



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

**FACULTAD DE QUIMICA**

Selección tecnológica óptima para la  
reducción del contenido de azufre en las  
gasolinas catalíticas usando el Análisis  
Jerárquico Multicriterio.

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN INGENIERIA**  
MAESTRIA EN ING. Y ADM. DE PROYECTOS

**P R E S E N T A**

**I.Q.P. GRACIELA MONGE CAZARES**

**TUTOR:**  
**DR. JULIO ROMERO LANDGRAVE (RIP)**  
**M EN I. BARUCH LOPEZ GARCIA**

**2006**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE:	<u>DR. CARLOS ESCOBAR TOLEDO</u>
SECRETARIO:	<u>M. EN C. LETICIA LOZANO RÍOS</u>
VOCAL:	<u>M. EN C. ERNESTO RÍOS MONTERO</u>
1ER SUPLENTE:	<u>M. ENC. MANUEL LOPEZ RAMOS</u>
2 DO SUPLENTE:	<u>DR. ROBERTO DEL RÍO SOTO</u>

LUGAR DONDE SE REALIZO LA TESIS:

- TORRE DE PEMEX.
- REFINERIA TULA HIDALGO.

TUTOR DE TESIS

---

M EN I BARUCH LOPEZ GARCIA

## **AGRADECIMIENTOS.**

**“ALABAD A JEHOVÁ, NACIONES TODAS; PUEBLOS TODOS ALABADLE.  
PORQUE HA ENGRANDECIDO SOBRE NOSOTROS SU MISERICORDIA, Y LA  
FIDELIDAD DE JEHOVÁ ES PARA SIEMPRE. ALELUYA”.**

**“EL REY SE ALEGRA EN TU PODER , OH JEHOVÁ; Y EN TU SALVACION, ;COMO  
SE GOZA!.  
LE HAS CONCEDIDO EL DESEO DE SU CORAZÓN , Y NO LE NEGASTE LA  
PETICIÓN DE SUS LABIOS.  
PORQUE LE HAS SALIDO AL ENCUENTRO CON BENDICIONES DE BIEN, CORONA  
DE ORO FINO LE HAS PUESTO SOBRE SU CABEZA.....”**

**A MIS PADRES.**

DELFINO MONGE E.  
SOFIA CAZARES C.

**A MI HERMANA**

TULIA MONGE C.

**AGRADEZCO A DIOS EL HABERME DADO UNA FAMILIA COMO USTEDES.**

**ES DIFÍCIL ESCRIBIRLES, LO MAS QUERIDO PARA MI; QUE IRRESPONSABLEMENTE HABIA OLVIDADO.**

**SOLO PUEDO DECIR QUE ¡HE CUMPLIDO UNA DE LAS METAS!**

**DIFÍCIL, PERO NO IMPOSIBLE, PIDO A DIOS DARME LA OPORTUNIDAD PARA CUMPLIR LAS QUE YO PIENSO PARA CON USTEDES Y CONMIGO MISMA.**

**GRACIAS POR HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE DARME LAS FACILIDADES PARA TENER ESTA MAESTRIA, ¡ESTOY SIN PALABRAS, MAS USTEDES SABEN QUE SIENTO EN ESTOS MOMENTOS, GRACIAS POR APOYARME.....¡PERDON POR SUS LÁGRIMAS**

**AL M. EN C. ERNESTO RIOS MONTERO.**

A una persona que le tengo aprecio y un gran respeto, que me apoyó desde el inicio de la elaboración de esta tesis con sus conocimientos y dándome las facilidades para su desarrollo.

A el personal de PEMEX que con sus conocimientos, información y material se desarrollo el presente trabajo.

**A MI TUTOR. †**

**AL DR. JULIO ROMERO LANDGRAVE.**

Por haber sido el que me dirigió esta tesis hasta casi su culminación, sus enseñanzas y orientación me han ayudado a cumplir con esta meta que con gran urgencia y sin saber la razón, me apuraste a concluirla.....¡Descanse en Paz!

A **BARUCH LOPEZ** por apoyarme como tutor después de la muerte del Dr. Julio Romero Landgrave.

**JUAN CARLOS**, gracias por apoyarme en el desarrollo de esta tesis, tengo la esperanza de que lo sigas haciendo.....



---

## INDICE

FIGURAS.....	(IV)
TABLAS.....	(V)

OBJETIVO.....	(VIII)
ALCANCE.....	(IX)
HIPÓTESIS.....	(IXI)

INTRODUCCIÓN.....	( 1 )
RESUMEN.....	( 3 )

### CAPITULO 1 LAS GASOLINAS EN MÉXICO.

1.1 Evolución de las especificación gubernamentales de influencia en la calidad de las gasolinas.....	( 4 )
1.2 Análisis de la situación actual de las gasolinas en México .....	( 7 )
1.3 Reconfiguración de las refinerías en PEMEX.....	( 11 )
1.4 Identificación de fuentes generadoras de gasolinas con alto contenido de azufre.....	( 13 )
1.5 Principales compuestos provenientes de diferentes procesos en una refinería.....	( 14 )
1.6 Punto de ebullición de gasolinas.....	( 18 )
1.7 Gasolinas.....	( 19 )
1.8 Formación de gasolinas.....	( 20 )
1.9 Propiedades y especificaciones de las gasolinas.....	( 21 )
1.9.1 Numero de octano.....	( 22 )
1.9.2 Intervalo de ebullición.....	( 24 )
1.9.3 Presión de Vapor.....	( 25 )
1.10 Requerimientos de remoción de azufre en las gasolinas.....	( 26 )

### CAPITULO 2 ESTRATEGIAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LA GASOLINA.

2.1 Rutas de Procesamiento .....	( 28 )
2.1.1 Selección de Crudo.....	( 29 )
2.1.2 Fraccionamiento.....	( 29 )
2.1.3 Postratamiento de los Productos.....	( 30 )
2.1.4 Pretratamiento de Materia Prima a FCC.....	( 31 )
2.1.4.1 Impacto del pretratamiento de la alimentación sobre FCC.....	( 31 )



---

2.1.4.2	Tipo de Pretratamiento .....	( 32 )
2.2	Fundamentos para la selección tecnológica.....	( 33 )
2.2.1	Evaluación de los aspectos técnicos del proceso.....	( 34 )
2.2.2	Evaluación de aspectos técnicos-complementarios.....	( 35 )
2.2.3	Evaluación Económica-Financiera.....	( 36 )
2.2.4	Evaluación de aspectos plausibles.....	( 38 )
2.2.5	Evaluación de los aspectos estratégicos-tácticos.....	( 39 )
2.2.6	Evaluación de los aspectos normativos.....	( 40 )
2.3	Método Jerárquico Multicriterio.....	( 40 )
2.3.1	Elementos básicos del AHP.....	( 40 )

### **CAPITULO 3 TECNOLOGÍAS DE PRETRATAMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE GASOLINAS FCC.**

3.1	Tecnologías disponibles para HDT (Hidrotratamiento) en carga a FCC.....	( 43 )
3.1.1	Reacciones de Proceso de hidrodesulfurización.....	( 43 )
3.2	Proceso H-OIL .....	( 50 )
3.3	Proceso LC- FINING.....	( 52 )
3.4	Proceso HYVAHL F .....	( 53 )
3.5	Proceso CHEVRON RDS/VRDS.....	( 56 )
3.6	Proceso CHEVRON RESIDFINING.....	( 57 )
3.7	Selección Tecnológica.....	( 58 )

### **CAPITULO 4 APLICACIÓN DE METODOS PARA LA SELECCIÓN TECNOLÓGICA DE PRETRATAMIENTO A FCC**

4.1	Aplicación del método AHP para el pretratamiento a FCC.....	( 58 )
4.2	Inclusión de la planta en la refinería.....	( 61 )
4.2.1	Balance de Materia Inicial.....	( 61 )
4.2.2	Bases Técnicas de estudio.....	( 62 )
4.2.2.1	Crudo.....	( 62 )
4.2.3	Consumo de Servicios Auxiliares.....	( 63 )
4.2.4	Bases Económicas.....	( 63 )
4.2.4.1	Escenario de precios y productos, materias primas y costos de servicios auxiliares y catalizadores.....	( 63 )
4.2.5	Horizonte de Planeación.....	( 65 )
4.8.4	Parámetros de Rentabilidad.....	( 65 )
4.8.5	Balance de Materia y estimación de los requerimientos de servicios y catalizadores.....	( 65 )
4.3	Evaluación económica global de la Refinería.....	( 69 )



## **CAPITULO 5 TECNOLOGIAS DE POSTRATAMIENTO PARA LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS DE LA FCC.**

5.1	Elección de un postratamiento después de la FCC.....	( 75 )
5.2	Alternativas de minimización de azufre proveniente de gasolinas catalíticas.....	( 76 )
5.3	Proceso de HDT como alternativa para la reducción de gasolinas.....	( 77 )
5.4	Hidrotratamiento de la destilación catalítica .....	( 77 )
5.5	Hidroprocesamiento de lecho fijo, baja presión.....	( 80 )
5.6	Hidrotratamiento de nafta.....	( 82 )
5.6.1	Descripción del hidrotratamiento de nafta.....	( 83 )
5.7	Proceso SCANFINING (Hidrofinación selectiva de la nafta catalítica).....	( 84 )
5.8	Proceso OCTGAIN.....	( 85 )
5.8.1	Descripción del proceso.....	( 86 )
5.9	Tecnología S ZORB SRT.....	( 87 )
5.9.1	Descripción del proceso.....	( 88 )
5.10	Proceso UOP ISAL.....	( 91 )
5.10.1	Descripción del proceso.....	( 92 )
5.11	Tecnología PRIME G+.....	( 93 )
5.12	Proceso SULFURO X .....	( 95 )
5.12.1	Descripción del Proceso.....	( 96 )

## **CAPITLUO 6 APLICACIÓN DE METODOS PARA LA SELECCIÓN TECNOLÓGICA**

6.1	Aplicación de AHP para la selección de alternativas.....	( 98 )
6.2	Método AHP.....	( 99 )
6.2.1	Criterio de Selección de alternativas.....	( 101 )
6.2.2	Aplicación del método de análisis jerárquico multicriterio .....	( 105 )
6.3	Esquema de reducción del azufre en las gasolinas.....	( 111 )
6.4	Bases Económicas.....	( 111 )
6.4.1	Horizonte de planeación y parámetros de rentabilidad.....	( 111 )
6.5	Estimación de requerimientos de materia prima, servicios auxiliares y catalizadores.....	( 113 )
6.6	Costos de planta y Flujo de efectivo.....	( 117 )
6.7	Impacto de la calidad de la gasolina final en cuanto a su contenido de azufre.....	( 123 )
6.8	Contenido de azufre.....	( 125 )



**CONCLUSIONES**.....( 126 )

**ANEXOS**.....( 129 )

**BIBLIOGRAFÍA**.....( 140 )



## INDICE DE FIGURAS

FIG. 1.1	Esquema de refinación típico de PEMEX.....	( 9 )
FIG. 1.2	Evolución de la Reconfiguración de PEMEX.....	( 12 )
FIG. 1.3	Producción en el Estado del Sector Refinación.....	( 13 )
FIG. 2.1	Distribución de compuestos por rango de ebullición.....	( 30 )
FIG. 2.2	Esquema de evaluación.....	( 42 )
FIG. 3.1	Proceso H OIL.....	( 47 )
FIG. 3.2	Proceso LC-FINING.....	( 48 )
FIG. 3.3	Proceso HYVHAL.....	( 50 )
FIG. 3.4	Proceso CHEVRON RDS/VRDS.....	( 52 )
FIG. 3.5	Proceso CHEVRON RESIDFINING.....	( 53 )
FIG. 4.1	Árbol de Decisión para el Pretratamiento a la FCC.....	( 58 )
FIG. 4.2	Calificaciones Terminales del Análisis Jerárquico Multicriterio.....	( 59 )
FIG. 4.3	Resultado del Método AHP para el Pretratamiento a FCC.....	( 60 )
FIG. 5.1	Esquema simplificado del Hidrotratamiento Catalítico.....	( 78 )
FIG. 5.2	Planta de Proceso GOFINING.....	( 81 )
FIG. 5.3	Hidrotratamiento de Nafta.....	( 83 )
FIG. 5.4	Proceso SACANFINIFNG.....	( 85 )
FIG. 5.5	Proceso Octgain.....	( 86 )
FIG. 5.6	Esquema de Reacción Proceso.....	( 88 )
FIG. 5.7	Proceso S ZORB SRT.....	( 89 )
FIG. 5.8	Proceso UOP ISAL.....	( 92 )
FIG. 5.9	Gráfica comportamiento PRIME G+ .....	( 95 )
FIG. 5.10	Proceso SULFURO X.....	( 96 )
FIG. 6.1	Procedimiento para realizar la Jerarquización Analítica.....	( 100 )
FIG. 6.2	Árbol de Decisión del Modelo Jerárquico.....	( 106 )
FIG. 6.3	Asignación de pesos mediante el programa Decisión Plus.....	( 107 )
FIG. 6.4	Modelo jerárquico (parte I).....	( 108 )
FIG. 6.5	Modelo jerárquico (parte II).....	( 109 )
FIG. 6.6	Resultados del Modelo Jerárquico.....	( 110 )
FIG. 6.7	Esquema de Reducción de Azufre de las Gasolinas.....	( 111 )

