el enfriador por aire (A-201), posteriormente pasa al intercambiador por agua E-205, saliendo a una temperatura de 40°C y 1 176,798 kPa hacia el tambor de reflujo de la torre (D-202), el gas hidrocarbonado va al sistema gas combustible. La gasolina liviana es succionada desde el tambor (D-202) por la bomba de reflujo (P-202/R).

Desde el fondo de la torre (T-201) sale la fracción 70-180°C (hidrofinado estable), con una temperatura de 249°C y una presión de 1 274,865 kPa, hacia el intercambiador E-202.

La succión de la bomba P-203/R, cuya descarga va hacia el horno (F-202), se reinyecta en forma de chorro caliente a la torre, por debajo del plato 1, a una temperatura 265°C y una presión 1 372,931 kPa. El flujo de recirculación caliente debe ser 205 m³/h. Esta línea es la alimentación al bloque de Reacción de Reformación.

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

Regeneración del Catalizador de Hidrofinación.

La regeneración del catalizador de aluminio, cobalto y molibdeno se realiza por medio de la mezcla vapor aire a una presión no mayor de 294,1995 kPa y temperatura del lecho de catalizador hasta 540° C (a temperatura superior a esta, tiene lugar la sublimación de molibdeno).

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo del bloque de hidrofinación de la sección 200 de la Refinería Camilo Cienfuegos.

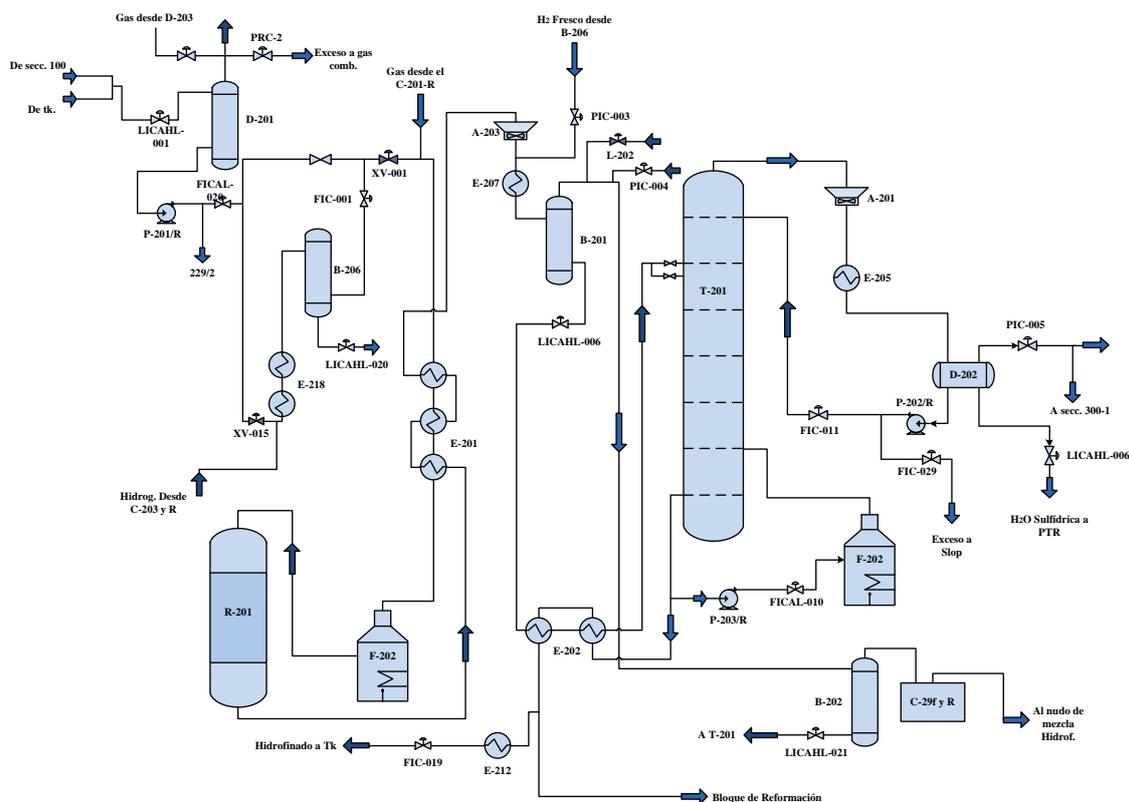


Figura 2.1 Diagrama de flujo del Bloque de Hidrofinación. **Fuente.** Elaboración Propia.

En este caso se realiza el estudio de la sección de estabilización del Bloque de Hidrofinación, conformado por dos intercambiadores de calor, una torre estabilizadora, un horno, dos bombas, un enfriador por aire y un tambor separador. En la figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo de la sección de estabilización, que se evalúa mediante la simulación en Pro/II.

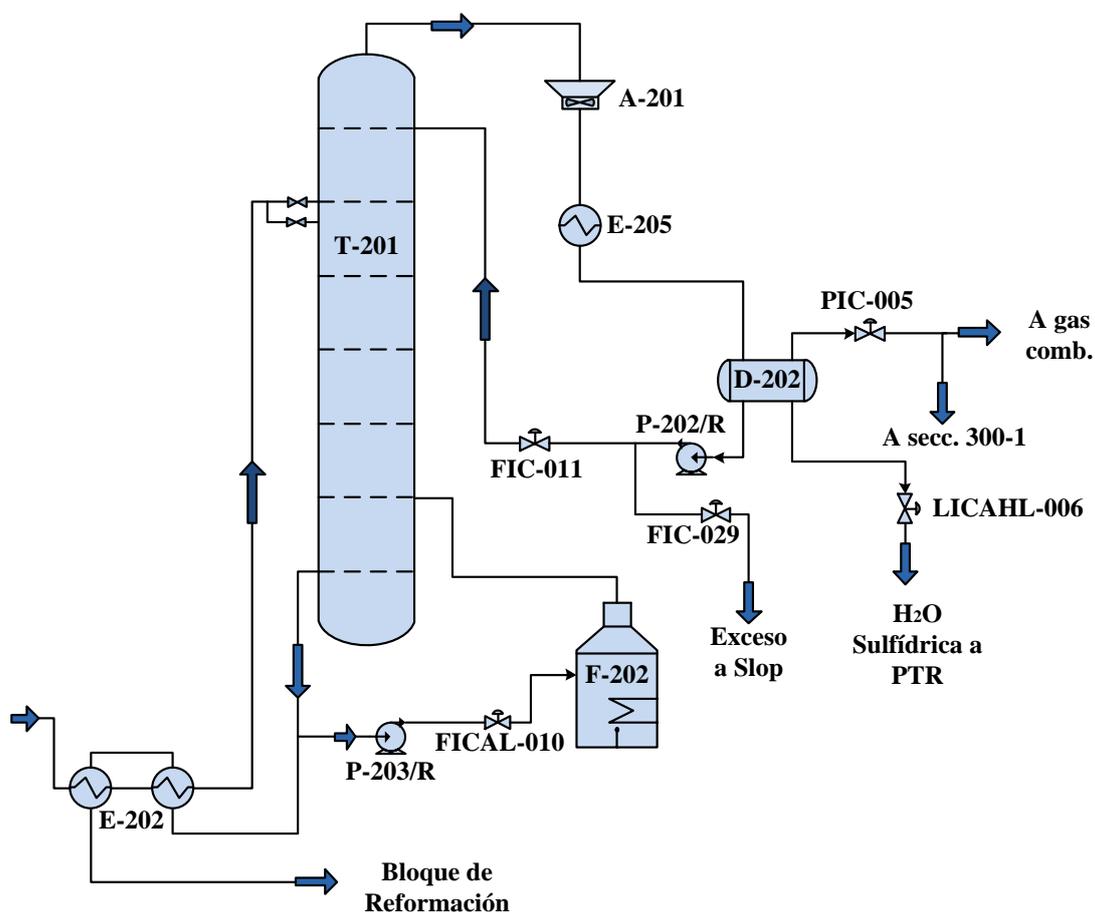


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la sección de estabilización. **Fuente.** Elaboración Propia.

2.1.1 Características de la materia prima

La sección está diseñada para el procesamiento de la nafta de destilación directa del crudo tipo Romashkino (ruso), y fue reactivada para procesar la nafta obtenida de la destilación directa del crudo Mesa 30 y Merey 16 de procedencia venezolana, actualmente se encuentra procesando naftas producidas a partir del crudo Ural, procedente de Rusia y del crudo Sahara, procedente de Argelia.

2.2 Metodología para la evaluación de la torre T-201

La evaluación de la torre estabilizadora T-201 mediante la simulación se realizó siguiendo la metodología expuesta en el Anexo III. Se realizó una revisión bibliográfica en la empresa, para obtener la información necesaria referente a la unidad, los diagramas de flujo, los datos de las corrientes de entrada y de salida, los datos del equipamiento pertinente etc. Además se tomaron parámetros operacionales reales de operación de la planta de software Exaquantum y los resultados de laboratorio de las composiciones de las corrientes de salida, con el objetivo de recopilar los datos necesarios para realizar la simulación del caso de estudio.

2.2.1 Construcción del modelo de simulación

Para la construcción del modelo de la torre se utiliza el simulador de procesos PRO/II en su versión 9.1, siguiendo los pasos propuestos por el paquete del propio programa como se muestra en la Figura 2.3.

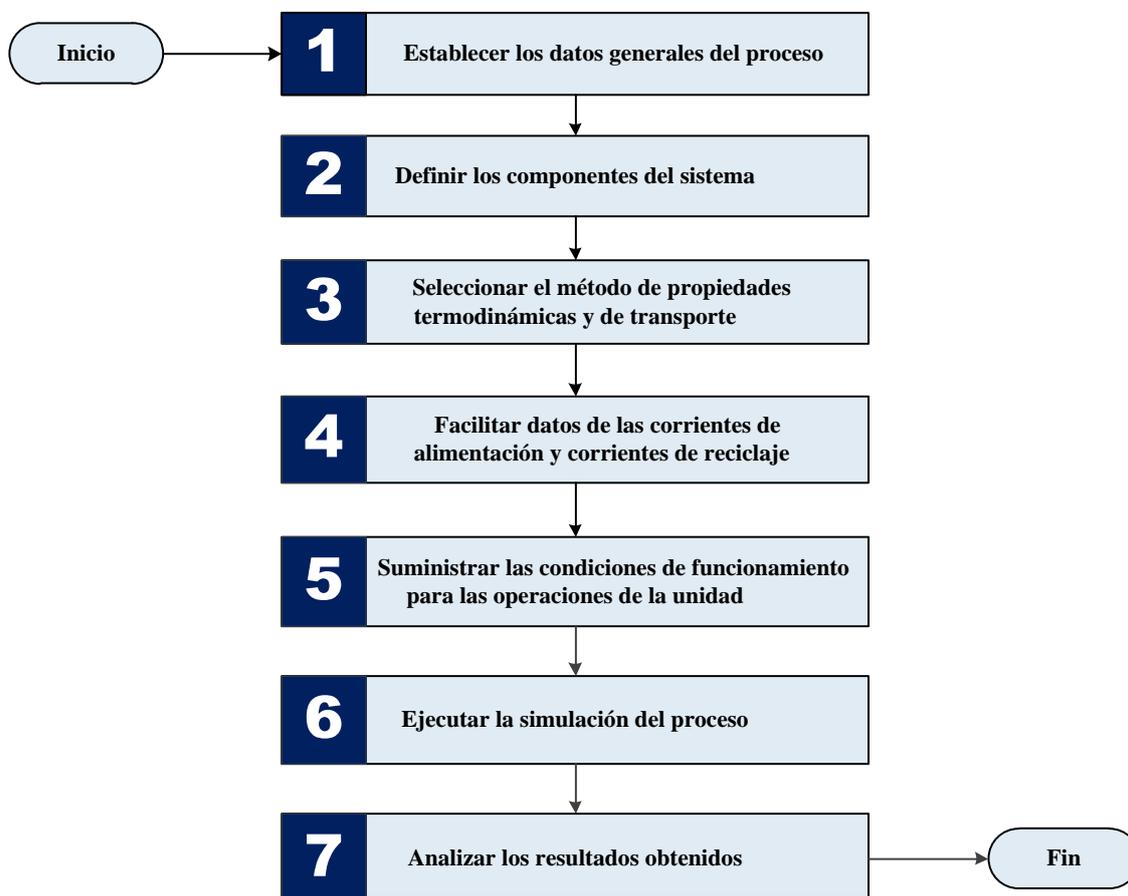


Figura 2.3 Algoritmo para la simulación. **Fuente.** (PRO/II 9.1 User Guide, 2010)

Paso 1. Establecer los datos generales del proceso

Se definen las unidades dimensionales que se van a utilizar para las corrientes de entrada y de salida (en este caso se empleará Sistema Internacional de Unidades), la solicitud de propiedades que se desean en los reportes de salida, gráficos, número de iteraciones por cálculo y la secuencia de cálculo para operaciones unitarias. En la Figura 2.4 se muestra la selección del sistema de unidades.