**INDICE DE TABLAS.**

TABLA 1.1 Estándares para las gasolinas .....	( 5 )
TABLA 1.2 Componentes en el pool de gasolinas.....	( 14 )
TABLA 1.3 Producción de gasolina proveniente de diferentes procesos en diversas partes del mundo.....	(14 )
TABLA 1.4 compuestos que influyen en las plantas de tratamiento de residuos pesados.....	( 15 )
TABLA 1.5 Composición de gasolinas en pool.....	( 15 )
TABLA 1.6 Comparación de la gasolina PEMEX PREMIUM con estándares nacionales.....	( 16 )
TABLA 1.7 Comparación de la GASOLINA MAGNA con estándares nacionales....	( 17 )
TABLA 1.8 Compuestos de azufre en la destilación de las gasolinas.....	( 18 )
TABLA 1.9 Contenido de olefinas por rangos de ebullición.....	( 19 )
TABLA 1.10 Efectos de las propiedades en las gasolinas.....	( 21 )
TABLA 1.11 Gasolinas.....	( 22 )
TABLA 1.12 Efectos del Octanaje.....	( 23 )
TABLA 1.13 Rango de destilación de la gasolina a temperatura ambiente.....	( 24 )
TABLA 1.14 Limites de volatilidad de la gasolina a temperatura ambiente.....	( 24 )
TABLA 1.15 Presión de Vapor REID.....	( 25 )
TABLA 1.16 Influencia del azufre con el TEP en las gasolinas.....	( 25 )
TABLA 1.17 Gasolina PEMEX PREMIUM.....	( 26 )
TABLA 1.18 Gasolina PEMEX MAGNA.....	( 27 )
TABLA 2.1 Disminución del azufre mediante Hidrógeno.....	( 32 )
TABLA 2.2 La escala fundamental.....	( 41 )
TABLA 3.0 Reacciones básicas de Hidrodesulfurización.....	( 44 )
TABLA 3.1 Condiciones de Operación Proceso H-OIL.....	( 47 )
TABLA 3.2 Conversión moderada Proceso H-OIL.....	( 48 )
TABLA 3.3 Conversión alta del Proceso H-OIL.....	( 48 )
TABLA 3.4 Rendimientos y Propiedades de los productos, LC-Fining.....	( 49 )
TABLA 3.5 Consumo de Servicios Auxiliares, proceso LC-Fining.....	( 49 )
TABLA 3.6 Rendimientos y Propiedades de los productos, HYVAL.....	( 50 )
TABLA 3.7 Consumo de Servicios Auxiliares proceso HYVAL.....	( 51 )
TABLA 3.8 Rendimientos y Propiedades de los productos, RESIDFINING.....	( 54 )
TABLA 3.9 Consumo de Servicios Auxiliares.....	( 54 )
TABLA 3.10 Comparación de Tecnologías.....	( 57 )
TABLA 4.1 Plantas Existentes en la Refinería.....	( 61 )
TABLA 4.2 Carga a Caso Base.....	( 62 )
TABLA 4.3 Carga a Caso Modificado.....	( 62 )
TABLA 4.4 Consumo de Servicios Auxiliares (Caso base).....	( 63 )
TABLA 4.5 Precios y Productos.....	( 64 )
TABLA 4.6 Costos de Servicios Auxiliares.....	( 64 )
TABLA 4.7 Costo de Catalizadores por Planta.....	( 64 )
TABLA 4.8 Productos Principales.....	( 65 )
TABLA 4.9 Balance de hidrógeno (Caso Base).....	( 66 )
TABLA 4.10 Balance de Hidrógeno (Caso Modificado).....	( 66 )
TABLA 4.11 Capacidad de las Plantas y porcentaje de uso de la Capacidad Instalada (Caso Base).....	( 67 )



---

TABLA 4.12	Capacidad de las Plantas y porcentaje de uso de la Capacidad Instalada (Caso Modificado).....	( 67 )
TABLA 4.13	Costo de Catalizadores por Planta (Caso Modificado).....	( 68 )
TABLA 4.14	Consumo de Servicios Auxiliares (Caso Modificado).....	( 68 )
TABLA 4.15	Cálculo de la Mano de Obra.....	( 70 )
TABLA 4.16	Análisis Económico Anual (egresos). Caso Base.....	( 70 )
TABLA 4.17	Análisis Económico Anual (ingresos). Caso Base.....	( 71 )
TABLA 4.18	Flujo de Efectivo .....	( 71 )
TABLA 4.19	Análisis Económico Anual (egresos). Caso Modificado.....	( 72 )
TABLA 4.20	Análisis Económico Anual (ingresos). Caso Modificado.....	( 72 )
TABLA 4.21	Flujo de Efectivo.....	( 73 )
TABLA 4.22	Costo de inversión por Plantas (MMDLS).....	( 73 )
TABLA 4.23	TIR Incremental.....	( 74 )
TABLA 5.1	Tipo de HDT por Tecnología.....	( 75 )
TABLA 5.2	Condiciones de Operación típicas de una unidad de HDT.....	( 79 )
TABLA 5.3	condiciones de Operación del proceso S ZORB SRT.....	( 89 )
TABLA 5.4	Resultado de una corriente que procesa Nafta FCC con bajo/alto P.Eb.....	( 90 )
TABLA 5.5	Costos de Proceso.....	( 90 )
TABLA 5.6	Costos .....	( 90 )
TABLA 5.7	Proceso UOP ISAL.....	( 93 )
TABLA 5.8	Características del Proceso PRIME G+.....	( 94 )
TABLA 5.9	Características del Proceso SULFURO-X.....	( 97 )
TABLA 5.10	Servicios Auxiliares para SULFURO-X.....	( 97 )
TABLA 6.1	Costos de Materia Prima DLS/AÑO.....	( 115 )
TABLA 6.2	Tabla de Servicios Auxiliares.....	( 116 )
TABLA 6.3	Mano de Obra.....	( 116 )
TABLA 6.4	Costo de Servicios Auxiliares.....	( 117 )
TABLA 6.5	Egresos Totales (DLS/AÑO).....	( 119 )
TABLA 6.6	Ingresos Totales (DLS/AÑO).....	( 119 )
TABLA 6.7	Calculo del Valor de Rescate y Depreciación.....	( 120 )
TABLA 6.8	SULFURO-X (DLS/AÑO).....	( 120 )
TABLA 6.9	S ZORB SRT (DLS/AÑO).....	( 121 )
TABLA 6.10	UOP ISAL (DLS/AÑO).....	( 121 )
TABLA 6.11	SCANFINING (DLS/AÑO).....	( 122 )
TABLA 6.12	Cálculo del Valor Presente Neto.....	( 122 )
TABLA 6.13	Comparación de Resultados.....	( 123 )
TABLA 6.14	Características de las Corrientes.....	( 123 )
TABLA 6.15	Características de corrientes de Nafta FCC.....	( 125 )
TABLA 6.16	Características de gasolinas en pool.....	( 125 )



## **ANEXOS.**

A.	Especificación de las Mezclas de las Gasolinas.....	( 129 )
B.	Comparación de equipos principales de las diferentes tecnologías por índice RIME .....	( 134 )
	B.1    Evaluación Tecnológica por Máquina crítica.....	( 136 )
C.	Definiciones.....	( 139 )



### **OBJETIVO.**

El objetivo de la tesis es definir una forma de proceso para la gasolina proveniente de la FCC que cumpla con las especificaciones demandantes presentes y futuras de calidad ecológica impuestas por las agencias gubernamentales establecidas en el plan nacional para el 2006-2010, enfocándose directamente en las gasolinas de la FCC por ser la planta que las aporta al pool de gasolinas y de alto contenido de azufre.



### **ALCANCE.**

El alcance de la tesis contempla establecer un modelo de jerarquización de tecnologías por AHP y Electra en el cual, la gasolina catalítica tenga menos cantidad de compuestos azufrados cumpliéndose así con <20 ppm de azufre en el pool de gasolinas en un esquema de refinación.

### **HIPÓTESIS.**

La disminución del contenido de azufre en gasolinas procesadas en una refinería, es económicamente rentable, aun cuando se requieren inversiones considerables para implementar la tecnología adecuada al proceso dado que el volumen de producción de gasolinas de alta calidad se incrementan aprovechando la infraestructura disponible en refinería.



## INTRODUCCIÓN.

A lo largo de los años, Petróleos Mexicanos ha producido diferentes tipos de gasolinas. Desde 1938 hasta mediados de los años 80's según las tendencias requeridas por las características mecánicas del motor y satisfacer las necesidades existentes del parque vehicular.

El 1986, como resultados de los estudios para el mejoramiento de la calidad y buscando disminuir la contaminación ambiental, aparecen gasolinas Nova Plus y extra Plus, y en 1989, se distribuyen gasolinas oxigenadas mediante una mezcla de Metil-Terbutil-eter (MTBE) que mejora la combustión de los automotores a la altura de la C. De México. Para 1990 surge la nueva gasolina denominada "gasolina sin plomo" ó MAGNA SIN, para disminuir la emisión de gases de óxido de nitrógeno (Nox), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos no quemados que se envían a la atmósfera.

Las nuevas reglamentaciones en la especificación de las gasolinas se han proyectado para controlar la calidad del aire, pero impactarán notablemente en la forma de elaborar las gasolinas; así los contenidos de hidrocarburos, olefinas ligeras y butanos, habrá que limitarlos, y al ser éstos componentes de alto octano, deberán de ser sustituidos por otros que, evitando el golpeteo de los motores, sus emisiones sean inocuas para la salud.

En lo que se refiere a las gasolinas ligeras son desventajosas porque exhiben muy alta reactividad atmosférica, presentan una mayor tendencia a generar emisiones por su alta presión de Vapor Reid (PVR) y esta fracción, como consecuencia, es en parte generadora de la contaminación por ozono.

Los aromáticos que contienen las gasolinas exhiben mayor reactividad atmosférica de manera que son más contaminantes como el benceno y el tolueno, provocando daños al ecosistema. Por lo que ha sido necesario disminuirlo en la gasolina.

El benceno se restringe por ser un hidrocarburo aromático tóxico, que al contaminar el aire ha demostrado ser el precursor de cáncer en los seres humanos; mientras que, los aromáticos y olefinas se controlan debido que al entrar en combustión, los hidrocarburos no quemados reaccionan fotoquímicamente con los NOx, promoviendo la formación de ozono y por otra parte incrementan el contenido de residuos de carbón en las emisiones.

De esta manera se ha venido hablando de nuevas gasolinas que reduzcan aun más el contenido de azufre libres de MTBE por su daño a los seres humanos y puedan disminuir la contaminación no afectando la salud mundial y respondiendo



a los planteamientos de Acta de aire limpio (Clear Air Act) que pueda comercializarse en el 2005.

La obtención de estas gasolinas será con el fin de reducir las emisiones de compuestos precursores de la de la formación de ozono, de contaminantes tóxicos a la salud así como obtener el máximo aprovechamiento de la energía. Tomándose en cuenta: Los costos, la salud, el impacto ambiental y el uso eficiente de la energía.

Para Petróleos Mexicanos es un reto llevar a cabo la elaboración de nuevas gasolinas con menor cantidad de azufre a corto; actualmente, se persigue una nueva etapa en las gasolinas, la cual consiste en la reducción ultra profunda del azufre y reemplazo del MTBE siguiendo muy de cerca la composición de las gasolinas.

Dentro de estas características que se han establecido se encuentra:

<b>GASOLINA</b>	<b>2005</b>
Azufre	<50 ppm
Benceno.	< 1 v
Aromáticos.	> 35% v

[W. Sloley Andrew, February 2001]

Los problemas asociados con los combustibles limpios son complejos y diversos por las nuevas regulaciones, por costos, administración y operación.

Es por esto, que este estudio se enfoca a la unidad FCC ya que en esta se encuentra cerca de la tercera parte de la gasolina que se envía a ventas y de mayor contenido de azufre; se espera aprovechar al máximo el octano característico de esta fracción, y cumplir con las especificaciones futuras de calidad ecológica al mezclarse con las demás corrientes que forman las gasolinas de venta en el mercado.

Se tomará un esquema de refinación en el cual se realizará los estudios correspondientes a la unidad FCC para lograr reducir el contenido de azufre proveniente de la gasolina catalítica, mediante la aplicación de modelos de jerarquización que preemitirán evaluar de una manera analítica la tecnología adecuada para el caso, obteniéndose de manera cuantitativa, objetivos cualitativos para establecer dicha tecnología.



## RESUMEN.

El 35% de volumen de gasolina obtenidas en las Refinerías de Petróleos Mexicanos provienen de Plantas de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado (FCC). Sin embargo, la concentración de azufre en estas gasolinas afecta directamente en el pool, lo cual limita la integración de esta corriente para cumplir con la reducción de este contaminante basado en las nuevas medidas sobre “combustibles limpios” en México

El objetivo de la tesis es la elección de una estrategia de postratamiento o pretratamiento de la FCC para la mejora de la calidad de este combustible desde el punto de vista tecnológico, sin disminuir el octano característico de esta fracción y cumplir con especificaciones futuras de calidad ecológica impuestas por agencias gubernamentales de protección ambiental; para ello se utiliza métodos multicriterio en la toma de decisiones (AHP y Electra) dependiendo de la robustez tecnológica, así como simulaciones (ASPEN Plus) en un esquema de refinación.

El presente trabajo inicia con una descripción del estado actual del sector de refinación en México y las nuevas reglamentaciones gubernamentales pronosticadas para 2006-2010; se expone brevemente las propiedades de las gasolinas que constituyen la mezcla de gasolina final así como su porcentaje en el pool haciendo mención a las características principales que debe de tener las gasolinas, tales como el número de octano, presión de Vapor Reid, etc.

Posteriormente se aborda el análisis del problema y su posible solución mediante las diferentes alternativas de solución. Esto, se realiza desde el punto de vista tecnológico para cada una de las estrategias, que permita obtener los parámetros para un estudio técnico, económico, contractual, estratégico-táctico, normativo, etc. Que tiene su fundamento en la presencia de este contaminante.

El estudio se divide en 2 estrategias: en primer lugar se consideró el pretratamiento de la corriente a la FCC y como segundo lugar, el postratamiento de la misma planta.

La primera estrategia considera una análisis de selección basada en información histórica, mientras que el postratamiento toma en cuenta una metodología para la toma de decisiones por ser tecnologías recientes.

Con base en la selección tecnológica, se procede a simular en un esquema de refinación y, con los datos obtenidos se determina la propuesta para ser aplicada a los esquemas futuros de refinación de Petróleos Mexicanos.

Se incluye una sección de beneficios económicos de las 2 estrategias para su selección; las conclusiones de su aplicación industrial y de los resultados sobresalientes en este estudio, además de la bibliografía relacionada con el tema de tesis.



## **CAPITULO 1. LAS GASOLINAS EN MEXICO**

### **1.1 EVOLUCION DE LAS ESPECIFICACIONES GUBERNAMENTALES DE INFLUENCIA EN LA CALIDAD DE GASOLINAS.**

La contaminación del aire ha sido uno de los retos ambientales más serios a partir de la segunda mitad del siglo XX. Los primeros inicios fueron a partir de la década de los 60's y en los 70's creándose las primeras instituciones y leyes ambientales del país. En el año de 1986 se inicia el registro de los niveles de contaminación. Con la instalación de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico.

*Las 21 acciones para reducir la contaminación del aire y las 100 medidas necesarias puestas en marcha en 1986 y 1987 dieron comienzo con el inicio de la sustitución del combustóleo con alto contenido de azufre por gas natural en las termoeléctricas y la reducción del contenido de plomo en la gasolina surgiendo el programa un día sin auto (actualmente "hoy no circula"), hasta que en 1990 se acordó la instrumentación del Programa integral Contra la contaminación atmosférica en el valle de México (PICCA), reduciendo los niveles de emisiones de plomo, bióxido de azufre, monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno y de partículas.*

La introducción de convertidores catalíticos de dos vías en los vehículos nuevos a partir del modelo 1991 (gasolina sin plomo), restringe el contenido de compuestos reactivos y tóxicos en la gasolina, para 1993 comienza la comercialización de un diesel bajo de azufre (0.05% w), como el establecimiento de normas vehiculares y la introducción de convertidores catalíticos de tres vías en los nuevos vehículos a gasolina.

En el año de 1996 se instala el *Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000 (PROAIRE)* para reducir de las concentraciones pico y promedio de ozono; esto es debido a que el convertidor catalítico trabaja en condiciones de límites muy estrechos, así como la producción de chispa debido a la calidad del combustible a manejar, y de esta manera reducir el riesgo a la salud formado por los compuestos de óxido de nitrógeno y HC's.

Con el inicio de nuevas medidas de reglamentación ambiental se ha tomado medidas para una mejor calidad de las gasolinas, destacando la eliminación del tetraetilo de plomo (TEP) en la formulación de las gasolinas, incorporando un compuesto oxigenante, éter metil terbutílico (MTBE), y el establecimiento de



valores máximos más estrictos para el contenido de olefinas, aromáticos y benceno.

Fue hasta que *El consejo internacional para el transporte limpio* (ICCT) convocó a los países a tomar medidas para reducir significativamente los niveles de azufre en los combustibles denominándolo como “el plomo del nuevo siglo”.

En 1990 como respuesta a la CAA (Acta de Aire Limpio), la industria de la refinación invirtió para la producción del MTBE (Metil Terbutil Éter) para el mejoramiento de las gasolinas en el mercado cumpliendo con:

- Reducir la contaminación del aire.
- Mantener los mercados adicionales con etanol minimizando la dependencia hacia petróleo.
- Minimizar la dependencia de la importación de las gasolinas.

Como resultado se obtuvo el MTBE que cumplió con:

- Reducir los niveles de benceno en el aire al 50%.
- Reducir los riesgos de cáncer en los seres humanos por el aire en un 40%.
- Decremento en repercusiones al ozono en 70%.

Tomando en consideración la tecnología con el que se cuenta actualmente, es posible disminuir el contenido de azufre en las gasolinas, para aumentar la calidad y mejorar de esta manera la eficiencia del convertidor catalítico de los automóviles y camiones. También se puede reducir la Presión de Vapor Reid, la cual tienen un efecto directo en la disminución de las emisiones evaporativas.

Las refinerías han sido planeadas y desarrolladas para la obtener los combustibles cumpliendo las nuevas reglamentaciones gubernamentales.

Hoy en día se requiere disminuir el contenido de azufre en un mayor porcentaje; estas modificaciones influyen en cambios primarios en los niveles de azufre de las gasolinas al igual que el benceno, los niveles de olefinas, volatilidad y el uso de compuestos oxigenados.

<b>Tabla 1.1 ESTANDARES PARA LAS GASOLINAS (2006)</b>			
<b>Contenido:</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>
Azufre ppm	-	30	30
Azufre en el pool ppm	120	90	-
Azufre por barril (ppm)	300	300	80

\*W. Sloley Andrew. Cat Naphtha sulfur management: undercut or not?. Hydrocarbon processing, February, 2001. p. 78.

\*Petroleum refining: a look at the future; hydrocarbon Processing; February, 2001



La combustión de gasolinas y diesel con elevados contenidos de azufre provoca la emisión al aire de óxidos de azufre que son causantes directos de efectos adversos a la salud y contribuyen a la formación de partículas finas (Peso Molecular 2.5) considerados los contaminantes atmosféricos más peligrosos para la salud. Adicionalmente, los combustibles con alto contenido de azufre pueden perjudicar y, en algunos casos, impedir el uso de tecnologías avanzadas para el control de la contaminación. Se prevé que estas tecnologías se conviertan en componente estándar de los vehículos nuevos dentro de 3 ó 4 años, aunque actualmente ya se utilizan en números limitados. Asimismo, el uso de gasolina con “cero azufre” – con un contenido aproximado de 10 partes por millón (ppm) – en conjunto con nuevas tecnologías de control de emisiones, reduce de manera importante las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx).

Los niveles de azufre en combustibles en México varían considerablemente de región en región. Actualmente, la gasolina Magna en la Ciudad de México tiene en promedio de 300 ppm de azufre. En Guadalajara, Monterrey y el resto del país, el contenido de azufre es dos y hasta tres veces mayor (de 900 a 1000 ppm).

Mientras que la gasolina Premium en todo el país tiene entre 100 ppm de azufre, como promedio, únicamente representa el 20 por ciento del total de ventas de gasolina en el país. Debido a la falta de recursos financieros disponibles, PEMEX ha propuesto un programa de introducción paulatina de combustibles de bajo azufre (aproximadamente 30 ppm) según el cual no se contaría con este tipo de combustible sino hasta el año 2012, aproximadamente 6 años después que en Estados Unidos, Canadá y la Unión Europea.

Otros países ya han establecido incentivos fiscales para la producción de combustibles con “cero azufre”.

8

En la actualidad con las nuevas reglamentaciones y el inicio de la etapa TIER 1 (estándares para las emisiones vehiculares y el control del contenido de azufre en las gasolinas) y TIER 2 (estándares para las emisiones vehiculares y el control del contenido de azufre en las gasolinas de ultra bajo azufre), PEMEX se ha dispuesto a encontrar una solución viable para mejorar la calidad de sus combustibles, entre estos, la gasolina.

Existe un convenio entre la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz (AMIA), el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Comisión Ambiental Metropolitana (CAM) en la que se acordó:

- Introducción de la tecnología TIER 1 con recorrido garantizado (80,000 Km) a partir del 2001 y hasta el 2005, en el cual se requiere una gasolina con un contenido de azufre ~ 300 ppm.



- Introducción de la tecnología TIER II <a partir de 2006 con gasolina de 50 – 30 ppm.

Sin embargo; a partir del mes de Septiembre del 2002 se elaboró gasolina Premium con un contenido de azufre promedio de 250 ppm.

## 1.2 ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LAS GASOLINAS EN MÉXICO

El crudo del cual se obtiene la gasolina, contiene compuestos que no son hidrocarburos, tales como; sal, metales y azufre. Su elaboración no es fácil ya que para ser entregada a los consumidores, es necesario el empleo de diversos y complicadas tecnologías.

La elaboración de las gasolinas en las diferentes refinerías depende de cada una de las unidades que la integran, tales como:

- Unidad de Reformación catalítica.
- La planta FCC.
- Compuestos oxigenados (MTBE, TAME).
- Planta de alquilación.
- Otras unidades.

El contenido de azufre varía de acuerdo al lugar de origen del crudo, sin embargo; se puede decir que la gasolina se obtiene en la destilación primaria; contienen alrededor de 18000 ppm en peso, con un octano cercano a  $\pm 57$ , siendo la especificación del producto final superior a los 80. [*Chatila and Davison, 1999, Demetrio Chávez R., 1990*].

Para alcanzar la especificación del octano, la gasolina primaria se envía a diferentes procesos tales como el HDS o hidrotratamientos, reformación catalítica obteniéndose octanos hasta de 100; sin embargo, la severidad es ajustada de tal forma que la mezcla de gasolinas de la refinería se encuentre dentro de especificaciones de mercado.

La mezcla de gasolinas se realiza por diferentes tipos de proceso para aumentar la producción y permita satisfacer los requerimientos de gasolina del país, ya sea a partir de procesos que tengan como materia prima residuos primarios y/o gasóleos siendo de menor octanaje al especificado y con contenido alto de azufre.



En la FCC (Fluid Catalytic Cracking) se obtiene un octano de aproximadamente de 90 puntos RON (Research Octane Number), por lo cual es un excelente componente de la mezcla final, salvo por su contenido de azufre que también es alto y limita su proporción en la gasolina final en función del valor límite especificado para este contaminante, balanceado de acuerdo a las cantidades de gasolina que se tengan programadas a producir.

Con el mejoramiento continuo de la calidad de las gasolinas, se tuvo la necesidad de buscar otros compuestos que cumplieran la función de mejorar y/o mantener el octano disminuyendo el contenido de azufre, obteniéndose otros compuestos oxigenados tales como éteres. La producción de estos es sencilla en virtud que la materia prima proviene de la misma FCC, obteniéndose el MTBE (Métil Terbutil Éter) con 118 octanos RON y 102 octanos MON (Motor Octane Number), y TAME (Teramil Métil Éter), el cual tiene el mismo número de MON que el MTBE y un RON de 115.

Con la finalidad de producir gasolinas que contaminen menos el ambiente, se han instalado plantas de alquilación obteniéndose octanos entre 90-91 RON y 88-89 MON, que aunados, estas gasolinas se unen a las diferentes corrientes de gasolinas provenientes de los procesos mencionados para formular las gasolinas finales que Petróleos Mexicanos pone a la venta en las Estaciones de Servicio en donde su proporción depende de las características de las mismas, así como de las especificaciones que deben cumplir:

- Número de octano.
- Presión de vapor.
- Contenido de azufre.
- Contenido de aromáticos.
- Contenido de olefinas.
- Temperatura final de ebullición.

La adición de oxigenantes ha permitido disponer de una mezcla carburante que disminuye las emisiones provenientes en la combustión de los hidrocarburos.

La elaboración de estos compuestos es con la mezcla de olefinas de bajo peso molecular y alcoholes, siendo los más comercializados el MTBE (Metil Terbutil éter) producido a partir de isobutileno y metanol, y el ETBE (Etil terbutil éter) de isobutileno y etanol, y el TAME (Teramil metil éter) de los isoamilenos y el metanol.

La producción de MTBE a partir de isobutileno proporciona una concentración aproximada de 0.3% w del total de la gasolina. Al producir TAME en adición al



MTBE puede incrementarse el oxígeno alrededor de 0.6% w. [ Reid and D. R. McPhaul, 1999]

Otras unidades importantes en el esquema de refinación son las plantas isomerizadoras de n-pentano y n-hexano, en las cuales su materia prima es obtenida de unidades desulfuradoras de naftas amargas, destilados intermedios y en el despunte de crudos. Las n-parafinas son convertidos a isómeros ramificados con alto número de octano; las cuales utilizan olefinas de 3 y 4 átomos de carbón para obtener una mezcla de alquenos ramificados que pueden destilar en los límites de ebullición de la gasolina obteniéndose octanos entre 96 y 97 de RON y 82 a 84 de MON. [IMP, 2002]

También se tienen unidades de coquización o H-oil para aumentar la producción de gasolinas o diesel a partir de la conversión de residuales y de alto contenido de azufre, generando mas fuentes de octanaje; se esta buscando que las refinerías actuales adquieran una configuración competitiva orientada a la producción de petrolíferos ligeros de mayor valor agregado.

En la Fig. 1.1 se muestra un esquema de refinación típico de una refinería:

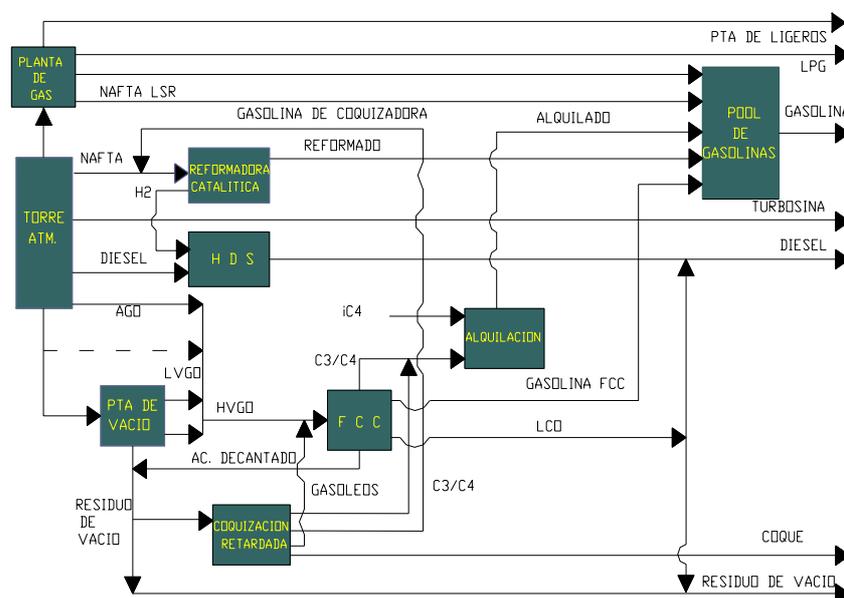


Fig.1.1. Esquema de Refinación Típico de Pemex

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

Las FCC producen mayor cantidad de gasolinas con alto azufre, olefinas y bajo octano, se obtiene un aceite cíclico ligero (LCO) con menor calidad para el diesel (bajo número de cetano, alta densidad y altas cantidad de cadenas policíclicas).



Con las nuevas reconfiguraciones habrá incrementos en la capacidad y la tecnología de estas plantas, permitiendo disponer de una mayor producción de productos petrolíferos con un menor contenido de azufre y cumplir con la normatividad ambiental.

En una refinería típica se cuenta con plantas catalíticas, las cuales; su materia prima la constituyen gasóleos de vacío; y son utilizados para incrementar la producción de gasolina.

Una de las plantas que proporcionan mayor porcentaje de gasolina al pool son las plantas catalíticas las cuales como se mencionó anteriormente son de gran influencia para mantener o mejorar la calidad de las mismas.

La mezcla de gasolinas la componen las plantas como se muestran en la figura:

- Alquilación.
- MTBE.
- TAME.
- Catalítica.
- Isomerizadora.
- Reformadora Catalítica.