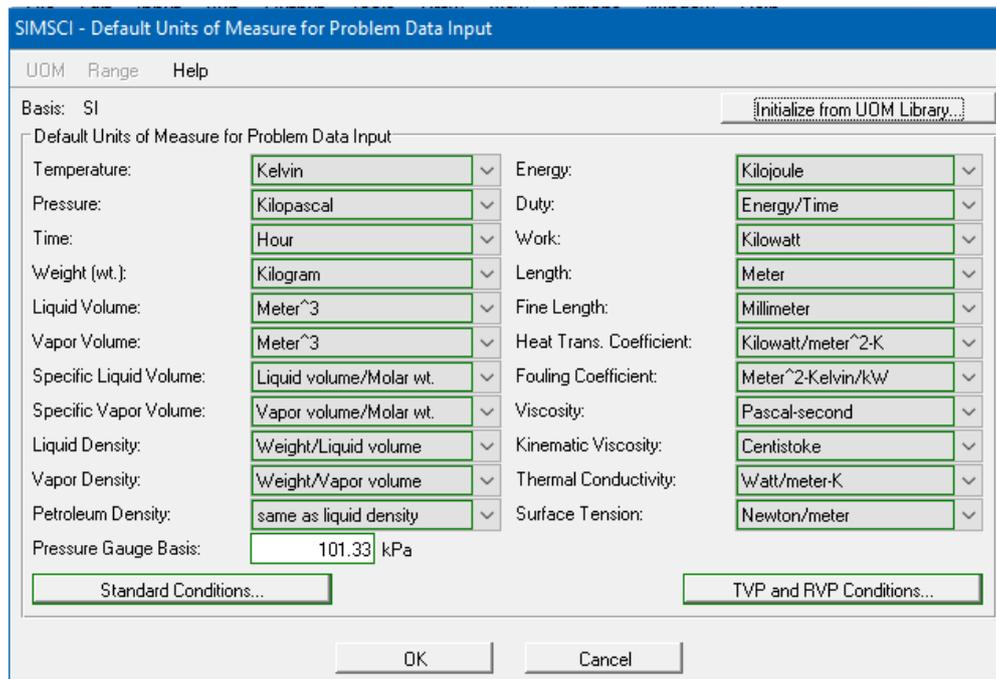


Figura 2.4 Selección del Sistema de Unidades (SIU)

Paso 2. Definir los componentes del sistema

Para facilitar la entrada de datos el simulador PRO/II clasifica los componentes en tres tipos. Los componentes contenidos en la librería PRO/II (1 450 compuestos químicos), con sus respectivas propiedades, los componentes del petróleo que son generadas y caracterizadas automáticamente con base en los datos de destilación ASTM o TBP y los componentes definidos por el usuario (llamados también seudocomponentes), que se caracterizan individualmente en términos de un punto normal de ebullición, gravedad estándar del líquido y peso molecular. En la Figura 2.5 se muestra como se introducen los diferentes componentes en el programa:

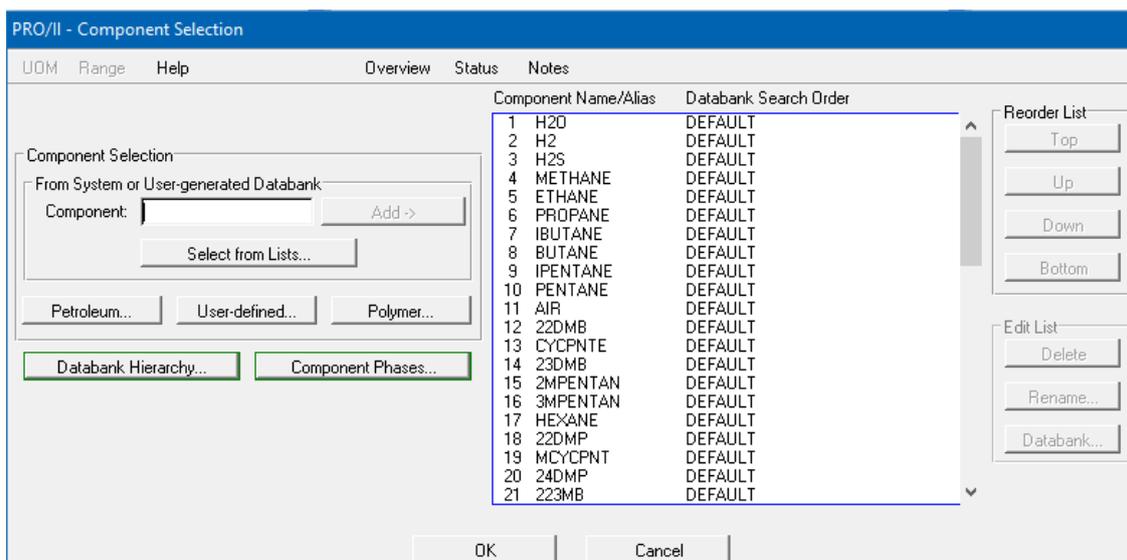


Figura 2.5 Definición de los componentes

Paso 3. Seleccionar el método de propiedades termodinámicas y de transporte

El modelo termodinámico fue seleccionado según el Árbol de decisión de Carlson (Anexo IV), para este sistema se empleó *Grayson Streed*, ya que ofrece mejores predicciones para sistemas con corrientes de H₂ a bajas presiones.

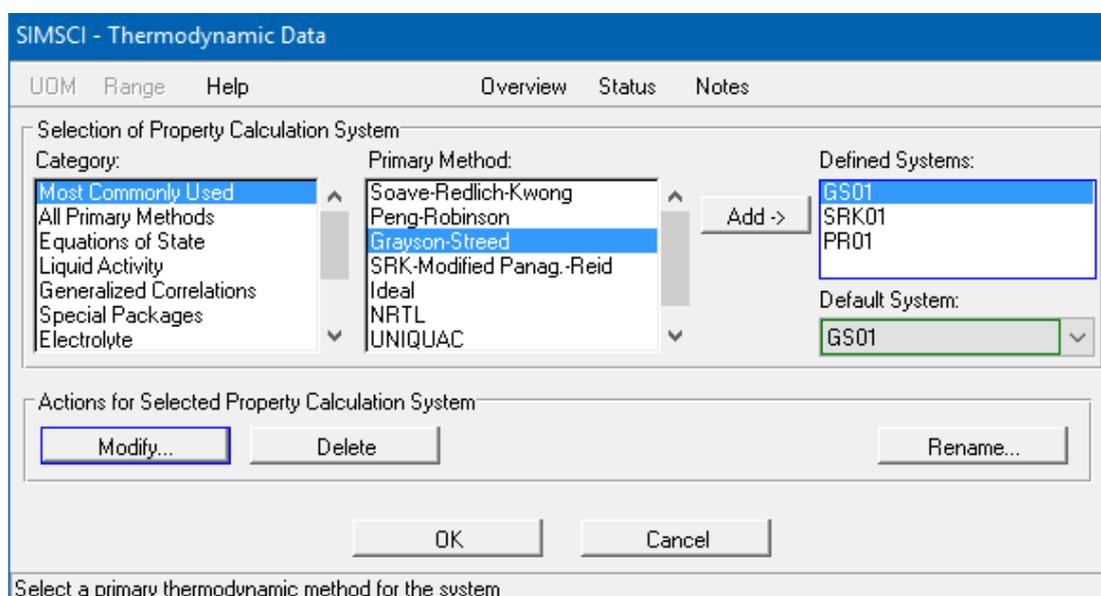


Figura 2.6 Selección del modelo termodinámico

Paso 4. Facilitar datos de las corrientes de alimentación y corrientes de reciclaje

Se proporcionan los datos referentes a las condiciones térmicas, los flujos y composiciones para todas las corrientes de alimentación al proceso. El resto de las corrientes hereda las propiedades por conectividad del sistema (PRO/II 9.1 User Guide, 2010).

La materia prima que se alimenta a la sección de estabilización tiene características inestables que no permite si se muestrea y se analiza obtener resultados confiables para la investigación. Por esta razón se hizo necesario emplear un mezclador en el simulador al cual se le introdujeron los datos de laboratorio y de los parámetros de proceso obtenidos del software Exaquantum de las tres corrientes de salida de la torre para conformar la composición de la nafta hidrofinada inestable de inyectar a la unidad.

Se empleó para ello los resultados del análisis de laboratorio por destilación ASTM D86 de la nafta hidrotratada estable de salida y su composición por cromatografía, la composición del Gas Hidrocarbonado que sale del tambor D-202, la composición de la fracción liviana a la salida de la torre y los resultados de laboratorio en cuanto al contenido de humedad. Los datos de la composición de la nafta hidrofinada estable procedentes de los análisis de laboratorio por cromatografía PIANO ASTM 6729 se muestran en el Anexo V. En la Tabla 2.1 se muestran los datos de la composición por cromatografía ASTM D6729 de la fracción liviana que sale del tambor D-202.

Tabla 2.1 Composición de la fracción liviana

Componentes	Composición (%)
IsoButano	18,35
Butano	26,03
Isopentano	44,49
Pentano	7,47
Cyclopentano	1,96
Hexano	1,69
Benzeno	0,01

Fuente. Análisis de laboratorio por Cromatografía ASTM D6729

En la Tabla 2.2 Se muestran los análisis por cromatografía al gas hidrocarbonado a la salida del tambor D-202.

Tabla 2.2 Composición del Gas Hidrocarbonado

Componentes	Composición (%)
H ₂	50,3
C ₁	12,0
C ₂	17,6
C ₃	13,6
IC ₄	3,77
NC ₄	2,87
IC ₅	0,00
NC ₅	0,00

Fuente. Análisis de laboratorio por Cromatografía ASTM D6729

En la tabla 2.3 se muestra los resultados de laboratorio por destilación ASTM D86 para la nafta hidrotratada estable que sale del intercambiador E-202.

Tabla 2.3 Destilación ASTM D86 para la nafta hidrotratada estable

Destilación (%)	Temperatura (°C)
0	80,9
10	92,9
50	113,7
90	152,9
100	176,2

Fuente. Análisis de laboratorio por Destilación ASTM D86

Empleando un mezclador (Figura 2.6) y con las corrientes de salida, el simulador PRO/II permite componer la materia prima de entrada a la torre T-201.