Todas estas, participan en diferentes porcentajes para formar la gasolina magna y la Premium, dependiendo de los atributos de cada corriente.

El estudio para la reducción del azufre y aumentar la calidad de la gasolina no solamente es el problema fundamental en la producción de combustibles razón de ser de una refinería sino que además también se debe de tomar en cuenta las propiedades de las mismas.

En la combustión de la gasolina es muy importante la relación oxígeno e hidrocarburos(O/H). El motor de los automóviles trabaja mejor con una relación de oxígeno a hidrocarburos ligeramente menor a la estequiométrica existiendo una emisión de contaminantes a la atmósfera, la cual se trata de disminuir con operaciones en el motor cada vez más caliente, por un control de aire / combustibles, permitiendo el uso de convertidores catalíticos, aditivos y otros elementos, los cuales contribuyen al abatimiento de la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Los productos derivados del petróleo son los principales responsables de las emisiones, debido a que los motores de los automóviles causan estas emisiones y



porque usan combustibles elaborados casi exclusivamente por hidrocarburos. Las emisiones de CO<sub>2</sub> son 20 veces mayores que las emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>2</sub>.

El alto grado de emisiones ocasionadas por el petróleo refleja la proporción dominante de los productos petrolíferos en el consumo energético y las de CO<sub>2</sub> debidas en forma proporcional al consumo de energía en los diferentes sectores industriales y de transformación.

Por lo que se tiene limitaciones al cumplir las especificaciones de los combustibles, de esto, nace la necesidad de incrementar la calidad del combustible esperando que las proyecciones de las especificaciones futuras se presentan cronológicamente como son:

- Menor cantidad de hidrocarburos ligeros debido a que se evaporan a baja temperatura.
- Menor cantidad de hidrocarburos aromáticos, particularmente benceno.
- Menor cantidad de azufre.
- Menor cantidad de aromáticos pesados que se evaporan a altas temperaturas, pues aunque no presentan emisiones evaporativas, al entrar en combustión, los hidrocarburos no quemados reaccionan fotoquímicamente con los NO<sub>x</sub> y promueve la formación de ozono; por otra parte incrementan el contenido de hollín en las emisiones.
- Menor cantidad de hidrocarburos olefínicos que tienen propiedad de ser de alta actividad atmosférica.
- Utilizar compuestos oxigenados tales como éteres.

### **1.3 RECONFIGURACION DE LAS REFINERÍAS EN PEMEX.**

Debido a las nuevas reglamentaciones gubernamentales sobre la calidad de combustibles a nivel internacional, PEMEX realizó nuevas reconfiguraciones en sus refinerías con el fin de obtener mayor cantidad de combustibles con la mejor calidad y aumento de crudo pesado (crudo maya) debido a que se encuentra en gran proporción en los yacimientos mexicanos.

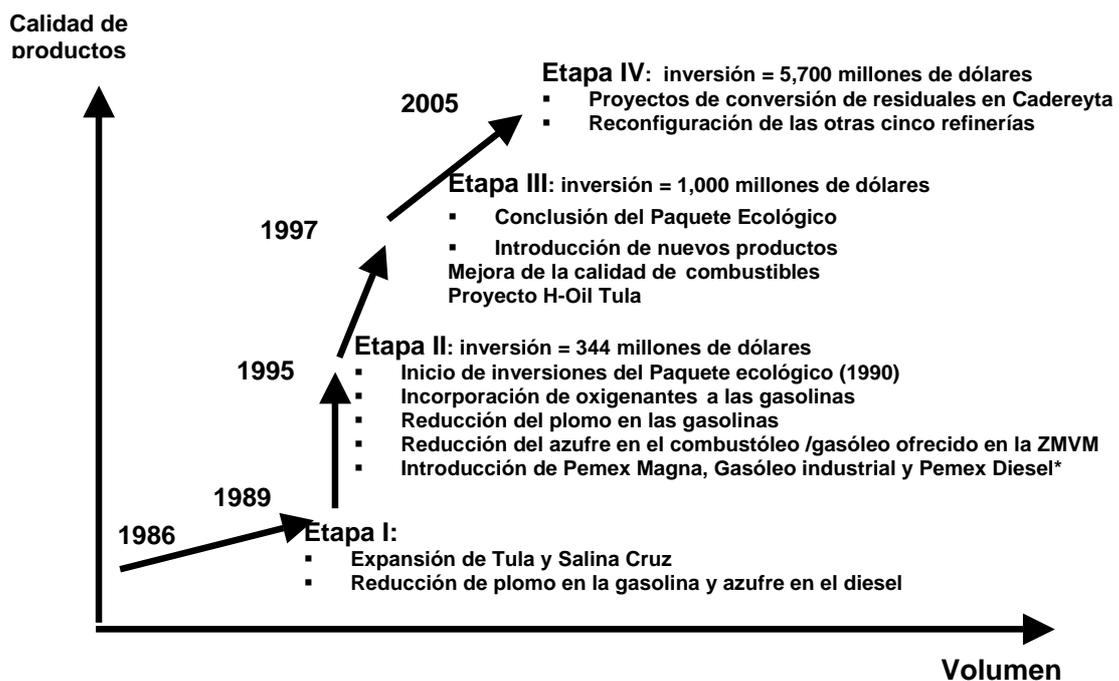
Las prioridades se orientaron hacia aquellos proyectos que permitieran eliminar cuellos de botella y emprender acciones que redujeran los impactos ambientales derivados del manejo y proceso de los hidrocarburos. Asimismo, se consideraron



las inversiones destinadas a elevar la producción de petrolíferos y satisfacer la demanda nacional con rentabilidad.

PEMEX Refinación estructuró el programa de reconfiguración de refinerías para hacer frente a los cambios que se prevén en la composición de la demanda de productos petrolíferos. Los objetivos del programa son: modernizar el SNR (Sistema Nacional de Refinación) para modificar la estructura de la producción hacia productos con mayor valor agregado; satisfacer el crecimiento previsto de la demanda; procesar un mayor volumen de crudo Maya; elevar la rentabilidad de las refinerías; modificar la mezcla de los productos; y reforzar la viabilidad de las refinerías de Madero y Minatitlán.

FIG. 1.2 EVOLUCIÓN DE LA RECONFIGURACIÓN DE PEMEX



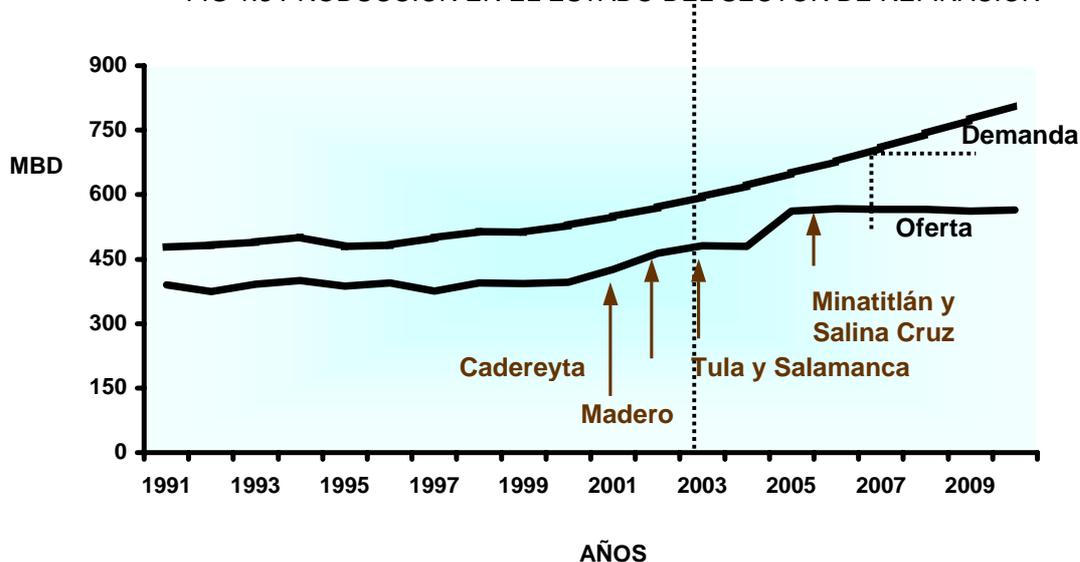
\*Estado del Sector de Refinación en México, 2002, Secretaría de Energía, 2002.

Las inversiones asociadas al programa de reconfiguración de refinerías comprenden la construcción de 41 plantas y el reacondicionamiento y modernización de 20 más. Entre las obras más importantes a desarrollar, destaca la construcción de dos plantas combinadas, una en la refinería de Madero y otra en la Minatitlán, y el reacondicionamiento de las plantas atmosféricas y de vacío de Cadereyta, Madero y Salina Cruz.



La construcción de cuatro plantas coquizadoras en las refinerías de Cadereyta, Madero, Minatitlán y Salina Cruz; la instalación de un grupo de plantas de hidrotratamiento permitirán disponer de productos finales con un menor contenido de azufre y cumplir con las especificaciones ambientales; además de la instalación de diversas plantas (MTBE, TAME, alquiladoras isomerizadoras) que incrementarán la calidad de las gasolinas al elevar el número de octano y de los oxigenantes.

FIG 1.3 PRODUCCIÓN EN EL ESTADO DEL SECTOR DE REFINACIÓN



\*Estado del Sector de Refinación en México, 2002, Secretaría de Energía, 2002.

#### 1.4 IDENTIFICACION DE FUENTES GENERADORAS DE GASOLINAS CON ALTO CONTENIDO DE AZUFRE.

La necesidad de una mayor producción de gasolinas comerciales para México, hizo que se implementara nuevos procesos para aprovechar el mayor porcentaje de residuos, de esta manera surgieron nuevos procesos como la FCC, Reformadora Catalítica, Isomerizadora y las plantas de alquilación, cada una con diferentes porcentajes de azufre en el producto,

Para la reducción del contenido de compuestos azufrados a venta se muestra en la tabla 1.2 los componentes típicos que se utilizan en el pool de gasolinas:

TABLA 1.2 COMPONENTES EN POOL DE GASOLINAS.			
PROPIEDADES COMPONENTES	RON	MON BENCENO	AROMÁTICOS OLEFINAS



<b>HIDROCARBUROS NATURALES</b>					
Butanos	95	93	0	0	5
Nafta Primaria.	68	66	1.5	2.5	0.6
Isopentano.	92	89	0	0	0
<b>HIDROCARBUROS MODIFICADOS</b>					
Isomerización.	88	85	1	1.4	0.7
Reformación.	98-104	87.5-5.93	3-4.5	63-85	0.2-0.3
<b>HC DE DESINTEGRACIÓN.</b>					
FCC	92	81	3	30	28
Coquización.	75	68	0.5	5	35
Pirolisis					
<b>HIDROARBUROS CONDENSADOS.</b>					
Dimerización.	95	81	0	0.1	98
Polimerización.					
Alquilación.	96	92	0	0.5	0.5
<b>COMPUESTOS OXIGENADOS.</b>					
MTBE	118	100	0	0.1	0.5
TAME	113	100	0	0.1	0.5
Metanol.	130	105	0	0	0
Etolol.	135	105	0	0	0

\*\*PEMEX-REFINACION; " Características de las corrientes de proceso", Unidad FCC, Tula Hidalgo. (1997).

Con base a la tabla anterior, las empresas petroleras se enfocan a la disminución de residuos y el incremento de fracciones ligeras, generándose nuevas formas de transformación del combustóleo, principalmente residuo atmosférico, en otros productos aptos tales como gasolina, diesel o fuentes de energía.

### 1.5 PRINCIPALES COMPUESTOS PROVENIENTES DE DIFERENTES PROCESOS EN UNA REFINERÍA.

COMPONENTES	EUROPA %vol.	E.U. % vol.	MÉXICO % vol.
<b>BUTANOS</b>	6	5	0
<b>NAFTA PRIMARIA</b>	0	9	3.2
<b>ISOMERIZACION</b>	4	5	10
<b>GASOLINA DE FCC</b>	43	35	34
<b>REFORMADO</b>	36	32	44
<b>MTBE</b>	7	2	7
<b>ALQUILADO</b>	4	12	1.8

\*\*PEMEX-REFINACION; " Características de las corrientes de proceso", Unidad FCC, Tula Hidalgo. (1997).

En la tabla 1.3 se muestra el porcentaje de compuestos obtenidos de los procesos más usados para la transformación de compuestos pesados en más ligeros:

**TABLA 1.4 COMPUESTOS QUE INFLUYEN EN PLANTAS DE TRATAMIENTO DE RESIDUOS PESADOS.**



	FCC	COQUIZACION RETARDADA	HIDROCRAQUEO
<b>ALIMENTACIÓN</b>			
Gasóleo de vacío	100	0	
Residuo de vacío.	0	100	
<b>PRODUCTOS.</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
Hidrógeno.	0.05	0.1	-2.5
Ac. Sulfúrico	0.35	1.0	2.0
Gas LP	3.0	4.7	0.5
Propano	2.0	1.0	2.0
Propileno.	4.5	0.55	0.0
N-Butano.	1.1	0.85	1.7
N-Butenos.	4.3	0.15	3.4
I-Buteno.	5.0	0.0	0.0
Gasolina ligera.	2.1	0.65	0.0
Gasolina Pesada.	38.0	5.5	10.4
Querosina.	14.0	10.1	29.4
Gasóleo	0.0	0.0	17.5
Residuo	14.0	21.0	30.6
Coque	5.6	24.4	5.0
Perdidas	0.0	30.0	0.0

\*\*W. Sloley Andrew. Cat Naphtha sulfur management: undercut or not?. Hydrocarbon processing, February 2001. p. 78.

\*\*Maples E. Robert; Petroleum Refinery Process Economics; Ed. Pennwell Books; 1 ra edition; Tulsa Oklahoma USA.

De manera como se presenta en la tabla anterior se considera la unidad FCC como la planta principal para la producción de las gasolinas y la razón de ser en una refinería.

Esta planta aporta gran cantidad de gasolinas de alto octano de gas LP producidos a partir de residuos de menor valor económico. De esta manera los cambios para la optimización de la calidad de las gasolinas ha sido enfocadas a la planta mencionada anteriormente. Haciéndola de gran influencia en el pool de gasolinas a entrega al consumidor.