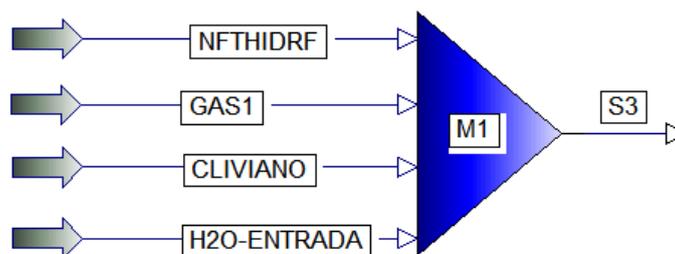


Figura 2.7 Alimentación reconstituida de la torre de estabilización T-201

Paso 5. Suministrar las condiciones de funcionamiento para las operaciones de la unidad

Las condiciones de operación de los diferentes equipos de la unidad fueron tomadas de los diagramas de flujo de procesos mostrados en el proyecto soviético, así como la consulta a los pasaportes de los equipos para recopilar la información necesaria sobre los datos técnicos de cada módulo en articular para la simulación del caso de estudio. El bloque de estabilización está conformado por los siguientes módulos (equipos):

Intercambiadores E-202 y E-205

La sección de estabilización cuenta con dos intercambiadores de calor de tubo y coraza (E-202 y E-205), los datos técnicos se muestran en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4 Datos mecánicos de los intercambiadores de calor E-202 y E-205

Equipo	Unidad de medida	E-202	E-205
Cuerpos	-	2	2
Pasos por cuerpo	-	4	4
Superficie por cuerpo	m ²	111	47
Diámetro interior del cuerpo	mm	600	426
Presión nominal	Kg/cm ²	64	25
Diámetro exterior de los tubos x espesor	mm	20x2	20x2
Largo de tubos	m	6	6
Arreglo	-	Cuadro de 45°	Cuadro de 45° de

		de rotación	rotación
Material tubos	-	T5	Latón
No. De pasos	-	4	4
tubos /cuerpo	-	290	106
Cantidad de tubos Total	-	580	212

Fuente. Pasaporte de los equipos

Los datos mecánicos de ambos equipos fueron introducidos en el simulador con sus respectivas corrientes de entrada y salida por tubo y coraza. En el caso del E-202 intercambia la materia prima de entrada a la torre T-201 (hidrofinado inestable) por los tubos y el producto de salida de la misma (hidrofinado estable) por el cuerpo. Mientras que en el E-205 se produce el intercambio entre la salida del tope de la torre por la corza y agua por los tubos.

En la Figura 2.5 se muestra la ventana correspondiente al intercambiador E-205 en el simulador PRO/II.

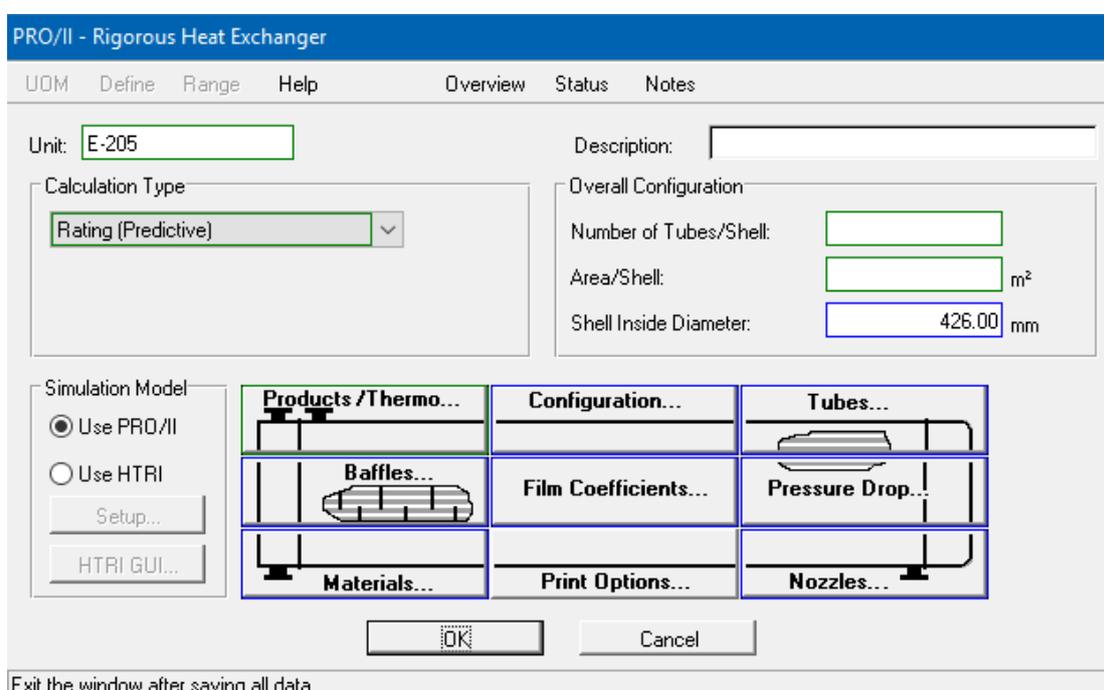


Figura 2.8 Ventana de datos de los intercambiadores

Torre estabilizadora T-201.

Para la simulación de la torre estabilizadora T-201 es necesario introducir el número de etapas teóricas. El simulador PRO/II designa por defecto que el primer plato teórico corresponda al condensador del tope y el último al rehervidor del fondo, esta numeración es contraria a los manuales y pasaportes de los equipos. Se definen los platos de alimentación, siendo en el modelo de simulación el plato 8 y el 11, que hacen referencia al 19 y el 16 respectivamente, mencionados en la descripción del proceso.

Las siguientes tablas muestran los datos mecánicos de la torre de estabilización T-201, así como las características de los platos y los parámetros de operación de diseño y de operación actual de la planta.

Tabla 2.5 Datos mecánico de la torre de estabilización T-201

Datos de Diseño T-201	Unidad de medida	Valores
Altura	m	32,20
Superficie	m ²	242,8
Diámetro superior	mm	1000
Diámetro inferior	mm	2400
Cantidad de platos	unidades	25
Platos parte superior	unidades	6 (un flujo)
Platos parte inferior	unidades	19 (dos flujos)

Fuente. Pasaporte de los equipos

Tabla 2.6 Características de los platos de la T-201

Tipo de plato	I b	III A	VA
Cantidad	6	10	9
Cantidad de pasos	Uno	Dos	Dos
Diámetro de sección de la torre (mm)	1000	24000	24000
Ubicación	Superior	Inferior	Inferior
Distancia entre platos (mm)	450	600	600

Distancia entre válvulas (mm)	50	100	100
Diámetro de las válvulas (mm)	40	40	40
Material	08X13	08X13	08X13

Fuente. Pasaporte de los equipos

Tabla 2.7 Parámetros operacionales de la T-201

Parámetro	Unidad de Medida	Valores de Diseño	Valores Operacionales
Temperatura de tope	°C	100-145	140
Reflujo de tope	m ³ /h	11-18	6.17- 17.58
Temperatura de alimentación	°C	160-165	154
Flujo de alimentación (máximo, normal, mínimo)	m ³ /h	75-65-40 (a 40 °C)	64
Temperatura de fondo	°C	240-250	240
Reflujo de fondo	m ³ /h	205	200
Presión de tope	Kgf/cm ²	12.5	12.0
Presión de fondo	Kgf/cm ²	13.0	12.7

Fuente. Pasaporte del equipo

En el simulador PRO/II la torre de destilación viene asociada por defecto a un rehervidor y un condensador propios del programa, lo que no permite introducir especificaciones mecánicas de estos equipos en particular. Para representar las condiciones reales de operación se realizaron cambios en la estructura de estos equipos con el fin de representar las condiciones reales que tienen lugar en la planta.

Los parámetros de diseño fueron recopilados de los pasaportes de los equipos, mientras que los valores operacionales fueron tomados de las estadísticas diarias del proceso.

En la Figura 2.6 se muestra la ventana correspondiente a la torre T-201 en el simulador:

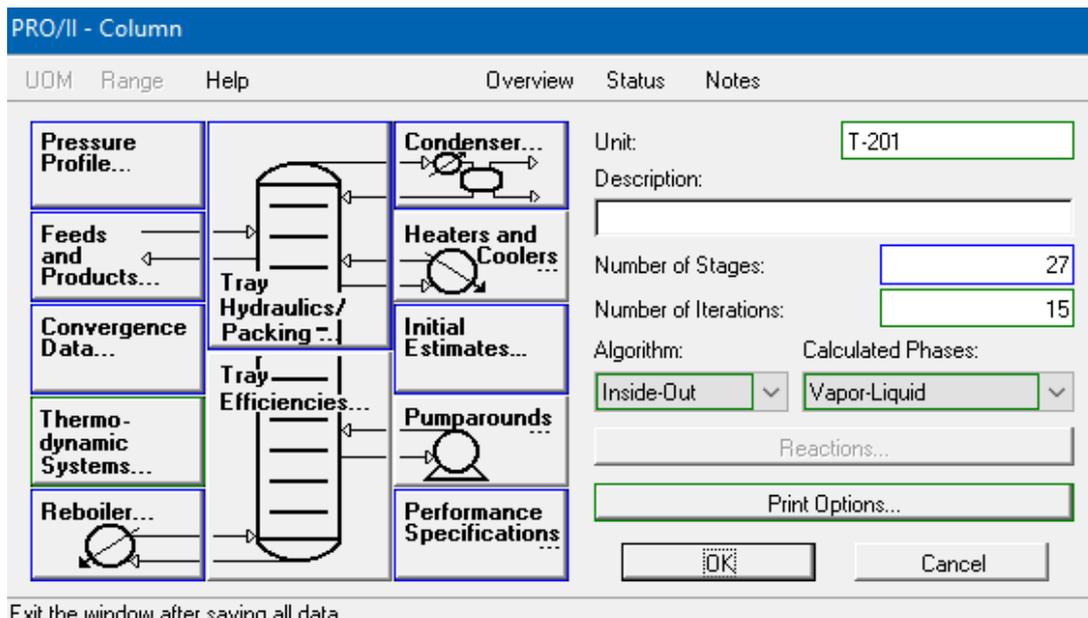


Figura 2.9 Ventana de la torre de destilación

Horno F-202

En el caso del rehervidor no se cuenta con un modelo que sea exactamente igual a la configuración del real de la planta, pero sin embargo se puede utilizar un intercambiador de calor su lugar, suministrándole la información sobre la transferencia de calor requerida y que genere un flujo hacia la torre con las mismas características del real. Esto es aceptable debido a que no es objetivo del presente trabajo evaluar el comportamiento del horno F-202, por lo cual solo se modeló el equipo desde el punto de vista energético y de la transferencia de calor necesaria para satisfacer la temperatura del reflujo del fondo de la torre T-201. En la figura 2.10 se muestra la configuración del rehervidor de la torre.

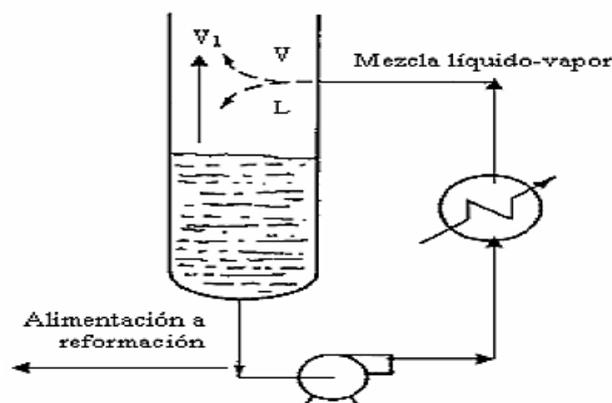


Figura 2.10 Rehervidor de la torre despojadora

Para la simulación del horno F-202 fue necesario calcular el área de transferencia transversal de los tubos y el coeficiente de caída de presión con los parámetros de diseño reales que se muestran en la Tabla 2.8. Se configuró el equipo para que intercambiara la misma energía interna que intercambia el rehervidor de la torre T-201 y mediante un calculador se configuró el equipo en cuestión para que mantuviera los parámetros necesarios (densidad, caída de presión, presión de entrada y velocidad) que representen las condiciones reales del rehervidor de la planta.