CORRIENTE	PROD TOTAL MBD	FRACCIÓN VOLUMEN	POOL DE GASOLINAS
MTBE	2.91	0.05	2.91
REFORMADA	33.4	0.241	17.92
CATALITICA	29.34	0.47	22.87
ISOPENTANO	0	0	0
HIDRODESULFURADORA	0	0	0
TAME	0	0	0
C5+C6	3.51	0.06	5.2
ALQUILADO	4	0.08	4
PRIMARIA	0	0	0
<b>PRODUCCIÓN TOTAL</b>	<b>73.16</b>	<b>1</b>	
<b>PRODUCCIÓN DE GASOLINA</b>			<b>52.9</b>

\*\*Maples E. Robert; Petroleum Refinery Process Economics; Ed. Pennwell Books; 1 ra edition; Tulsa Oklahoma USA.

\*\*What are the options to meet Tier II sulfur requirements?; Hydrocarbon processing; February 2001;p 68-70.

\*\*Reliability design concepts for the future clean fuels era; Hydrocarbon processing; February 2002; p. 73-76.



\*\*Petroleum refining: a look at the future; Hydrocarbon processing; February 2001;p. 45-46.

Improved planning can optimize solutions to produce clean fuels; hydrocarbon processing; February 2001; p. 47 –53

\*\* Comunicado No. 002 Los Ángeles California, Víctor Lichtinger, 2002

De la tabla anterior se puede notar el incremento que se va generando en el consumo de gasolina, esperando que sea me mayor calidad para evitar repercusiones en la salud y en el medio ambiente mundial.

Para el cambio en el contenido de azufre en las gasolinas en los centros de refinación se implementan cambios para mejorar la calidad exigida y manteniéndose en las calidades ambientales.

La introducción de gasolinas con menor cantidad de compuestos azufrados esta relacionada con la disminución de emisiones impuestas por agencias gubernamentales de control ambiental (EPA, CAAA, CARB).

**TABLA 1.6 COMPARACIÓN DE LA GASOLINA PEMEX PREMIUM CON ESTANDARES INTERNACIONALES.**

	AROMÁTICOS %Vol.	OLEFINAS %Vol.	BENCENO % Vol.
<b>PEMEX PREMIUM (Valle de México)</b>	25	10	1
<b>EPA '90</b>	32**	11.9**	1.64**
<b>EPA '95</b>	32	11.9	1
<b>EPA '96</b>	27**	7	1
<b>CARB '96</b>	25	6	1
<b>EUROPA</b>	38	7	2
<b>JAPÓN</b>	47	33	5

\*\* Especificación de invierno Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), California Air Resources Board (CARB).

	Premium (V. Méx.)	EPA '90	EPA '95	EPA '96	CARB '96	EUROPA	JAPÓN
<b>PVR</b>	7.8	11.5	8.1	7.3	7	9.9	11
<b>Azufre (ppm max.)</b>	500	339	339	240	40	200	100
<b>Oxígeno (%w min.)</b>	1	0	2	2	1.8	-	1.3

\*\* Especificación de invierno Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), California Air Resources Board (CARB).

**TABLA 1.7 COMPARACION DE LA GASOLINA MAGNA CON ESTANDARES INTERNACIONALES.**

	MAGNA (V Mex.)	EPA '90	EPA '95	EPA '96	MAGNA	ASTM	AAMA
<b>Aromáticos (%Vol. máx.)</b>	25	32*	32	27*	25	-	25
<b>Olefinas</b>	10	11.9*	11.9	7	5	-	11.9



<b>(%vol. Max)</b>							
<b>Benceno (% vol. Max.)</b>	1	1.64*	1	1	4.9	-	1

\*Especificación en invierno, fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Automobile Manufacturer Association (AAMA).

	<b>MAGNA (V de Mex)</b>	<b>EPA '90</b>	<b>EPA '95</b>	<b>EPA '96</b>	<b>MAGNA (Conv)</b>	<b>ASTM</b>	<b>AAMA</b>
<b>RVP (psi max)</b>	7.8	11.5	8.1	7.3	11.5	15	15
<b>Goma Preformada</b>	4	-	-	-	0.04	0.05	0.05
<b>Oxígeno (%w min)</b>	1	0	2	2	<sup>1</sup> -	2.7*	2.7*

\*\* Especificación en invierno, fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Automobile Manufacturer Association (AAMA), RVP Rate Vapor Pressure (psi max.) Libras por pulgada máx., (ppm max),

Las estrategias para implementarse en PEMEX de acuerdo al plan nacional de refinación, estudian las experiencias obtenidas en otros países, se ha fijado el alcanzar reducciones de niveles de azufre en la gasolina catalítica y en destilados manteniéndose o aumentando el octano.

Actualmente PEMEX expedirá una norma más para limitar el contenido de azufre en los combustibles, aplicación de normas más estrictas en los programas de verificación vehicular del país, reduciendo a menos de 50 ppm la presencia de azufre en las gasolinas comerciales producidas en México, de tal forma que a partir del 2006 estos combustibles estarán libres prácticamente de este contaminante.

## 1.6 PUNTO DE EBULLICIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN LAS GASOLINAS.

Debido a la presencia del contenido de azufre en las gasolinas, cerca del 90% lo ocupa la corriente proveniente de la FCC.

<sup>1</sup>\*Se considera dos tipos de contaminantes: los primarios emitidos como resultado de un proceso a nivel de suelo y están presentes en la atmósfera en su forma química original (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrocarburos, plomo partículas suspendidas y óxidos de nitrógeno); y secundarios que son aquellos que se forman en la atmósfera como producto de alguna reacción que puede ser catalítica, hidrólisis, oxidación etc... (un ejemplo de ello es la lluvia ácida).

\*\* Comunicado No. ½, Los Ángeles Calif., 9/Enero/02. Víctor Lichtinger.



La calidad de los productos ha mejorado continuamente para cumplir con reglamentaciones y operación de los equipos. En la gasolina, su punto de ebullición es normalmente entre 85°F y 400°F, obteniéndose un mayor octano en severas operaciones de los procesos. [Gray and Handwerk, 1980]

Los compuestos de azufre están distribuidos en todos los rangos de ebullición (TBP); en donde la cantidad de los compuestos dependen de varios factores como el tipo de crudo, conversión, tipo de catalizador, punto final de ebullición de las gasolinas. [Sloley Andrew, Febrero 2001]

Con el rango de temperatura en la curva TBP se puede determinar los compuestos que se encuentran en el rango de ebullición como se puede mostrar en la siguiente tabla:

TABLA 1.8 COMPUESTOS DE AZUFRE EN LA DESTILACIÓN DE GASOLINAS		
COMPUESTO	P EB. NORMAL (°C).	RANGO DE EB. (°C).
Etil mercaptano	95	70-90
Dimetil sulfuro.	99	75-80
Isopropil mercaptano.	126	110-130
Terbutil mercaptano.	147	120-150
Sulfito de metil etilo	151	130-140
N-propil mercaptano.	154	115-130
Tiofeno.	183	140-200
I-butil mercaptano.	191	180-200
n-butil mercaptano	204	185-200
dimetil sulfito	230	190-200
2-metil tiofeno.	234	200-250
3metil tiofeno.	239	210-270
Tetrahidrotiofeno.	250	220-260
1 pentil mercaptano.	259	245-255
C2 tiofeno	278	250-310
Hexil mercaptano.	306	260-320
C3 tiofeno.	307	290-340
C2 tetrahidrotiofeno.	317	300-340
C3 tetrahidrotiofeno	318	300-340
C4 tetrahidrotiofeno.	329	320-340
C4 Tiofeno.	340	320-360
C5 tiofeno	361	340-380
Benzotiofeno.	411	390-420
Otros	427+	400+

\*\*J. A. Reid and D. R. McPhaul. Control Contaminants in olefins feedstock's and products (new technologies selectively remove problematic compounds)., Hydrocarbon processing, September 1999.

\*\*W. Sloley Andrew. Cat Naphtha sulfur management: undercut or not?. Hydrocarbon processing, February 2001. p. 78.

El contenido de tiofenos va a determinar el azufre total en la corriente tratada. La corriente a 140 °F puede llegar a contener C2 y C3 mercaptanos los cuales puedan extraerse en procesos de tratamiento cáustico y los tiofenos a rangos



más altos de temperatura; cuando esta se incrementa, el octano disminuye como lo muestra la tabla 1.9:

<b>RANGO DE EBULLICIÓN. (°F)</b>	<b>% DE OLEFINAS</b>
85-120	50+
120-177	50
178-236	35
236-285	25-15
285-350	15
350+	10-5

\*\*Speight G. James; Fuel Science and technology handbook, Western Research Institute Laramie, Wyoming; New York USA.1990

Con base a tablas, la FCC ocupa un porcentaje alto de compuestos de azufre con efectos adversos en el medio ambiente, la mayor contribución se tiene de la planta FCC con un  $\pm 90\%$  del total de azufre, cerca de la mitad de los cuales esta en los últimos 10% volumen de la gasolina de FCC.

Normalmente el total del corte de nafta proviene de la FCC, y no se hidrotetra debido a que la saturación de las olefinas puede ocurrir con una pérdida consecuente de octano y alto consumo de hidrógeno.

Para poder determinar las modificaciones a las corrientes de la gasolina catalítica es necesario planear diversas estrategias.

Actualmente, la reducción del azufre en gasolinas, así como la disminución del MTBE es más complejo que hacer gasolinas reformuladas. Su solución será más costosa, así como técnicamente y organizacionalmente más compleja; las tecnologías individuales, mejores planeaciones, y un simple mezclado no va a satisfacer las normas. Ahora es necesario mejoras más integradas. Las soluciones tecnológicas pueden llegar a ser combinadas con mejoras operacionales y una excelente administración.

## **1.7 GASOLINAS.**

Las gasolinas son la razón propia de la existencia de las refinerías, debido al mayor porcentaje de este combustible; muchos de los esfuerzos se han realizado directa o indirectamente al mejoramiento de la calidad y eficiencia de las gasolinas. Consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos ( $C_5 - C_8$ ) con intervalos de ebullición de 38 a 204°C (ASTM). [Revista Octanaje, 2003]



Los componentes son mezclados para proporcionar una elevada calidad antidetonante, rápido calentamiento, fácil arranque, baja tendencia a formar sellos de vapor y bajo contenido de depósitos en el motor.

## 1.8 FORMACIÓN DE GASOLINAS.

La gasolina especial tiene cualidades antidetonantes e incrementos en el número de octano ( anexo d) con el fin de tener el menor daño en el medio ambiente.

Las gasolinas directas (C<sub>5</sub> @ 88°C) son obtenidas en planta en un rango de 82 o a 93 °C . A esta temperatura con estos hidrocarburos no se puede aumentar el octano en la reformadora catalítica

Las gasolinas ligeras se procesan separadamente de las fracciones más pesadas de la gasolina directa y generalmente requiere un solo lavado cáustico o una ligera hidrogenación, para producir una cantidad de gasolina para mezclado. Algunas veces las gasolinas directas son necesario estabilizarlos para convertir los mercaptanos residuales en disulfuros (prueba doctor).

Existen también las gasolinas isomerizadas, obtenidas para aumentar su numero de octano sin adición de plomo y procesar la fracción de gasolinas ligeras directamente.

La gasolina pesada directa y la de desintegración catalítica sirven como carga a la unidad de reformación catalítica; cuando existe una disminución en el numero de octano, la gasolina de desintegración catalítica y las desintegradas con hidrógeno también llegar a procesarse en la mismas planta. Obteniéndose gasolinas de 90 a 100 de RON.

La gasolina polímera, es producida por la polimerización de los hidrocarburos olefínicos en parafinas, dentro del intervalo de ebullición de las gasolinas pero a sido sustituida por la gasolina alquilada (obtenida por la reacción del isobutano con el propileno, butileno al pentileno) debido a la alta eficiencia de este producto con un levado numero de octano a partir de olefinas ligeras, por medio de este proceso de obtiene compuestos de cadena ramificada. La alquilación de una determinada cantidad de olefinas llegan a producir hasta el doble de combustible que el producido por la unidad de polimerización. *[Demetrio Chavez, 2000]*

El butano normal por su alto octano se mezcla con la gasolina de acuerdo a la PVR (Presión de Vapor Reíd) y obtener la presión de vapor deseada debido a que:



- Una presión alta mejora las características de arranque del motor.
- A presiones bajas previene la formación de sellos de vapor reduciendo las pérdidas por evaporación.

## 1.9 PROPIEDADES Y ESPECIFICACIONES DE LAS GASOLINAS.

Las gasolinas las integran ciertos compuestos de naturaleza parafínica, aromática, nafténica y olefinas (PONA), las cuales influyen notablemente en la composición y efecto de la gasolina a partir de alimentaciones de crudo con porcentajes muy alto de los compuestos mencionados.

Estos energéticos se formulan con PONA para reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera sin provocar daños al ecosistema y a la salud, y obtener un máximo aprovechamiento de la energía.

TABLA 1.10 EFECTOS DE LAS PROPIEDADES EN LAS GASOLINAS		
ESPECIFICACIÓN	EFECTO DE LA GASOLINA.	
Volatilidad, Kg/cm <sup>2</sup> abs. PVR máx.	0.49	Elimina las moléculas de C <sub>4</sub> . Reduce gasolinas de alto octanaje.
Destilación. (ASTM D86 máx.)	T <sub>50</sub> <104 °C T <sub>90</sub> <149 °C	Reduce el número de moléculas C <sub>9</sub> y C <sub>10</sub> junto con la producción.
Olefinas (% Vol. Máx.)	6%	Reduce el número de moléculas de alto octanaje. Requiere procesamiento.
Aromáticos (%Vol Máx)	25%	Reduce el número de moléculas de muy alto octanaje.
Benceno (% Vol. Máx.)	1%	Reduce el número de moléculas de muy alto octanaje. Req. procesarlo para remover, convertir o no formarlo.
Oxígeno. (% peso)	1.8-2.2%	Añade 10% Vol, De oxigenado y aumenta el costo total. Aumenta el octanaje.
Azufre (ppm)	<15 ppm	Ningún efecto en la gasolina. Requiere procesamiento.

\* Apuntes Chavez, ESIQIE, 2000.

\*\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998

El benceno se restringe por creer que es un compuesto que provoca el cáncer en los seres humanos así como el MTBE\* , los aromáticos y olefinas se controlan pueden dar compuestos que formen ozono (aldehídos y cetonas). [Terry wigglesworth, 2000]

En cuanto a la volatilidad se toma en cuenta con el fin de minimizar las emisiones de compuestos orgánicos presentes en los centros de carga y descarga de distribución de gasolinas como se muestra en la tabla 2.2.



<b>COMPONENTES</b>	<b>EFFECTOS</b>
Nafta liviana de hidrodesintegración	Bajo octanaje, alto PVR.
Nafta pesada virgen hidrotratada	Octanaje muy alto, alta T <sub>50</sub>
Reformado pesado.	Alto contenido de aromáticos, alta T <sub>90</sub> , alta T <sub>50</sub> .
Isomerizado.	Octanaje bajo, alta PVR.
Gasolina pesada de FCC (+129°C)	Alto contenido de azufre y aromáticos, alta T <sub>90</sub> y T <sub>50</sub> .
Gasolina mediana de FCC (82-129°C)	Alto contenido de azufre y olefinas.
Gasolina ligera de FCC (46-82°C)	Contenido de olefinas muy alto.
MTBE	Alta PVR, alta T <sub>50</sub>
Alquilado	Alto T <sub>50</sub>

\* Apuntes Chavez, ESIQIE, 2000.

\*\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998

Con el objetivo de reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera tales como el benceno, aromáticos y olefinas; las especificaciones pueden ser físicas o químicas, entre las primeras están la densidad o peso específico y la volatilidad, entre las químicas es el octanaje, contenido de azufre, goma preformada, entre otros.

### 1.9.1 NÚMERO DE OCTANO

La propiedad más familiar de la gasolina es su número de octano o índice antidetonante, ya que compara los límites de explosión de las gasolinas con respecto a un compuesto tomado como base.

El número de octano de un combustible es igual al porcentaje de i-octano (2,2,4-trimetilpentano) en una mezcla con pentano normal.

El índice de octano de un combustible desconocido es numéricamente igual al porcentaje de volumen de i-octano en una mezcla con n-heptano, la cual tiene la misma tendencia al golpeteo (detonancia) que el combustible desconocido cuando ambos, combustible y mezcla hacen funcionar un motor estándar de un solo cilindro en condiciones específicas.

Como combustibles de referencia se dio el valor de 100 al i-octano y de 0 para el n-heptano para la evaluación del número de octano en la gasolina producto.

Existen dos tipos de número de octano para los motores de gasolina: los denominados por "método del motor" MON (Motor Octane Number) y los determinados por el "método de investigación" RON. (*Research Octane Number*).

[Chavez, 2000]



El RON (ASTM D-908) representa el funcionamiento durante conducción de un motor a bajas velocidades, cuando la aceleración es relativamente frecuente, y el MON (ASTM D-357) se considera igual para el funcionamiento del motor a altas velocidades o bajo condiciones de elevada carga, la diferencia entre RON y MON es un indicador de operación de motor "sensibilidad del combustible". [Speight G. James, 1990]

La relación de  $(RON + MON) / 2$  se considera una media aritmética del número de octano MON con el RON y por término medio este, es cuatro unidades inferiores al RON.

Esta característica, determina la velocidad constante de los cilindros, y es alrededor de tres unidades inferiores para cada 300 m de altura, para un adecuado funcionamiento del motor; en alturas importantes se considera reducir el RON de la gasolina, alrededor de tres unidades para cada 1500 m de incremento de altura.

La demanda de octanaje varía de 7 a 12 unidades de RON para un mismo modelo del motor como se muestra en la tabla 2.3.

<b>VARIABLE</b>	<b>EFECTOS EN OCTANAJE.</b>
Altitud	- 3 RON por 300 m de incremento en la altitud.
Humedad	-0.5 RON para un incremento del 10% en la humedad relativa a 21 °C.
Velocidad del motor.	- 1 RON para un incremento de 300 r.p.m.
Temperatura del aire	+1 RON por cada 11 °C de aumento.
Avance del encendido.	+1.5 RON por 157 m de avance.
Temperatura del refrigerante.	+ 1 RON para cada 6 °C de aumento.
Depósitos en la cámara de combustión.	+1 a 2 RON dependiendo de las condiciones de operación.

\* Apuntes Chavez, ESIQIE, 2000.

\*\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998

## 1.9.2 INTERVALO DE EBULLICION.



Este punto, determina la facilidad de arranque de la gasolina, la intensidad de la aceleración, perdidas por dilución en el cárter y la tendencia a la formación de sellos de vapor.

El tiempo de calentamiento del motor, vienen influenciado por el porcentaje destilado a 70°C y la temperatura a la cual ha destilado el 90% según ASTM. El calentamiento se expresa en términos de distancia y de funcionamiento requerido para desarrollar completamente la potencia sin un uso excesivo del ahogador.

Un calentamiento de 3 a 6 kilómetros y medio se considera satisfactorio y las relaciones entre la temperatura exterior y las relaciones entre la temperatura exterior y el porcentaje destilado para unas propiedades de calentamiento aceptable (tabla 2.4). La dilución en el cárter esta controlada por la temperatura ala cual ha destilado el 90% según ASTM y es asimismo función de la temperatura exterior en la cual la volatilidad (tabla 2.5) llega a mantener la dilución del carter.

<b>TABLA 1.13 RANGOS DE DESTILACIÓN DE LA GASOLINA A TEMPERATURA AMBIENTE.</b>						
% de destilado @ 70°C	3	11	19	28	38	53
T <sub>amb</sub> min. (°C)	27	16	4	-7	-18	-29

\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998

<b>TABLA 1.14 LIMITES DE VOLATILIDAD DE LA GASOLINA A TEMPERATURA AMBIENTE.</b>						
T <sub>amb</sub> min. (°C)	27	16	4	-7	-18	-29
Dest. ASTM 90%, °C	188	177	171	162	154	149

\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998



### 1.9.3 PRESION DE VAPOR.

Debido a la formación de sellos de vapor, también denominada como PVR, se denomina a los límites de presión de vapor a 100°F para las gasolinas y de manera que evite explosiones, sus límites se muestran en la tabla 2.6.

T <sub>amb</sub> °C	16	21	27	32
PVR máx. permisible (kg/cm <sup>2</sup> )	0.9	0.8	0.7	0.8

\*Procesos de Refinación en México, tesis 1998

Ppmw S	% TEP PARA ELIMINAR EL EFECTO DE AZUFRE (L).					
	Polisulfuros	Mercaptanos	Disulfuros	Sulfuros y disulfuros de carbono	Azufre elemental	Tiofenos
100	36	33	31	23	20	<6
150	44	40	37	28	24	10
200	50	45	42	33	28	13
300	57	52	48	40	33	18
400	62	57	53	45	37	23
500	67	60	57	48	40	27
600	70	63	60	52	43	31
800	75	68	65	57	47	38
1000	-	71	68	61	51	43
1500	-	76	73	67	57	53
2000	-	-	77	72	61	60
3000	-	-	-	77	66	69

\*What are options to meet Tier II sulfur requirements) Hydrocarbon Processing; February 2001

Al tomar en cuenta las propiedades anteriores también se adiciona aditivos los optimiza su comportamiento, pero este trabajo se enfocara al área de producción de combustibles “limpios”



Para poder realizar el trabajo se tomó en cuenta en una refinería los componentes del pool de gasolinas para el mejor aprovechamiento de pesados, siguientes comportamientos, para poder evaluar estrategias posibles que se mencionaran en capítulos posteriores para el mejoramiento de las gasolinas FCC.

### 1.10 REQUERIMIENTOS DE REMOCIÓN DE AZUFRE EN GASOLINAS.

Para el estudio sobre la disminución de azufre en las gasolinas se muestran en el anexo A las propiedades de las corrientes principales en una refinería típica de Pemex.

Para cumplir con los requerimientos de reducción de azufre de esta refinería y estar en los límites marcados por los nuevos reglamentos ecológicos TIER II; se pueden mostrar en la siguiente tabla que fue tomado en cuenta con base en la demanda de este combustible de cada planta y enviado al pool de gasolinas.

TABLA 1.17 GASOLINA PEMEX PREMIUM			
COMPONENTE	FLUJO VOL. BBL/DIA	% AZUFRE	%S*Q
Butano.	54.55	0.066	12.0
Butano butileno de desintegración catalítica.	127.27		
Gasolina reformada.	3,669.82	-	-
Gasolina depentanizada (FCC).	454.54	0.101	45.91
Alquilado ligero..	9,773.89	-	-
Gasolina Pemex Magna.	754.53	0.133	100.352
MTBE	896.60	-	-
Gasolina Pemex Magna.	889.97	-	-
TOTAL.	16,621.17		158.26
			0.00952

$$\text{PPM DE AZUFRE } 158.26 / 16621.17 = 0.00952 * 1 \text{ EXP } 4 = 95.21 \text{ PPM}$$



<b>TABLA 1.18 GASOLINA PEMEX MAGNA</b>			
<b>COMPONENTE</b>	<b>FLUJO VOL. BBL/DIA</b>	<b>% AZUFRE</b>	<b>%S*Q</b>
<b>Butano.</b>	149.81	-	-
<b>Butano butileno de</b>	414.91	0.07194	32.94
<b>Gasolina de desintegración catalítica.</b>	16,242.24	0.126	20.96
<b>Gasolina Reformada.</b>	20,984.49	-	0
<b>Gasolina depentanizada (FCC).</b>	14,385.52	0.101	1452.90
<b>Pentano y ligero depentanizadora.</b>	243.00	0.020	48.60
<b>Base magna sin.</b>	4,285.98	0.133	57.05
<b>Refinado TAME.</b>	3,090.45	-	0
<b>Isómero de planta isomerizadora.</b>	11,107.16	-	0
<b>TOTAL.</b>	70,903.56		1618.45
			0.0228

$$\text{PPM DE AZUFRE} = 1618.45 / 70,903.56 = 0.0228 * 1 \text{ EXP } 4 = 228 \text{ PPM}$$



## **CAPITULO 2.**

### **ESTRATEGIAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LA GASOLINA.**

#### **2.1 RUTAS DE PROCESAMIENTO**

Una evaluación integral de alternativas que tenga lugar dentro de un esquema de refinación deberá comprender todas las limitantes y ventajas de la implementación de una nueva tecnología.

Cada una de las tecnologías mencionadas, es efectiva para reducir el contenido de azufre de la gasolina.

Para una refinería en particular, la elección del proceso depende de un número de factores específicos del lugar, los cuales incluyen la composición del crudo de la carga a las refinerías, las especificaciones de la gasolina comercial, la severidad de la reacción para mantener constante en número de octano y la reducción de azufre y el balance de hidrógeno en la refinería.

Con respecto a las diferentes alternativas que se pueden usar para reducir el contenido de azufre en la gasolina.

Para su evaluación, se tomó en cuenta el método de Análisis Jerárquico Multicriterio como una herramienta para la toma de decisiones al trabajo realizado para determinar la ruta óptima que cumpla con la hidrosulfurización profunda en las gasolinas.

En la refinería se pretende utilizar una planta coquizadora para poder convertir corrientes pesadas en combustibles de mayor valor. Esta planta será utilizada para el mejor procesamiento de crudo pesado implementado en la refinería de PEMEX, de manera que se tenga mayor producción de combustibles principalmente de gasolina.

El incremento de mayor cantidad de gasóleos provenientes de esta planta será llevado a las unidades FCC de esta refinería requiriendo mayor severidad en la operación, obteniéndose una mayor cantidad de corrientes con más cantidades de compuestos

Se muestra una refinería típica que presenta el problema de no cumplir con una cantidad de azufre para cumplir con TIER II; como se mostrará en los siguientes



capítulos, de manera que se harán estudios de pretratamiento y postramiento de la planta FCC dando oportunidades de estudios más profundos de mejora en un futuro; esto es, debido a que la información que se tiene es en gran parte de literatura abierta.

Existen diferentes rutas para mejorar la calidad de gasolinas con respecto al contenido de compuestos azufrados, las cuales pueden ser solamente integración en flujos a una hidrodesulfuradora, o también aplicando tecnologías de vanguardia, ya sea antes de la FCC o después de la misma.

Las rutas tecnológicas pueden ser:

- Selección de crudo.
- Fraccionamiento del contenido de azufre para la gasolina.
- Pretratamiento de corrientes de gasóleos.
- Postramiento de corrientes FCC.
- Pretratamiento y postramiento de corrientes de gasóleos y de nafta catalítica.

### **2.1.1 SELECCIÓN DE CRUDO**

El procesamiento de crudo con bajo contenido de azufre podría ser considerado cuando los precios son bajos y la diferencia entre crudo dulce y amargo es pequeña pero no es un costo efectivo para las refinerías; para el caso de México como es un país productor de petróleo, principalmente de crudo pesado no sería rentable esto, es debido a que el combustible ligero es mas caro y este, lo exporta en un gran porcentaje por ser de mayor valor.

Las refinería esta diseñadas para procesar crudos pesados de manera que una fracción muy significativa que alimenta a la FCC puede afectar en los niveles permisibles de contenido de azufre en los combustibles finales no cumpliendo con combustibles de desulfurización profunda (TIER II).

### **2.1.2 FRACCIONAMIENTO.**

El contenido de azufre puede ser reducido significativamente por remoción de un corte más pesado de la corriente de la gasolina. La Fig. 2.1 muestra como el azufre, las olefinas y aromáticos de la nafta FCC se distribuyen a través de diferentes rangos de ebullición.

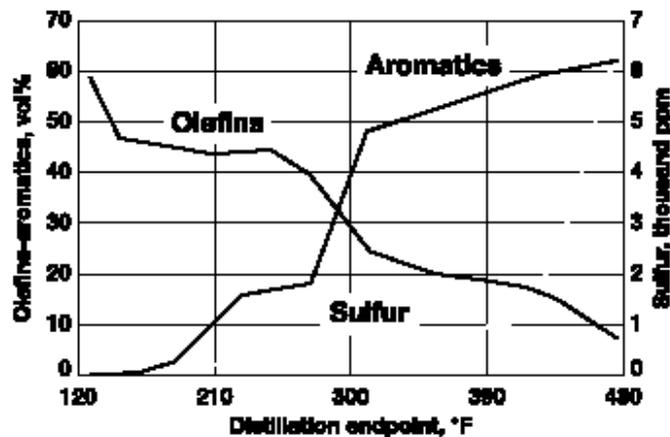


Ajustándose el fraccionamiento de la nafta FCC en un 20% puede ser incluida en el LCO reduciéndose el punto final de la gasolina y su azufre tanto como en un 60% pero afectando a combustibles secundarios que también deben de cumplir con especificaciones gubernamentales. A continuación se muestra los esquemas donde se presenta esta mejora:

- Reducción de la eficiencia de la gasolina.
- Incremento de la eficiencia del LCO.
- No cambia el contenido de azufre en los otros productos.