Tabla 2.8 Parámetros de diseño del horno F-202

Datos de diseño F-202		Unidad de medida	de	Valores
Diámetro de los tubos		mm		152x6
Velocidad del flujo de productos a la entrada del serpentín por conversión		m/s		1,85
Resistencia del serpentín	Por convección	kgf/cm ²		0,5
	Por radiación			2
	Total			2,5
Densidad de la nafta a la temperatura de entrada (T=250 °C)		t/m ³		0,5432

Fuente. Pasaporte del equipo

El área transversal del tubo se calculó por la Ecuación 2.1:

Ecuación 2.1 Área transversal del tubo. Fuente. (Treybal, 2004)

$$A = \frac{\pi D^2}{4}$$

Mientras que para el coeficiente de caída de presión empleamos la ecuación:

Ecuación 2.2 Coeficiente de caída de presión. Fuente. (Pérez Galindo & Payán Rodríguez, 2003)

$$K_p = \frac{\Delta P}{\frac{\rho V^2}{2}}$$

Los cálculos arrojaron que la constante de caída de presión $K_p = 263,7470$ y que el área transversal de los tubos $A = 0,0154 m^2$. Para el cálculo de la K_p se empleó la caída de presión de diseño de $2,5 \text{ kgf/cm}^2$, pero además se tomaron las lecturas físicas de los medidores a la entrada y a la salida del equipo, obteniéndose un valor de presión a la entrada de 15 kgf/cm^2 y a la salida de 13 kgf/cm^2 , para una diferencia de presión de 2 kgf/cm^2 , comprobando así el cálculo hecho.

Condensador del tope D-202

Como el producto que sale por el tope de la torre T-201 tiene fase líquida y fase de vapor, es necesario seleccionar un condensador parcial; donde una parte del líquido (gasolina liviana) generado se retorna a la torre como reflujo y el gas es enviado al sistema de gas combustible de la refinería.

Bombas Centrífugas P-202/R y P-203/R

En el caso de los parámetros operacionales de las bombas P-202/R y P-203/R, fue necesario montar y ajustar las curvas tomadas de los pasaportes de ambos equipos en Microsoft Excel (Ver Anexo VI y VII), para determinar las ecuaciones que rigen las dos variables de interés para la simulación, la carga de la bomba y su eficiencia. Las curvas de diseño de estos equipos rusos vienen elaboradas para agua a 2950 rpm, por lo cual tuvieron que ser ajustadas para la nafta (mediante la densidad) y para 3550 rpm, lo cual se hizo utilizando las relaciones de afinidad.

Para facilitar la simulación se emplearon dos calculadores (CP-203 para P-203/R y CP-202, para P-202/R), donde se introdujeron las ecuaciones obtenidas, para realizar los cálculos de los parámetros necesarios (Presión de descarga, eficiencia, densidad y carga de la bomba) de forma secuencial. En la Figura 2.11 se muestra la ventana de la bomba P-203/R.

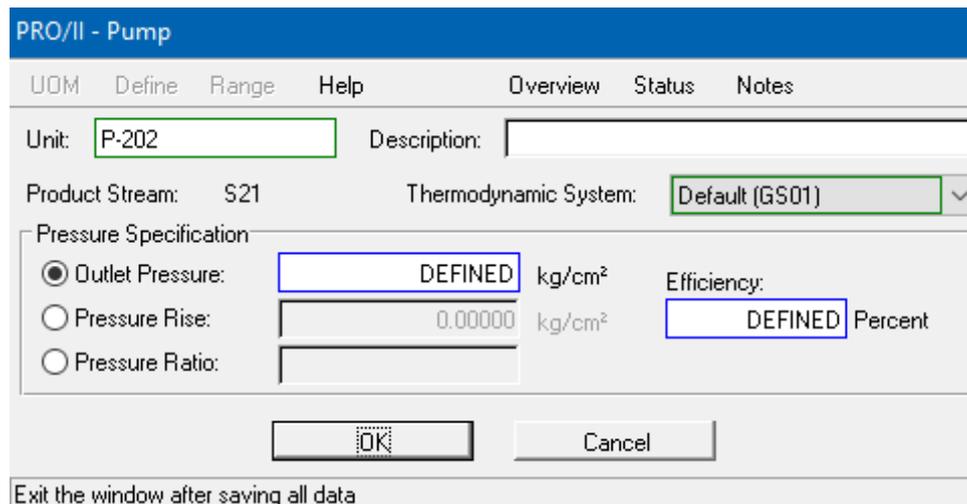


Figura 2.11 Ventana de datos de la bomba P-203/R

Enfriador por aire A-201.

La siguiente tabla muestra los datos mecánicos necesarios para la inclusión del enfriador por aire A-201 en el modelo de simulación, los datos fueron obtenidos en los planos y pasaportes del equipo proporcionados por la entidad.

Tabla 2.10 Datos mecánicos del enfriador del tope A-201

Parámetros	Valores
Marca	ABΓ – 14,6 – 25 – B5 – B2 – P / 8 – 8 – 4
Ancho (mm)	1380
Altura (mm)	350
Largo (mm)	4000
Temperatura de entrada/salida (°C)	140/50
Presión de trabajo (atm)	22,1
Superficie de intercambio (m ²)	2500
Cantidad de ventiladores	2
Cantidad de mazos	3
Largo por ancho del mazo (mm)	1380x550
Cantidad de tubos por fila	21
Número de tubos por mazo	164
Número de tubos total	492
Número de filas x tubo	4
Número de pases	4
Díámetro externo del tubo/espesor	25x2

(mm)	
Diámetro externo de las aletas (mm)	56(+1,5-0,5)
Ángulo de instalación de paletas	23°
Material	Latón, aleta de aluminio.

Fuente. Pasaporte del equipo

Se colocaron otros accesorios en la medida que fueron necesarios, en el caso de válvulas para ajustar los flujos del proceso, tuberías que representaran las pérdidas reales de presión en la planta, controladores para optimizar el proceso separadores y mezcladores en el caso de representar las variaciones de composición de las diferentes corrientes involucradas en el caso de estudio.

Se revisa que se le haya proporcionado toda la información necesaria al simulador PRO/II referentes al equipamiento y a las corrientes de la entrada al proceso y se procede a la ejecución de la simulación.

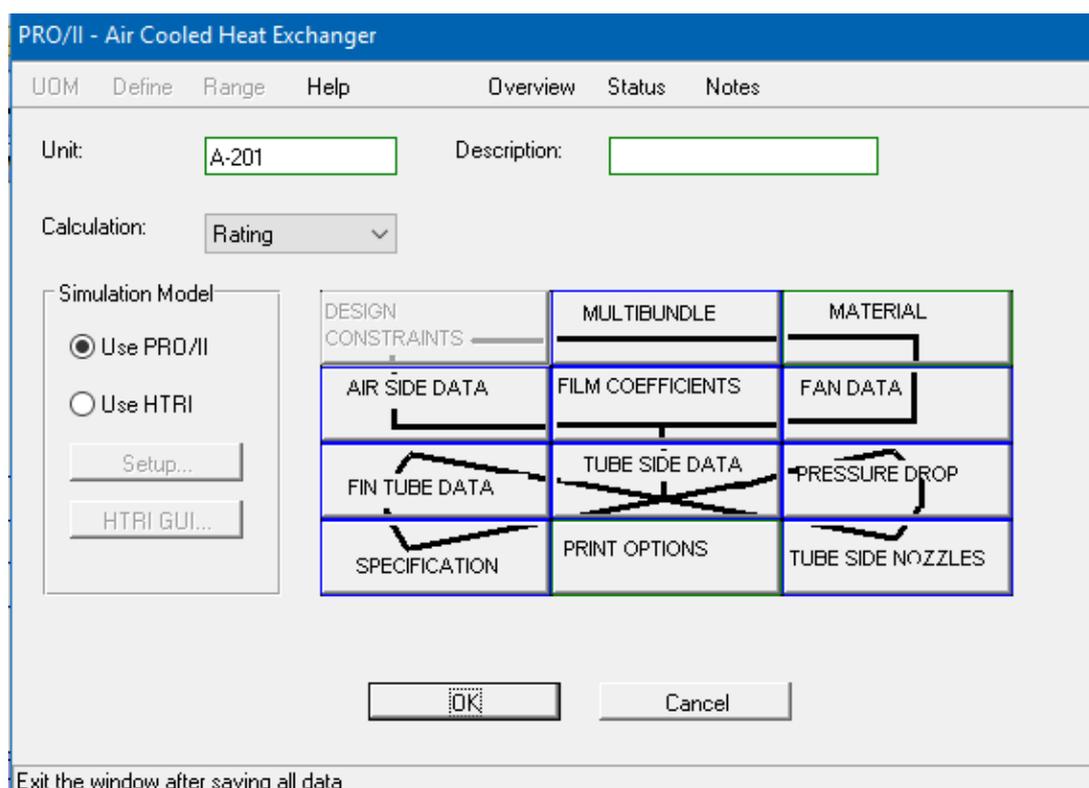


Figura 2.12 Ventana de datos del enfriador por aire A-201

Paso 6. Ejecutar la simulación del proceso

El simulador PRO/II versión 9.1 usa códigos coloridos para permitir saber cuándo se ha proporcionado la información suficiente para realizar los cálculos. Cuando no aparece

ningún equipo ni corriente señalado en color rojo, esto indica que se está listo para ejecutar la simulación, deben seguirse los pasos antes indicados una vez definido el modelo termodinámico por el cual serán calculadas las propiedades físicas de cada corriente y el orden de cálculo a seguir.

Luego de haber suministrados todos los datos requeridos por el programa se generó la corrida del modelo. Este paquete suministra resultados de las corrientes de flujo, tales como entalpía, densidad, viscosidad, temperatura, presión, tanto de vapor como de líquido, curvas de destilación (temperatura versus porcentaje de destilado), perfiles de temperatura, presión, composición de vapor, composición de líquido, composición plato a plato, entre otras.

Paso 7. Analizar los resultados de la simulación

El análisis de los resultados fue mostrado en el capítulo 3 como parte de la estructura de este trabajo.

2.3 Validación del Modelo de simulación

Para la validación del modelo obtenido se obtuvieron reportes de los balances de materiales y composición de las corrientes del proceso real, para así compararlos con los obtenidos en la simulación de la T-201 calculando las desviaciones entre estos parámetros para un máximo del 10 % de error permisible.

El porcentaje de error queda definido como:

$$\% \text{ Error} = \frac{V_{REAL} - V_{SIMULADO}}{V_{REAL}} * 100$$

Dónde:

V_{REAL} : Valor real de operación

$V_{SIMULADO}$: Valor obtenido en la simulación

En la validación del modelo fue necesario realizar análisis de destilación y cromatografías a los productos de la torre y tomar las condiciones de operación actuales para ajustar el modelo a la realidad de la planta. Las muestras tomadas son las correspondientes al 16/05/2018.

Las pruebas realizadas a las corrientes del proceso son rutinarias y se llevan a cabo en el laboratorio de la Refinería Camilo Cienfuegos, el cual está certificado para proveer

datos confiables. Los datos de las corrientes fueron obtenidos a través del sistema de reportes del laboratorio y los datos operacionales fueron obtenidos a través del software Exaquantum.

2.4 Análisis de la humedad

Comprobada la validación del modelo, se cuenta con las condiciones necesarias para realizar la evaluación del comportamiento de la torre estabilizadora T-201. Para analizar la capacidad de la torre de eliminar la humedad de la nafta hidrotratada estable se varió la humedad de entrada a la unidad de 100 a 1000 ppm (aproximadamente de 5 kg/h hasta 55 kg/h de agua en la entrada aproximadamente), manteniendo las temperaturas de operación de la torre de 125,5 °C en el tope y 230 °C en el fondo. Los resultados se analizan contra el contenido de agua en las salidas de la torre, verificando si la torre es capaz de despojar el agua de la materia prima y ofrecer una nafta hidrofinada estable que cumpla con los requerimientos del proceso.

2.4 Análisis de Sensibilidad

Se realiza un análisis de sensibilidad al modelo obtenido con el objetivo de comprobar el comportamiento lógico del mismo, para esto se varía la temperatura del tope de la T-201 desde 120 a 140 °C y el contenido de agua a la entrada de 100 a 1000 ppm. Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo 3.



CAPÍTULO III

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

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

3.1 Diagrama del modelo de simulación obtenido

El modelo del bloque de estabilización de HDT se obtuvo aplicando los pasos para la construcción del modelo en el epígrafe 2.2.1 desarrollado en el Capítulo 2. Se utilizaron en la elaboración del modelo parámetros operacionales reales de la planta. El diagrama de simulación obtenido se muestra en la siguiente figura:

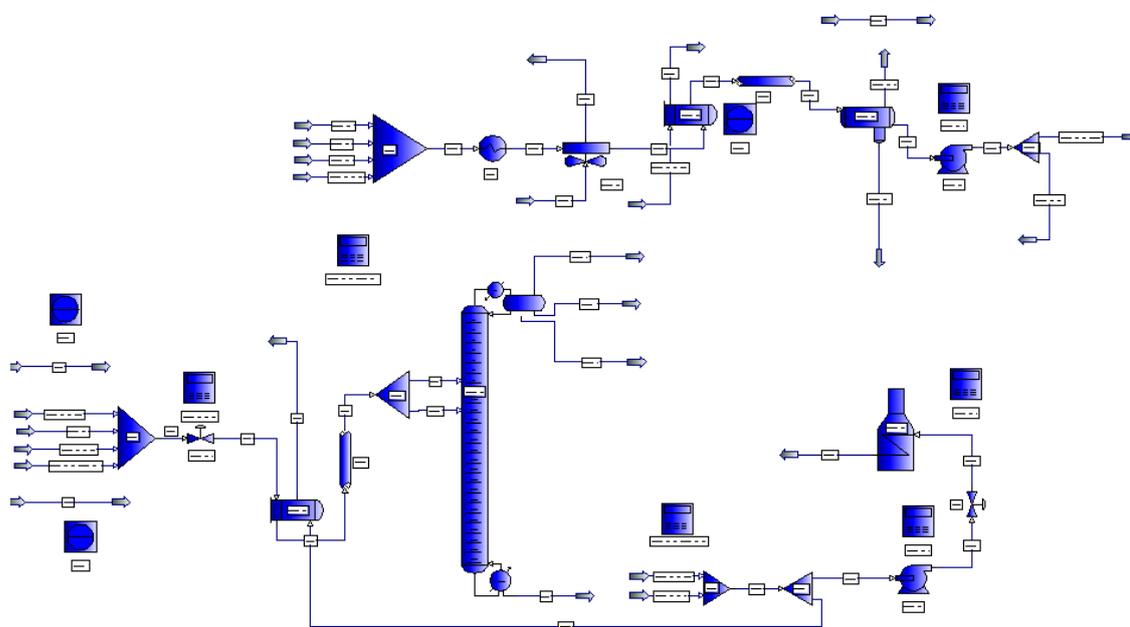


Figura 3.1 Diagrama de simulación obtenido del bloque de estabilización de hidrofinación (T-201).

3.2 Validación del modelo

La validación del modelo de la torre T-201 se realizó reproduciendo las condiciones de operación real de la planta tomando un margen de desviación del 10 % para los parámetros de operación obtenidos. Los resultados se encuentran tabulados a continuación, en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3.

La Tabla 3.3 nos muestra las desviaciones en la composición de la materia prima según la destilación ASTM D86, empleada junto con los datos de las composiciones de las restantes salidas del proceso en la conformación de la corriente de entrada al bloque de estabilización a través del intercambiador E-202.

Tabla 3.1 Destilación ASTMD-86

Parámetros	Unidad de medida	Proceso Real	Proceso Simulado	% Error
Nafta hydr. ASTM D-86 10 %	°C	92,90	90,87	2,23
Nafta hydr. ASTM D-86 50 %	°C	113,70	113,82	0,10
Nafta hydr. ASTM D-86 90 %	°C	152,90	153,1	0,13
Nafta hydr. ASTM D-86 100 %	°C	176,20	174,36	1,04

Las desviaciones entre la composición de la materia prima obtenida por el simulador y los resultados dados por el laboratorio se encuentran dentro del rango permitido, no sobrepasando el 5 % de error. Por lo cual se puede afirmar que la materia prima obtenida en el modelo de simulación satisface las condiciones reales del proceso.

La Tabla 3.2 nos muestra la comparación del perfil de temperaturas del proceso real de la torre T-201 obtenidos por el software Exaquantum de la empresa, con los valores obtenidos en el PRO/II.

Tabla 3.2 Perfil de Temperatura para las condiciones de operación

Variabes	Unidad de medida	Proceso real	Proceso simulado	% Error
Temperatura entrada T-201	°C	132,6	132,2	0,32
Temperatura del fondo T-201	°C	230,3	230,3	0,0
Temperatura del tope T-201	°C	125,5	125,5	0,0
Temperatura plato 5 T-201	°C	211	202,97	3,8
Temperatura Nafta Hidrotratada	°C	143,2	148,5	3,68
Temperatura salida A-201	°C	51,7	49,9	3,58
Temperatura salida F-202	°C	241,5	236,4	2,11

Como se aprecia el perfil de temperatura obtenido converge con desviaciones menores que el 5 %, por lo cual térmicamente queda demostrado que el modelo satisface los requerimientos reales.

En la Tabla 3.3 e muestran las comparaciones en relación a los flujos de procesos de entrada y salida de la sección de estabilización objeto de estudio de este trabajo.

Tabla 3.3 Flujos de productos para las condiciones reales de operación

Variables	Unidad de medida	Proceso real	Proceso simulado	% Error
Flujo de Nafta entrada E-202	m ³ /h	63,5	64,13	0,9
Reflujo del Fondo	m ³ /h	204,6	188,13	7,7
Flujo Nafta liviana D-202	m ³ /h	3,01	3,03	0,66
Flujo Nafta hidrofinada salida E-202	m ³ /h	70,3	71,35	1,49
Flujo gas D-202	Nm ³ /h	380,97	380,8	0,05

Los valores obtenidos en la simulación presentan desviaciones menores del 10 %, lo que demuestra que el modelo obtenido converge al estar dentro del porcentaje de error admitido. Se demuestra que el modelo puede ser utilizado para reproducir las condiciones reales de operación de la planta.

3.3 Resultados del Análisis de la Humedad.

Se realizó un análisis de la capacidad de la torre estabilizadora T-201 de despojar la humedad de la nafta hidrotratada estable que sale de la unidad, donde se varió el contenido de agua en la alimentación (nafta hidrotratada inestable) desde 100 ppm a 1000 ppm, manteniendo las condiciones actuales de operación de la planta de 125,5 °C de temperatura en el tope y de 230 °C de temperatura en el fondo de la T-201.

Los resultados obtenidos se incluyen en el Anexo, donde se puede comprobar que la torre estabilizadora T-201 es capaz de despojar toda el agua de la materia prima y cumplir con las especificaciones del Reglamento Tecnológico. La materia prima empleada actualmente presenta las características de ser un producto muy ligero, lo cual facilita la función de la torre de despojar las impurezas pero disminuye el rendimiento de nafta hidrotratada estable obtenida, ya que se obtiene un mayor contenido de productos por el tope.

3.4 Resultados del Análisis de Sensibilidad

Para analizar la sensibilidad del modelo se varió la cantidad de agua a la entrada al bloque de estabilización desde 100 ppm a 1000 ppm y se varió la temperatura del tope de la torre T-201 desde 120 °C hasta 140 °C. Se realizaron varias simulaciones cuyos

resultados se exponen en el Anexo XX. El análisis permitió corroborar si el modelo obtenido es sensible en el proceso y responde de una forma lógica.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama que representa el proceso real del tope de la torre T-201.

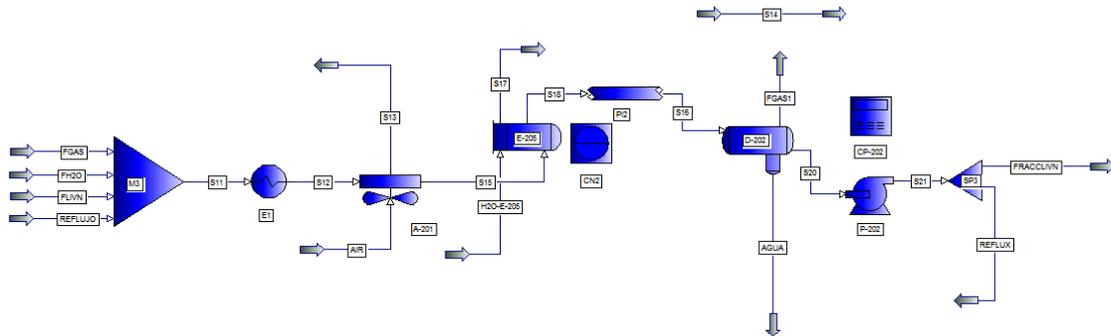


Figura 3.2 Diagrama del tope de la T-201 para las condiciones reales de operación

Se graficaron los resultados obtenidos para comprobar la variación del contenido de agua en el gas **de recicló** del tope contra la variación del contenido de agua en la entrada a la planta y la temperatura del tope. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestra el diagrama de superficie obtenido en MathLab para los resultados del análisis.

Los gráficos de superficie representados en la Figura 3.3 y la Figura 3.4 fueron ajustados en Matlab mediante modelo Poly 22, dóde se obtuvo como ecuación:

$$H_{out} = 14,49 - 0,2133T - 0,008812H_{in} + 0,0007865T^2 + (8,175 * 10^{-5})T * H_{in}$$

Dónde:

H_{out} : Flujo de agua de salida de la torre en kgmol/h

H_{in} : Contenido de agua de entrada a la torre en ppm

T : Temperatura del tope de la T-201 en °C

Para un $R^2 = 0,9524$ y un $R^2_{(ajustado)} = 0,9455$, donde $H_{out} = f(T; H_{in})$.

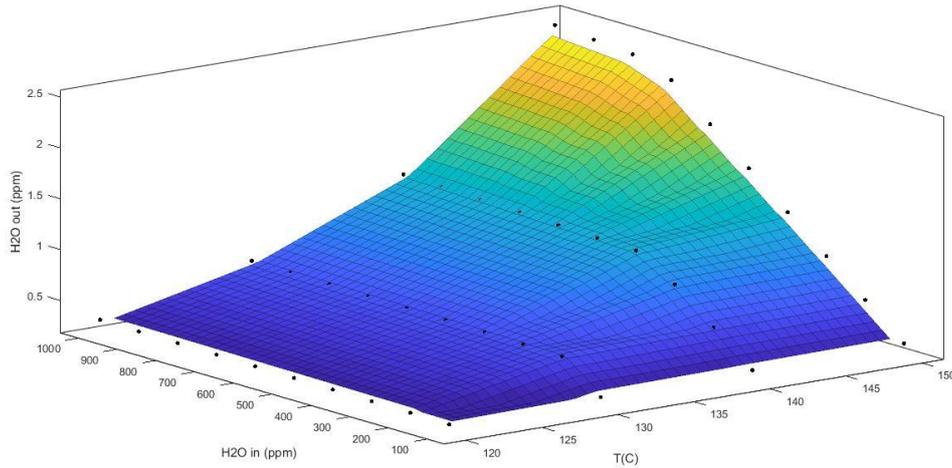


Figura 3.3 Diagrama de superficie de la variación de agua en el gas **de recicló** con la temperatura del tope.