Pero su nivel de azufre en sus productos no se ajusta a la hidrodesulfurización profunda requerida para los combustibles en los mercados . [W. Sloley Andrew, 2001; Takashi Hagiwara 2002; Monica Peña, IMP, 2002]

FIG. 2.1 DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS POR RANGO DE EBULLICIÓN.



- Use FCC Feed pretreating methods to remove sulfur . 2003

### 2.1.3 POSTRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS

Los productos del postratamiento para cumplir las especificaciones de azufre requieren múltiples procesos. La nafta FCC podría ser fraccionada en ligera y pesada y tratarse separadamente para reducir el azufre, la llave está en manejar adecuadamente la distribución del azufre y las olefinas (Fig. 2) y minimizar la pérdida de octano debido a la saturación de las olefinas durante la



desulfurización. El LCO puede ser hidrotratado y mezclado dentro del pool de destilados. El azufre en el CSO puede llegar a ser diluido con una mezcla de bajo azufre como los destilados. [Takashi Hagiwara 2002]

#### **2.1.4 PRETRATAMIENTO DE MATERIA PRIMA A FCC.**

El pretratamiento de las gasolinas, está siendo considerada para reducir el contenido de azufre en la gasolina. Para que, después de la FCC pueda incrementar la eficiencia y al mismo tiempo bajar los niveles de azufre en gasolina y diesel además de las emisiones de  $SO_x$ .

Para la obtención de gasolinas, se considerará a la planta que obtenga mejores resultados a la de hidrotratamiento de gasóleos de vacío, además de subproductos de mayor valor agregado como es el diesel de acuerdo con TIER II.

Las ventajas de pretratamiento a la FCC pueden ser varias, como la adición de hidrógeno a la alimentación a la FCC e incrementa la eficiencia de los productos.

Al reemplazar el hidrotratamiento de la FCC con plantas de Hidrocraqueo parcial ofrece una flexibilidad en su operación con mayor nivel de conversión que una unidad de hidrocraqueo medio convencional, además de que la calidad de los destilados medios es también alta. [Takashi Hagiwara 2002; Scott W. Shorey, 1999 ]

##### **2.1.4.1 IMPACTO DEL PRETRATAMIENTO DE LA ALIMENTACIÓN SOBRE LA FCC.**

Como resultado de las necesidades de la industria de la refinación, las unidades de pretratamiento moderno son diseñadas para una desulfurización profunda que incluyen mezclas de corridas de flujos ya craqueados.

Todas las alternativas antes mencionadas para la reducción del azufre incrementan los costos de refinación [ Takashi Hagiwara , 2002]

Las unidades de HDT comerciales del Gasóleo de vacío procesan un rango amplio de niveles de desulfurización y de nitrógeno como se mostraran las tecnologías



### 2.1.4.2 TIPÓ DE PRETRATAMIENTO

Existen diferentes rutas tecnológicas de pretratamiento a seguir para le mejoramiento de la calidad de los productos después de la FCC en cuanto a la cantidad de azufre tales como lo muestra la tabla 2.1.

TABLA 2.1 PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE AZUFRE EN PROCESOS DE DISMINUCIÓN DE AZUFRE MEDIANTE HIDRÓGENO.	
PROCESO	RED. DE AZUFRE
Hidrotratamiento de destilados	85-95%
Hidrorefinación de destilados	95%
Hidrocraqueo Catalítico	90%

\*Use FCC feed pretreating methods to remove sulphur. UOP LLC. 2001

Las unidades de hidrotratamiento de destilados intermedios operan a presiones arriba de 45 kg/cm<sup>2</sup> y la remoción de azufre es de alrededor de 85 a 95% sobre el azufre de la carga.

Los niveles de azufre se reducen adicionalmente por hidrorefinación de destilados, estas unidades operan entre presiones de 63 a 105 kg/cm<sup>2</sup>, remueven el azufre en un 95% y al nitrógeno en niveles de aproximadamente de 1ppm .[ S. Tovar B.; B. Martinez 2003]

La eficiencia del proceso de hidrotratamiento se mide en función del grado de remoción de los contaminantes (azufre, nitrógeno, oxígeno) e hidrogenación de compuestos aromáticos y olefinas. Si el proceso se orienta a la hidrodesulfuración, se mide por la cantidad o porcentaje de azufre removido en la carga, para el mejoramiento de la calidad en las gasolinas se han considerado diversas opciones, las cuales se describen a continuación:

Los procesos para el hidrotratamiento se agrupan en 2 categorías generales; eliminación de carbono y adición de hidrógeno. [C. Fredrick, 2002]

Entre las técnicas de eliminación de carbono se incluyen procesos térmicos, desalfatización con solvente y craqueo catalítico fluidizado (FCC) otros procesos convierten de eliminación de carbono convierten los componentes deficientes de



hidrógeno en coque, el cual se quema en las unidades de la sección de regeneración.

Puesto que en estos procesos no se consume hidrógeno, la calidad de los productos dependerá únicamente de la calidad de la alimentación, limitándose por consecuencia cuando se deseen productos con alto contenido de hidrógeno o bajo contenido de azufre.

Las técnicas en las cuales se utiliza el hidrógeno se incluyen el hidrotratamiento e hidrodeseintegración catalítica.

El hidrotratamiento mejora la calidad del residuo, al reducir la cantidad de contaminantes, durante este proceso, el hidrógeno también es adicionado al residuo. Las altas severidades en la hidrodeseintegración favorecen ambos, tanto el hidrotratamiento así como una alta conversión de la alimentación a productos más ligeros y ricos en hidrógeno.

Se considera para este estudio las técnicas de adición de hidrógeno, esto es debido, como se ha mencionado con anterioridad en las técnicas de eliminación de carbonos al no consumir hidrógeno la calidad del producto depende únicamente de la calidad de la alimentación, para el cual el objetivo de este trabajo es la reducción profunda del contenido de azufre en las gasolinas.

Entre estas técnicas se incluyen Hidrotratamiento e hidrodeseintegración que provocan un incremento en el contenido de hidrógeno en la carga a la FCC, adicionalmente se remueven impurezas tales como el azufre, nitrógeno y metales (Hidrometalización).

## **2.2 FUNDAMENTOS PARA LA SELECCIÓN TECNOLÓGICA.**

Para elegir una tecnología viable para adecuarla a un esquema de refinación, la metodología inicia con el análisis y selección, a partir de los aspectos que deben ser considerados en una evaluación de tecnologías; los subaspectos y factores que pueden ser del tipo restrictivo, los cuales deberán de ser utilizados como “filtros” en el proceso de evaluación. Los aspectos a considerar dentro de la metodología se enlistan indicándose con las letras NA aquellos que para este



caso de estudio no son aplicables Y puedan tomarse en cuenta en el Análisis Jerárquico Multicriterio.

- Aspectos técnicos del proceso (2.2.1).
- Aspectos técnicos complementarios (2.2.2).
- Aspectos económicos-financieros (2.2.3).
- Aspectos contractuales. (NA)
- Aspectos plausibles. (2.2.4)
- Aspectos estratégicos-tácticos. (2.2.5)
- Aspectos normativos.

### **2.2.1 EVALUACIÓN DE ASPECTOS TÉCNICOS DEL PROCESO.**

En esta parte se consideran las características de la tecnología desde el punto de vista de proceso, como son: consistencia del proceso con las bases de diseño, esquema de proceso, condiciones de operación, rendimientos, características relevantes del proceso, flexibilidad, etc., Los aspectos y factores a considerar en esta evaluación son las siguientes:

- Concordancia del proceso con las bases de diseño.
  - Capacidad y Factor de Servicio.
  - Especificación de materias primas.
  - Especificaciones de productos.
  - Condiciones en límite de batería.
  - Disponibilidad de servicios auxiliares
  - Consideraciones de diseño.
  - Flexibilidad.
- Características relevantes del proceso
  - Esquema de proceso
  - Equipo (Crítico, especial, de riesgo, etc.).
  - Condiciones de operación (grado de riesgo para el operador).
  - Rendimientos
  - Características especiales de los productos
  - Pre o postratamientos necesarios
  - Integración térmica ( ahorro energético, disminución de costos).
- Actualización del proceso ( de vanguardia y cumpla con la calidad requerida a bajo costo).



- Flexibilidad del proceso.
  - Materia Prima.
  - Capacidad de operación (Caso crítico, o posibilidad de obtener otro tipo de producto que también sea valioso para la refinería).
  - Número de equipos de relevo.
  - Automatización.
  - Efecto en la inversión y en gastos de operación.
- Consumo de Materias Primas.
- Consumo de Servicios Auxiliares.
- Consumo de químicos y catalizadores
- Mano de obra requerida
  - Operación
  - Mantenimiento
  - Laboratorio
- Tratamiento de efluentes
  - Normas.
  - Sistemas de Tratamiento.
- Impacto ecológico de la tecnología.
- Riesgos implícitos en la tecnología y sistemas de seguridad.

### 2.2.2 EVALUACIÓN DE ASPECTOS TÉCNICOS-COMPLEMENTARIOS.

En esta etapa se evalúa criterios que tienen un efecto en la confianza de que la tecnología tenga un buen funcionamiento en la fase operativa de la planta, como puede ser la experiencia de los licenciadores, el alcance de los servicios ofertados, etc. Los factores a considerar son los siguientes:

- Experiencia técnica-administrativa del licenciador.
  - Número, capacidad y fecha de plantas diseñadas, en operación y en construcción (para plantas nuevas y modernizaciones).
  - Número de plantas en fase de diseño.
  - Experiencia en fabricación de equipos especiales (o referencias).
- Experiencia general de los licenciadores en ingeniería, en construcción, en operación, y en coordinación con proyectos.
- Información técnica



- Alcance del paquete de diseño de Proceso ó del paquete de Ingeniería Básica (dependerá de los servicios solicitados).
- Calidad de la información técnica suministrada.
- Servicios Profesionales adicionales.
  - Procura (nacional y en el extranjero)
  - Supervisión de la expeditación y embarque (nacional y extranjero).
  - Supervisión técnica durante la construcción.
  - Supervisión de la ingeniería de detalle.
  - Capacitación del personal.
  - Soporte del sistema de control para la automatización del proceso.
  - Supervisión en arranque, pruebas de garantías de operación.
- Características generales.
  - Estructura organizacional
  - Recurso materiales y humanos
  - Disponibilidad de horas-hombre
- Programa de trabajo de los servicios ofertados.
  - Paquete tecnológico
  - Servicios Profesionales adicionales

### 2.2.3 EVALUACIÓN ECONÓMICA-FINANCIERA.

Consiste en la determinación de los parámetros de rentabilidad del proyecto, tales como el Valor Presente Neto, Tasa Interna de Retorno, etc., tomando como base la economía proporcionada por el licenciador (costos de inversión, operación, rendimientos de productos, etc.). Los subaspectos y factores a considerar son los siguientes:

- Inversión en terreno, edificios, materiales y equipo.
- Capital de trabajo.
- Economía intrínseca del proceso.
  - Materia Primas
  - Servicios Auxiliares.
  - Catalizadores.
  - Reactivos químicos.
  - Mantenimiento.



- 
- Mano de Obra.
  - Depreciación.
  - Costos de ingeniería, licenciamiento y servicios profesionales adicionales.
  - Parámetros de rentabilidad del proyecto.
    - Tasa Interna de Retorno
    - Valor Presente Neto
    - Flujo de efectivo descontado
    - Relación beneficio / costo
    - Valor terminal
    - Tasa de rendimiento promedio
    - Periodo de retorno de la inversión.
  - Sensibilidad de la rentabilidad del proyecto a:
    - Materia Prima.
    - Precio de producto.
    - Inversión.
    - Nivel de producción (punto de equilibrio).
    - Financiamiento externo.
  - Licencia y tecnología
    - Obligaciones.
    - Derechos.
    - Restricciones.
    - Secrecía.
    - Derechos de patente.
    - Forma de Pago.
  - Garantías de la información técnica.
    - Tipo, nivel y calidad.
    - Fechas de entrega.
  - Alcance de los servicios técnicos profesionales adicionales.
    - Capacitación del personal.
    - Responsabilidad del licenciador en la supervisión de la ing. De detalle.
    - Responsabilidad del licenciador en la supervisión de la construcción.
    - Criterios y procedimientos para pruebas de comportamiento de la planta.



➤ Garantías

- Capacidad de la planta.
  - Consumo de Materias Primas.
  - Consumo de Servicios Auxiliares.
  - Consumo de Agentes Químicos.
  - Consumo de Catalizadores.
  - Especificaciones de los Productos.
  - Características de los efluentes.
  - Periodo de operación continua de la planta.
  - Emisiones atmosféricas
- Penalidades por incumplimiento.
- Confidencialidad de la información.
- Acceso a nuevos desarrollos.
- Leyes que rigen el contrato.

#### **2.2.4 EVALUACIÓN DE ASPECTOS PLAUSIBLES.**

Se hace una evaluación de los criterios macroeconómicos, políticos, sociales y ambientales, que puedan afectar en la evaluación del proyecto de inversión. Los subaspectos y factores a considerar son los siguientes:

- Criterios de Mercado.
- Sustitución de importaciones.
  - Demanda nueva
  - Exportación.
- Criterios macroeconómicos y sociales.
- Beneficios regionales (descentralización, distribución de ingreso, uso de materias primas regionales, etc.).
  - Generación de actividades económicas.
  - Integración de proyectos a los planes nacionales (de desarrollo, tecnológicos, etc.).
  - Generación de empleos.
  - Balanza de pagos.
- Criterios económico-financieros.
- Inversión /tipo, origen, composición, magnitud).
  - Insumos nacionales y valor agregado.
  - Rotación de capital (ventas /inversión total).