Se observa en el gráfico obtenido que al aumentar la temperatura en el tope de la T-201 aumenta el contenido de agua en el gas **de recicló**, lo que demuestra el comportamiento lógico de la unidad.

En la Figura 3.4 se muestra el diagrama de superficie obtenido para el corte liviano para las mismas condiciones de humedad y de temperatura del tope.

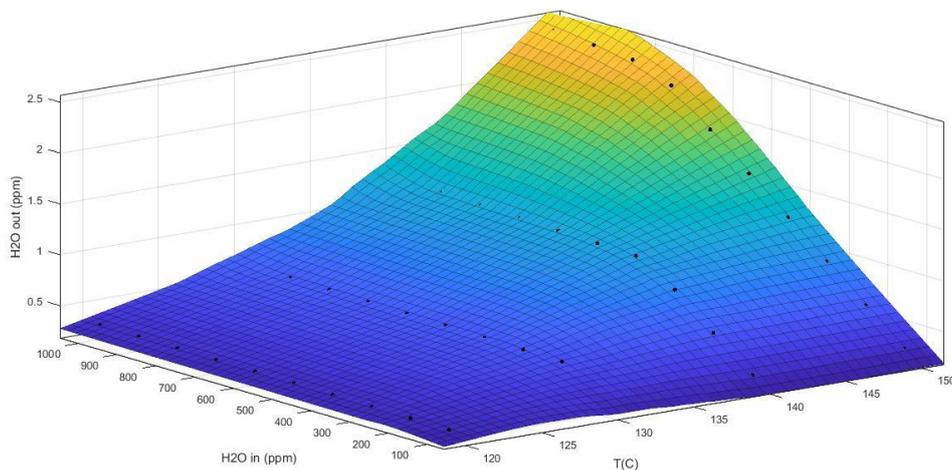


Figura 3.3 Diagrama de superficie de la variación de agua en el corte liviano con la temperatura del tope.

Se observa que al aumentar la temperatura y el contenido de agua a la entrada, aumenta el contenido de agua en el corte liviano que sale del tambor D-202.

En el gráfico de barras representado en la Figura 3.4 se observa la variación del contenido de agua en el agua sulfhídrica que sale del tambor D-202

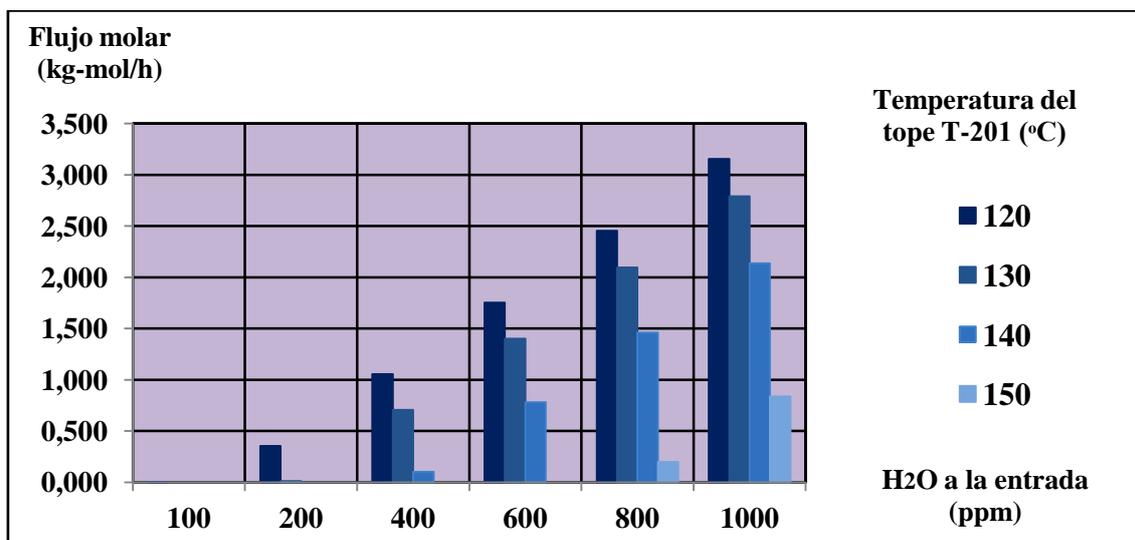


Figura 3.3 Variación del contenido de agua en el agua sulfhídrica a la salida del tambor D-202 con la temperatura del tope.

Lógicamente a una mayor temperatura, toda el agua se condensa y sale en el gas del tope de la unidad, por lo que a temperaturas elevadas como 140 °C o 150 °C en necesaria una mayor cantidad de agua a la entrada de la torre para obtener flujos considerables en el agua sulfhídrica que sale del tambor D-202

El análisis de sensibilidad corrobora que el modelo obtenido responde de forma lógica ante los cambios de humedad y de temperatura del tope de la torre.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La revisión bibliográfica permitió la evaluación n de la torre estabilizadora T-201.
2. El modelo de simulación obtenido de la torre T-201 de la sección de estabilización representa satisfactoriamente el comportamiento operacional de la unidad con desviaciones menores del 10 %.
3. Los análisis al comportamiento de la torre estabilizadora T-201 corroboraron que es capaz de cumplir con las especificaciones de humedad en la nafta hidrotratada estable.



RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Antos, G. J., & Abdullah, M. A. (2004). *Catalytic Naphtha Reforming* (Second ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Aspentech. (2015). *A process modeling environment for conceptual design and operations improvement of petroleum and oil gas processes*. Aspen HYSYS®.
- ASTM D1160-15. (2015). *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*. West Conshohocken: ASTM Internacional .
- ASTM D2892-01. (2001). *Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)*. ASTM Internacional. West Conshocken, PA: ASTM International.
- ASTM D6729-14. (2014). *Standard Test Method for Determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography*. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM D86-12. (2012). *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*. West Conshohocken: ASTM International.
- Axens. (2001). *Catalysts Handbook for Distillates Hydrotreatment*. IFP Group Technologies .
- Cepeda, A. (2000). Seminario Taller sobre el manejo de Jet A1. Quito, Ecuador.
- Chemstations, Inc. (2005). *CHEMCAD and CC - BATCH - User Guide an Tutorial*. Houston, Texas, USA.
- Cruz, S. (2005). *Diseño de un control difuso para la relación de alimentación de hidrógeno en un reactor para una planta piloto de hidrotratamiento*. Tesis presentada para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería eléctrica, Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, México, D.F.
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. S. (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining* (First ed.). Elsevier B. V.
- Feliu, G. (2006). *Modelización. Perspectivas de la simulación de proceso. Ingeniería Química*.
- Galindo, A. J. (2013). Estudio del proceso de desulfuración de petróleo y su aplicación en los crudos pesados. Monagás, Venezuela: Escuela de Ingeniería de Petróleo.
- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2006). *Petroleum Refining. Technology and Economics* (Fourth Edition ed.). New York: Reverté.
- Himmelblau, D. M. (1997). *Principios básicos y cálculo en Ingeniería Química*.

- Invensys Systems, Inc. (2010). *PRO/II 9.1 User Guide*. Lake Forest, Estados Unidos: Process Engineering Suite.
- Liu, L. (2015). *Molecular Characterisation and Modelling for Refining Processes*. A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy, University of Manchester, Faculty of Engineering and Physical Sciences.
- Lluch Urpí, J. (2008). *Tecnología y margen de refino de petróleo*. (ediciones@diaz santos.es, Ed.)
- Martínez, V. H., Alonso, P. A., López, J., & Rocha, J. A. (2000). *Simulación de procesos en Ingeniería Química*.
- McGraw-Hill . (2003). *Dictionary of Engineering* (Second ed.). McGraw-Hill Companies, Inc.
- Motesdeoca Espín, D. E. (2013). *Simulación de la Unidad de Reformado Catalítico de la Refinería Estatal Esmeraldas*. Tesis para la obtención de grado de Máster, Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Madrid.
- Parkash, S. (2003). *Refining Process Handbook*. Burlington: Elsevier.
- Pérez Galindo, J. A., & Payán Rodríguez, L. A. (2003). Coeficiente de transferencia de calor y caída de presión en un horno de ladrillo. *Ingeniería Mecánica. Tecnología y Desarrollo, I*, 48-57.
- Rafael Torres , R., & Castro Arellano , J. J. (2002). *Análisis y simulación de procesos de refinación de petróleo*. México: Publicaciones Tresguerras.
- Ruiz Ramos, J. O., Blanco Rosete, S. R., & Olivares Hernández, R. (2001). *Análisis de Opciones de Proceso y Dimensionamiento de una Unidad para Hidrotratamiento de Diesel en Corrientes Provenientes de Crudo Maya*. Tesis para la obtención del grado académico de Lic. Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Departamento de Ingeniería e Hidráulica.
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Fourth ed.). New York: Taylor & Francis Group, LLC.
- Torres Robles, R., & Castro Arellano, J. J. (2002). *Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo*. México: Dirección de Publicaciones Tresguerras.
- Treybal, R. (2004). *Operaciones de Transferencia de Masa* (Segunda ed.). Editorial McGrawHill.
- Vargas, F. (2001). *Optimización de una planta de hidrotratamiento de gasóleo ligero* . CAIP.



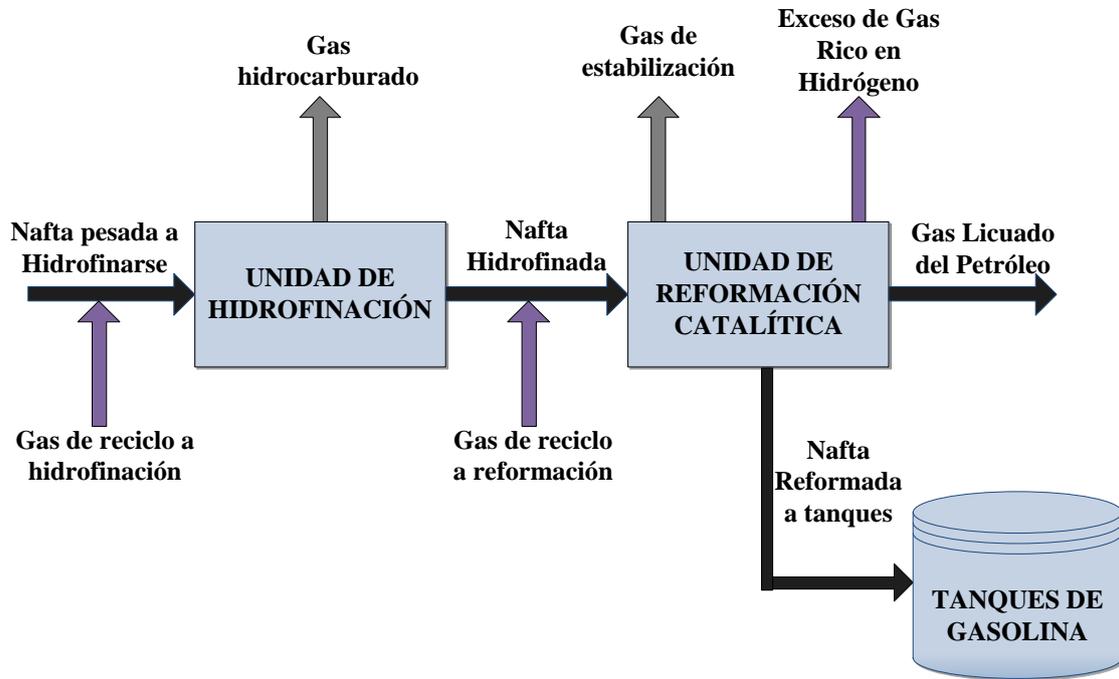
Wuithier, P. (1973). *El Petróleo Refino y Tratamiento Químico* (Instituto Francés del Petróleo ed.). Madrid: CEPSA, S.A.



ANEXOS

ANEXOS

Anexo I. Diagrama de la sección 200



Anexo II. Método de Tritación Coulométrica Karl Fisher



Designation: D 6304 – 07

An American National Standard

Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration¹

This standard is issued under the fixed designation D 6304; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope*

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

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

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

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

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D 1193 Specification for Reagent Water

D 1298 Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method

D 4052 Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.02.0B on Sampling, Sediment, Water.

Current edition approved July 15, 2007. Published August 2007. Originally approved in 1998. Last previous edition approved in 2004 as D 6304-04a¹.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

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

D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D 5854 Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products

E 203 Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration

3. Summary of Test Method

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

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

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

4. Significance and Use

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

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

5. Interferences

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

TABLE 1 Test Sample Size Based on Expected Water Content

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

titration. In petroleum products, the most common interferences are mercaptans and sulfides. At levels of less than 500 mg/kg as sulfur, the interference from these compounds is insignificant for water concentrations greater than 0.02 mass %. For more information on substances that interfere in the determination of water by the Karl Fischer titration method, see Test Method E 203. Some interferences, such as ketones, may be overcome if the appropriate reagents are used.

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

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

6. Apparatus

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

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

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

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

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

7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society³, where such specifications are available. Use other grades, provided the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type II of Specification D 1193.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. Sampling

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

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

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

D 6304 – 07

test method. Only representative samples obtained as specified in Practices D 4057 and D 4177 and handled and mixed in accordance with Practice D 5854 shall be used to obtain the laboratory sample.

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

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

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

9. Preparation of Apparatus

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

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

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

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

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

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

10. Calibration and Standardization

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

11. Procedure A (by Mass)

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

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

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

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

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

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

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

11.3.1 Persistently high and unstable background current.

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

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

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

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

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

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

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

12. Procedure B (by Volume)

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

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

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

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

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

D 6304 – 07

13. Procedure C (Water Evaporator Accessory)

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

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

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

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

14. Quality Control Checks

14.1 Confirm the performance of the instrument or the procedure each day it is in use by analyzing a QC sample that is representative of samples typically analyzed. Quality control frequency should be increased if a large number of samples are routinely analyzed. If the analysis is shown to be in statistical control, QC frequency may be reduced. Analysis of result(s) from these QC samples may be performed using control chart techniques⁴ or other statistical techniques. If the QC sample result determined causes the laboratory to be in an out-of-control situation, such as exceeding the laboratory's control limits, investigate and take corrective action to bring the test back into control before proceeding. An ample supply of QC sample material shall be available for the intended period of use and shall be homogeneous and stable under the anticipated storage conditions. Prior to monitoring the measurement process, the user of the method needs to determine the average value and control limits of the QC sample. The QC sample precision shall be checked against the ASTM method precision to ensure data quality.

15. Calculation

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

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

where:

W_1 = mass of water titrated, mg or μg (as appropriate),

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

V_1 = volume of water titrated, μL , and

V_2 = volume of sample used, mL.

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

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

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

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

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

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

where:

t = test temperature.

15.3.1 Density may be measured using approved test methods such as Test Method D 1298 and Test Method D 4052. If the density is measured in units of g/mL and the density of water at test temperature is assumed to be 1 g/mL, Eq 5 and Eq 6 simplify to:

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

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

16. Report

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

16.2 Report the water concentration as obtained by Test Method D 6304, Procedure A, Procedure B, or Procedure C.

17. Precision and Bias⁵

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

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

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

⁴ ASTM MNL7, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis*, 6th Edition, Section 3: Control Charts for Individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

⁵ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR: D02-1436.

D 6304 – 07

	Volumetric Injection	Mass Injection
Repeatability	0.08852 $x^{0.7}$ volume %	0.03813 $x^{0.6}$ mass %
Reproducibility	0.5248 $x^{0.7}$ volume %	0.4243 $x^{0.6}$ mass %

18. Keywords

18.1 coulometric titration; Karl Fischer titration; water

 where x is the mean of duplicate measurements.

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

APPENDIX
(Nonmandatory Information)
X1. HELPFUL HINTS FOR COULOMETRIC KARL FISCHER WATER ANALYSIS

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

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

X1.1.2 At low water concentrations (<0.02 mass %), the interference by mercaptan and sulfide (>500 mg/kg as sulfur) may be significant (see Test Method E 203).

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

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

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

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

X1.1.7 Although standardization is not necessary in coulometric titrations, reagent performance deteriorates with use and must be regularly monitored by accurately injecting 10 000 µg

or 10 µL of pure water. Suggested intervals are initially with fresh reagent, and then after every ten determinations.

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

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

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

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

X1.1.11.1 Persistently high and unstable background current.

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

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

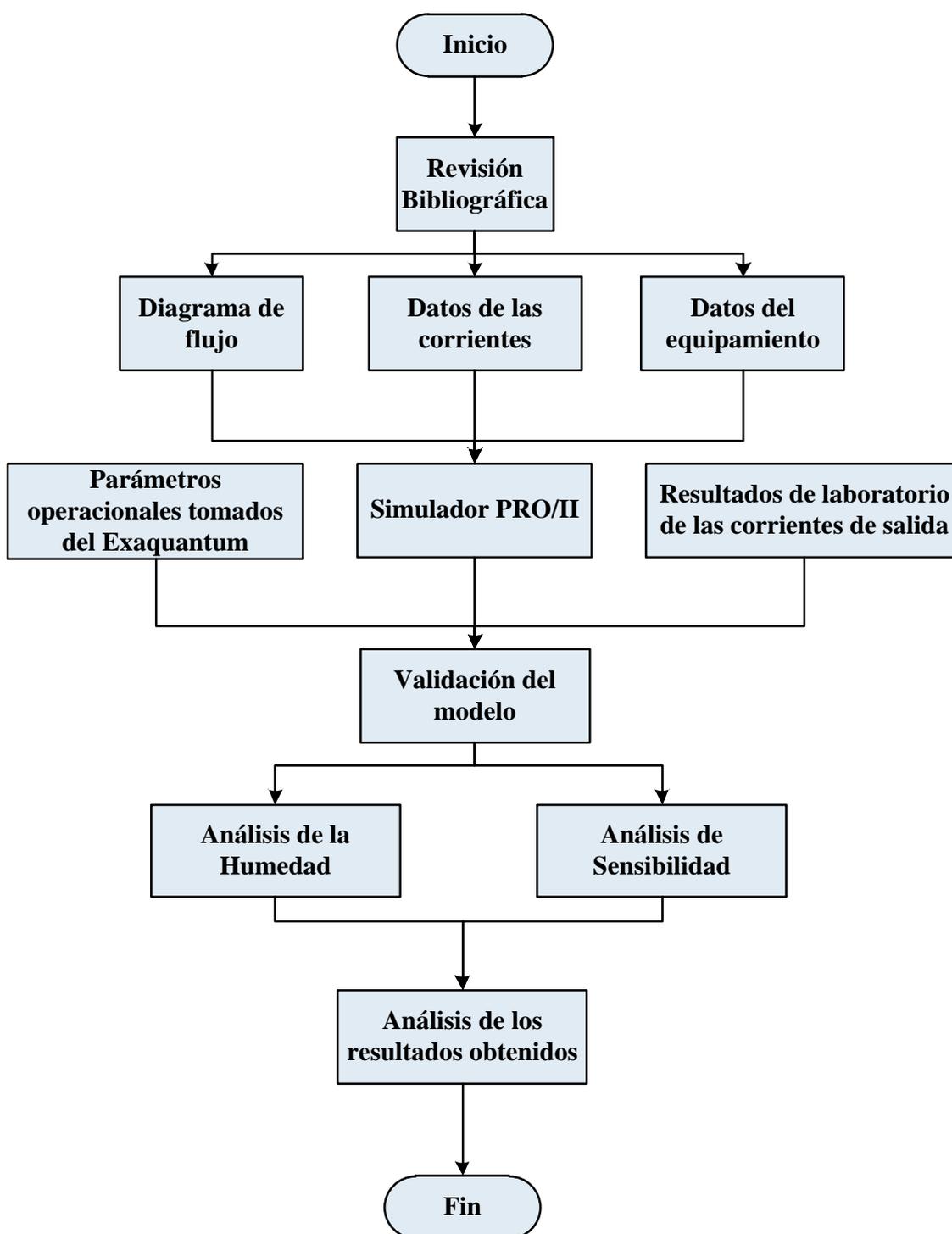
X1.1.11.4 The solutions in the titration vessel are over one week old.

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

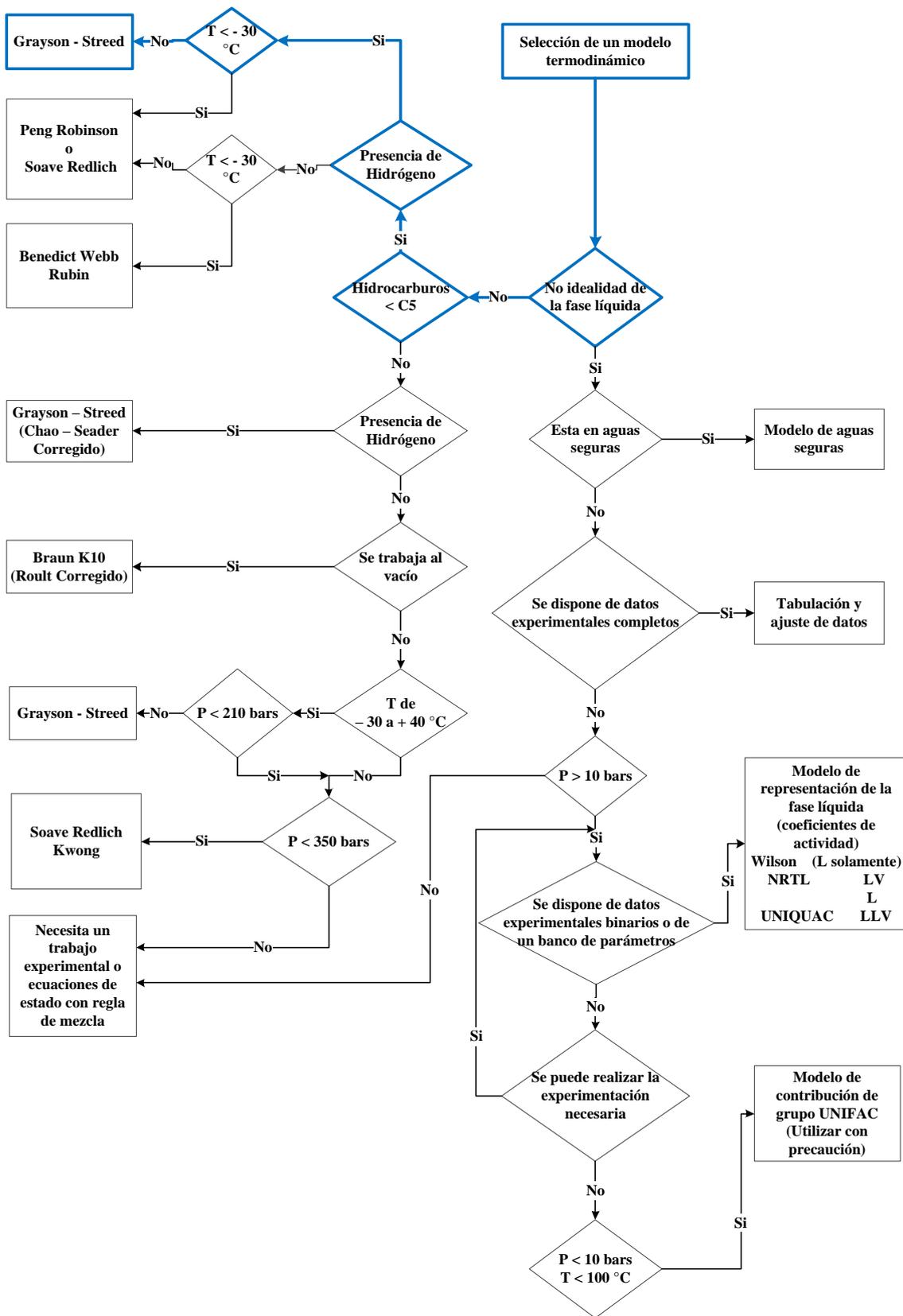
X1.1.11.6 The results of a 10 µL injection of water is outside $10\,000 \pm 200$ µg.

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

Anexo III Metodología para la evaluación de la torre T-201



Anexo IV Árbol de decisión de Carlson. 1988 ENSPM - Formation Industrie



Anexo V Composición de la materia prima por PIANO ASTM 6729

Componente	Concentración Molar (%)
Parafinas	30,21
Iso-Parafinas	32,43
Aromático	10,27
Naftenos	27,09
Olefinas	0,00

Anexo VI Curva de la Bomba P-202/R

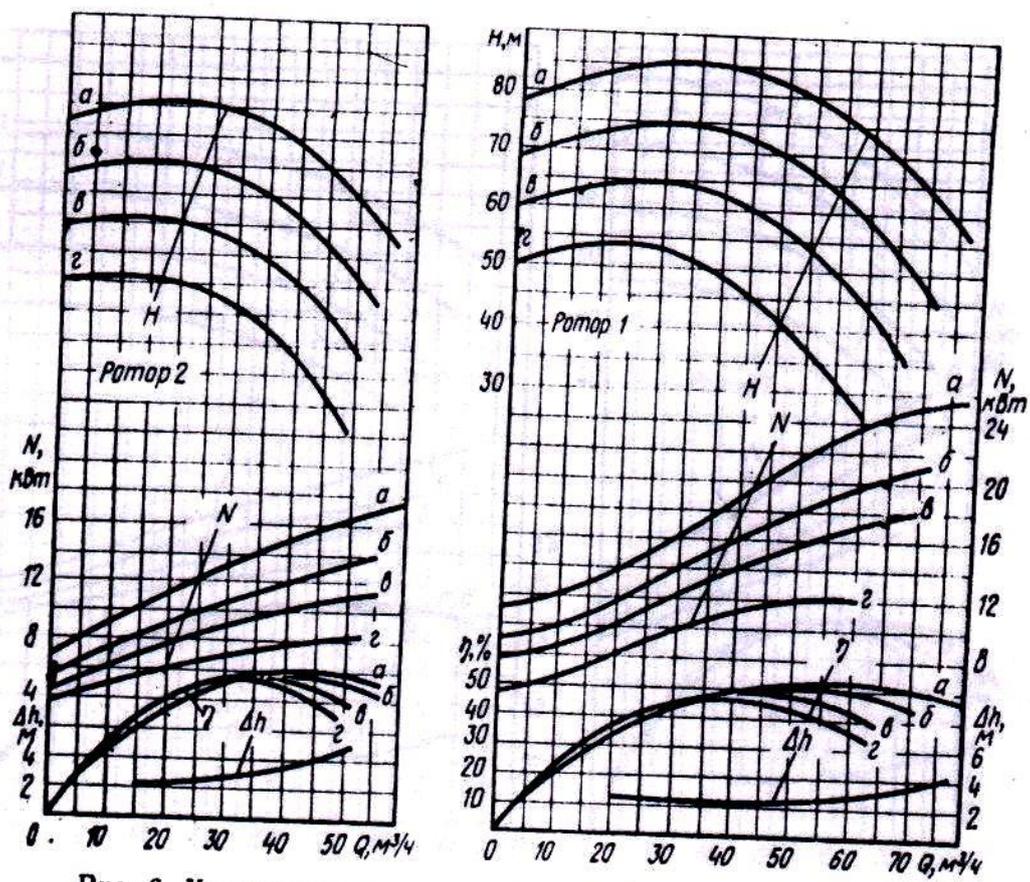
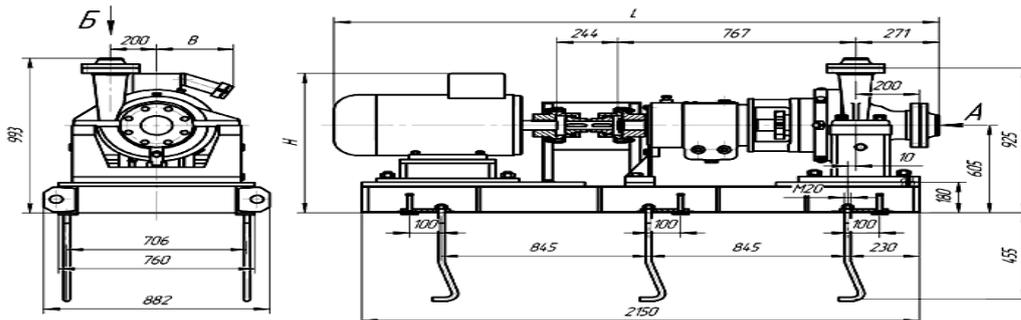
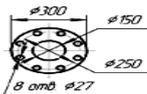


Рис. 6. Характеристика насоса НК65/35-70; $n = 2950$ об/мин

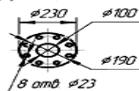
Анексо VII Curva de la Bomba P-203/R



А
Фланец всасывающего патрубка
(контрфланец не показан)



Б
Фланец нагнетательного патрубка
(контрфланец не показан)



Электродвигатель *		Масса, кг	L, мм	H, мм	B, мм	Масса агрегата, кг
Тип	Мощность, кВт					
АИММ280М2	132,0	870	2422	940	510	1660
2В 280S2	110,0	875	2392	1000	545	1725
2В 250М2	90,0	690	2372	985	500	1540
2В 250S2	75,0	635	2322	985	500	1485
ВА 225М2	55,0	385	2122	990	305	1235
ВА 200L2	45,0	315	2087	965	305	1165
ВА 200М2	37,0	295	2047	965	305	1145
ВА 180М2	30,0	221	2012	950	305	1065
ВА 180S2	22,0	198	1972	950	305	1045
ВА 160М2	18,5	180	2022	935	260	1025

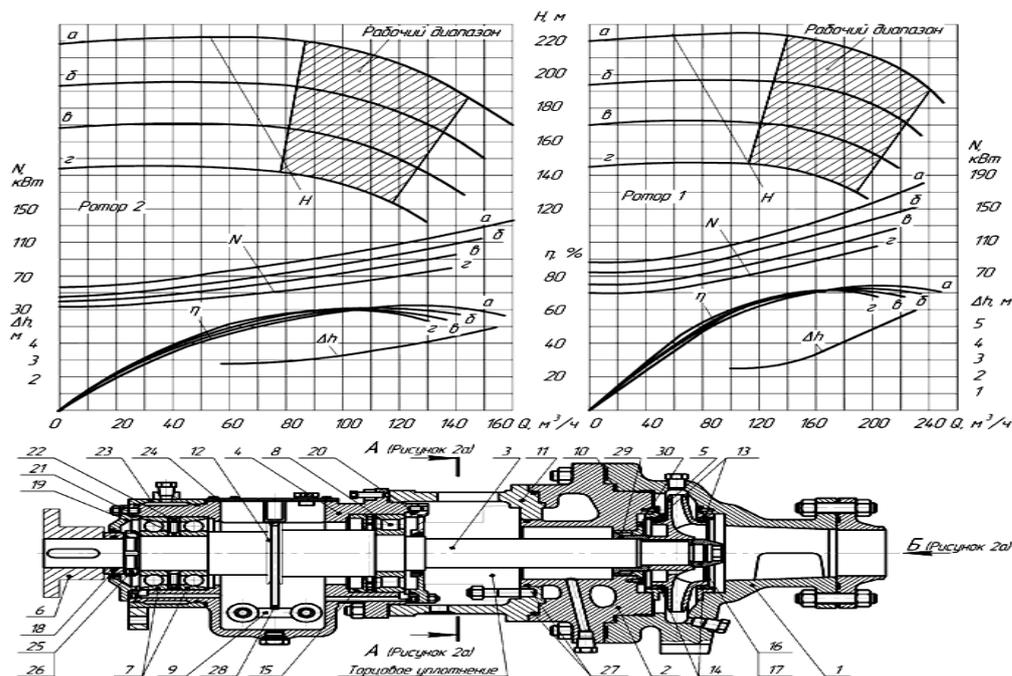
Примечания:

1. Масса насоса на фундаментной раме без электродвигателя - 850 кг;
2. *Возможна комплектация электродвигателями других типов.

Рисунок 1 - Габаритные, присоединительные размеры и масса насосов НК 200/120Г

Характеристика (справочная) насоса НК 200/210

$\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ $n = 2950 \text{ об/мин}$



1-корпус насоса; 2-крышка насоса; 3-вал; 4-корпус подшипников; 5-колесо рабочее; 6-муфта; 7-подшипники радиально-упорные; 8-подшипник радиальный; 9-холодильник; 10-прокладка спирально-навитая; 11-проставок; 12-кольцо; 13-кольца уплотняющие корпуса и крышки; 14-кольца уплотняющие колеса; 15-штулка; 16-гайка; 17-шайба; 18-штулка распорная; 19, 20-крышки корпуса подшипников; 21, 22-шайбы комплектующие; 23-рубашка; 24-крышка; 25-гайка; 26-шайба; 27-кольца уплотнительные; 28-кольцо маслоразрывляющее; 29-гильза; 30-грундбукса.

Рисунок 2 - Разрез насосов со спиральным корпусом и горизонтальным всасывающим патрубком (НК 16/70Г, НК 16/125Г, НК 32/80Г, НК 63/80Г, НК 63/35-70Г, НК 32/125Г, НК 63/125Г, НК 63/35-125Г, НК 120/80Г, НК 120/125Г, НК 210/80Г, НК 200/120-70Г, НК 200/120-120Г, НК 200/120Г)

Análisis de laboratorio

Fecha	Humedad de entrada	Humedad de salida
20/02/2018 02:44 PM	128.84	128.4
21/02/2018 08:00 AM	135.28	120.61
22/02/2018 08:00 AM	137.64	76.3
23/02/2018 08:00 AM	97.63	76.4
26/02/2018 08:00 AM	134.4	87.38
27/02/2018 08:00 AM	131.58	51.09
11/04/2018 08:00 AM	113.57	34.21
12/04/2018 08:00 AM	115.73	45.28
13/04/2018 08:00 AM	128.35	38.75
14/04/2018 08:56 AM	131.08	39.8
16/04/2018 08:00 AM	135.85	27.88
17/04/2018 08:00 AM	133.1	45.12
18/04/2018 08:00 AM	128.66	45.81
19/04/2018 08:00 AM	130.28	51.76
20/04/2018 08:00 AM	133.43	47.33
23/04/2018 08:00 AM	141.07	56.43
24/04/2018 08:00 AM	151.81	42.91
25/04/2018 08:00 AM	126.2	48.99
26/04/2018 08:00 AM	104.95	45.52
27/04/2018 08:00 AM	139.49	48.73
30/04/2018 08:00 AM	146.09	50.51
01/05/2018 08:00 AM	141.16	47.43
02/05/2018 08:00 AM	126.06	47.06
03/05/2018 08:00 AM	173.9	54.22
04/05/2018 08:00 AM	194.3	50.11
07/05/2018 08:00 AM	119.3	43.56
08/05/2018 08:00 AM	200.39	56.7
09/05/2018 08:00 AM	219.86	219.86
10/05/2018 08:00 AM	220.6	90.46
11/05/2018 08:00 AM	149.63	63.32
14/05/2018 08:00 AM	151.07	88.54
15/05/2018 08:00 AM	133.83	88.47
16/05/2018 08:00 AM	127.67	88.52
17/05/2018 08:00 AM	131.59	54.85
18/05/2018 08:00 AM	129.33	56.33
21/05/2018 08:00 AM	135.93	96.06