- Liquidez (capital de trabajo /inversión fija).
  - Costeo incremental.
  - Relación producto-capital.
  - Ocupación por unidad de capital.
- Criterios tecnológicos.
- Disponibilidad de la tecnología (nacional ó extranjera, número de tecnólogos, alternativas existentes, antigüedad de las patentes, et.).
  - Sensibilidad a la escala.
  - Características intrínsecas de la tecnología (potencial de adaptación, de asimilación, dependencia futura, grado de sofisticación, etc.).
  - Impacto ecológico de la tecnología (contaminación de materiales tóxicos, daño a la salud, aspectos eco-sociales, etc.).

## 2.2.5 EVALUACIÓN DE LOS ASPECTOS ESTRATÉGICOS-TÁCTICOS

Esta etapa tiene como objetivo ver la congruencia del proyecto con la estrategia tecnológica y general de la empresa o negocio. Los subaspectos a considerar son los siguientes.

- Usar tecnologías de punta. Este criterio se refiere al establecimiento de la condición de usar sólo tecnologías que vayan a la vanguardia.
- Usar tecnologías que incluyan en la transferencia la ventaja comercial de participar en forma directa en ciertos mercados nacionales ó internacionales.
- Usar tecnologías que provengan de un tecnólogo con el cual se haya tenido o se tenga un contrato previo. Esto, se refiere a la negociación en cuanto al precio de las regalías con un tecnólogo conocido o por la ventaja implícita de tener plantas de la misma tecnología, lo cual implica una aceleración de la curva de aprendizaje para la nueva planta y posibles ahorros en el mantenimiento y reposición del equipo.
- Congruencia de la tecnología con la estrategia tecnológica de la organización.
- Dependencia de catalizadores y precios



## 2.2.6 EVALUACIÓN DE LOS ASPECTOS NORMATIVOS.

Consiste en la evaluación de la consistencia de la tecnología en estudio con respecto a la normatividad vigente, tales como leyes y reglamentos para compras del sector público (en su caso), tratados comerciales, normas ecológicas, etc.

- Leyes y reglamentos para compras del sector público.
- Tratados de libre comercio entre México y otros países.
- Leyes y reglamentos sobre propiedad industrial.
- Reglamentos sobre seguridad e higiene.
- Normas sobre manejo de sustancias peligrosas.
- Normas ecológicas.

## 2.2 METODO JERARQUICO MULTICRITERIO (AHP). [Escobar, T. Carlos, 1992]

Este método tiene por objeto la descomposición del problema en niveles jerárquicos para determinar en forma clara, a través de la síntesis de los valores de los agentes de decisión, una medida global para cada una de las alternativas, priorizándolas o clasificándolas hasta el final.

Con la construcción de una jerarquía, cada agente de decisión hará una comparación llevada a cabo por pares ( par a par) de un nivel jerárquico dado, creando así, una matriz de decisiones cuadrada donde se representará, a partir de una escala predefinida, su opinión / preferencia de entre los elementos comparados entre sí, dado un elemento del nivel superior.

### 2.3.1 ELEMENTOS BÁSICOS DEL AHP.

Los elementos fundamentales del método AHP, son:

- Atributos y propiedades. Conjunto finito de alternativas comparadas en función de un conjunto finito de propiedades.
- Correlación binaria. Al comparar dos elementos basados en una propiedad dada, se estará llevando a cabo una comparación binaria, en la que podemos tener, como solución, una que es preferible a otra o que es indiferente.
- Escala fundamental. Ésta asocia un valor de la prioridad de un elemento sobre otro como lo muestra la tabla 2.11, que se podrá leer a través de una escala numérica de números positivos y reales.



**TABLA 2.11 LA ESCALA FUNDAMENTAL**

En el AJM, las comparaciones de los juicios se aplican a pares de elementos homogéneos. Para ello es necesario una escala fundamental de valores que representen la intensidad de los juicios

Intensidad de la importancia	Definición	Explicación
1	Importancia idéntica	Dos actividades contribuyen igualmente al objetivo.
2	Débil	
3	Importancia moderada	La experiencia y el juicio se inclinan ligeramente sobre una de las actividades.
4	Importancia moderada "plus"	
5	Importancia fuerte	La experiencia y el juicio se inclinan fuertemente a favor de una actividad.
6	Importancia fuerte "plus"	
7	Importancia muy fuerte o totalmente demostrable	Una actividad es favorecida muy fuertemente; su dominio es demostrado en la práctica.
8	Mucho muy importante	
9	Importancia extrema	La evidencia favorece una actividad sobre otras y es altamente posible ordenarla como una afirmación.
Recíprocos de los números anteriores	Si la actividad $i$ tiene un número asignado diferente de 0 cuando se compara con la actividad $j$ , entonces $j$ tiene el valor recíproco cuando se compara con $i$ .	Esta es una suposición razonable y demostrable.
Racionalidad	Las relaciones se originan a través de la escala.	Para encontrar la consistencia pueden obtenerse así $n$ valores numéricos para la matriz resultante.

\* Programación de inversiones Saaty.1995

\* Escobar, T.C. y Cols. Modelos de Jerarquización y selección optima de proyectos de investigación....Vol. 5,1990

- Jerarquía. Un conjunto de elementos ordenados, homogéneos en un sus respectivos niveles jerárquicos, siguiendo un orden de preferencia.



Para aplicar el AHP, es necesario utilizar al menos las primeras cuatro etapas del procedimiento que sigue:

**1.- Construcción del Modelo.**

El modelo se diseña en forma de una jerarquía empezando de la meta más general hacia las más particulares, las cuales se traducen en criterios requeridos para alcanzar la de mayor jerarquía. Cada criterio puede incluir subcriterios y un conjunto de alternativas que se compran contra el criterio y los subcriterios.

**2.- Estimación y juicio.**

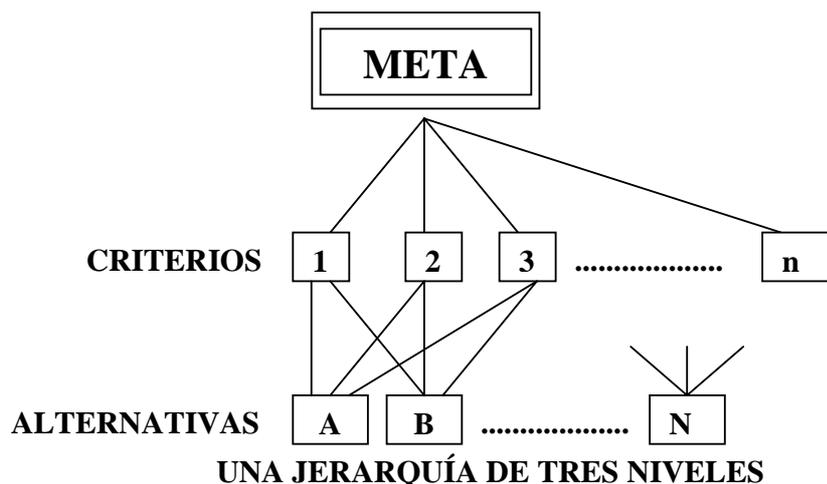
Esta etapa se lleva a cabo comparando los criterios por pares, los subcriterios (si los existen) y las alternativas se evalúan de acuerdo a tal comparación.

Las comparaciones se llevan a cabo utilizando cualesquiera de las siguientes representaciones:

- Importancia, al compararse un criterio con otro.
- Preferencia, al comparar alternativas.
- Probabilidad, al compararse la probabilidad de los resultados que puede ser usada tanto para los criterios como para las alternativas.

Uno de los tres modos de comparación se puede usar y puede expresarse en forma verbal, gráfica o numérica utilizando un formato matricial como lo muestra la fig. 2.1

FIG. 2.2 ESQUEMA DE EVALUACIÓN



Escobar, T.C., 1990



## CAPITULO 3

# TECNOLOGÍAS DE PRETRATAMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE GASOLINAS FCC.

### 3.1 TECNOLOGIAS DISPONIBLES PARA HDT (HIDROTRATAMIENTO) PARA CARGA A FCC.

Los procesos para el hidrotreatment se agrupan en dos categorías generales; eliminación de carbono y adición de hidrógeno.

Entre las técnicas de eliminación de carbono se incluyen procesos térmicos, desasfaltación con solventes y craqueo catalítico fluidizado (FCC), otros procesos de eliminación de carbono convierten los componentes deficientes de hidrógeno en coque el cual se quema en unidades de la sección de regeneración.

Puesto que estos procesos no se consume hidrógeno, la calidad de los productos dependerá únicamente de la calidad de la alimentación, como resultado, su uso se ve limitado cuando se desean productos con un alto o bajo contenido de azufre.

Por otra parte las técnicas de adición de hidrógeno incluyen hidrotreatment e hidrodésintegración, las cuales incrementan el contenido de hidrógeno en el residuo por hidrogenación catalítica. El hidrotreatment mejora la calidad de corrientes pesadas al reducir la cantidad de contaminantes, durante este proceso el hidrógeno es también adicionado a la corriente. Las altas severidades usadas en la hidrodésintegración favorecen ambos, tanto el hidrotreatment así como una alta conversión de la alimentación a productos más ligeros y ricos en hidrógeno.

#### 3.1.1 REACCIONES DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN.

La hidrodésulfuración catalítica es el proceso mediante el cual se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes por reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones de operación determinados.

Además de remover el azufre, se tienen importantes eliminaciones de compuestos de nitrógeno, cloro, metales pesados y alcalinos. Por otra parte, debido a que se efectúan reacciones de hidrogenación, se obtienen sustanciales incrementos en la calidad del producto hidrotreatado debido a la disminución en el contenido de insaturados tales como aromáticos y olefinas.

#### Reacciones de Hidrodésulfuración.

La hidrodésulfuración de los compuestos orgánicos es una reacción exotérmica e irreversible bajo las condiciones empleadas industrialmente.



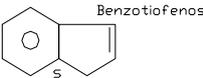
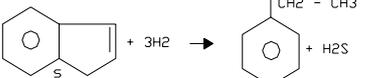
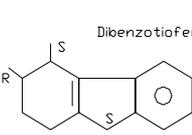
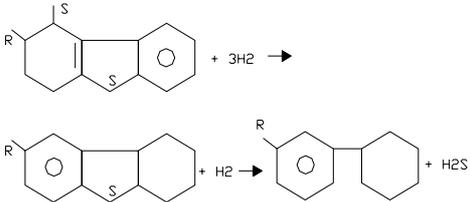
Los diferentes tipos de compuestos de azufre que se encuentran en los hidrocarburos y las reacciones básicas de desulfuración de cada tipo se muestran en la tabla . Estas reacciones ilustran que la desulfuración se logra por la ruptura de los enlaces carbono-azufre, los cuales se reemplazan por enlaces carbono-hidrógeno y azufre-hidrógeno.

### Reacciones de Hidrodenitrógenación.

Las reacciones de hidrodenitrógenación son muy importantes debido a que los compuestos de nitrógeno son precursores de  $\text{NO}_x$ , que aparecen como emisiones contaminantes y por lo tanto indeseables en los procesos de combustión.

El nitrógeno está presente en las alimentaciones a hidrotreamiento en forma de aminas alifáticas y nitrilo, de donde es relativamente fácil su remoción, pero también aparece en forma de compuestos aromáticos heterocíclicos, en los cuales es muy difícil de remover. Esta dificultad estriba en que para la remoción de nitrógeno de los compuestos organonitrogenados heterocíclicos, se requiere la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, antes de que se realice la hidrogenólisis de la unión C-N y esto sólo se logra si es muy alta la presión parcial de hidrógeno.

TABLA 3.0 REACCIONES BÁSICAS DE HIDRODESULFURACIÓN.

$\text{H}_2\text{S}$	Ninguna, usualmente se separan físicamente
Mercaptanos (R-SH)	$\text{R-SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-H} + \text{H}_2\text{S}$
Sulfuros (R-S-R?)	$\text{R-S-R?} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{R-H} + \text{R-H} + \text{R-H} + \text{H}_2\text{S}$
Disulfuros (R-S-S-R?)	$\text{R-S-S-R?} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{R-H} + \text{R?H} + 2\text{H}_2\text{S}$
 Ciclosulfuros	
 Tiofenos	
 Benzotiofenos	
 Dibenzotiofenos	

### Reacciones de Hidrodesoxigenación.

En cuanto a la eliminación de compuestos oxigenados, se sabe que los heteroátomos de oxígeno están presentes en bajas concentraciones con respecto a los compuestos nitrogenados y de azufre. Los compuestos organo-oxigenados



presentes en las cargas están dentro de 2 categorías: a) derivados de los fenoles y naftafenoles; y b) compuestos oxigenados heterocíclicos.

#### Reacciones de Hidrogenación.

La saturación de hidrocarburos es deseable para mejorar las propiedades de ignición; sin embargo para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, se requieren condiciones severas de hidrotratamiento. Los anillos simples son muy estables y es por ello que los hidrocarburos mono-aromáticos son los que requieren de mayor severidad para su hidrogenación, siguiendo después los compuestos di-aromáticos y finalmente los poli-aromáticos.

La hidrogenación de los compuestos aromáticos es una reacción reversible a las condiciones típicas del proceso. Esta, es una reacción exotérmica, por lo cual la conversión al equilibrio disminuye al aumentar la temperatura de reacción. A altas temperaturas se favorece la hidrodeseintegración y se obtienen bajas conversiones en la hidrogenación de aromáticos.

#### Reacciones de Saturación de Olefinas.

Otra reacción es la saturación de olefinas, el cual se efectúa simplemente por la adición de hidrógeno a las moléculas de hidrocarburos insaturados (moléculas con uno o más dobles enlaces carbono-carbono) para producir compuestos saturados.

#### Reacciones de hidrodeseintegración.

Estas reacciones químicas dependen principalmente de la temperatura, presión parcial de hidrógeno y del tiempo de reacción.

Los gasóleos producidos en México tienen un contenido significativo de azufre, requiriéndose mejorar su calidad, disminuyendo la cantidad de este contaminante, produciéndose gasolinas al entrar a la unidad FCC de mayor calidad.

Se considerarán para este estudio únicamente las técnicas de adición de hidrógeno, debido a que, como se ha mencionado con anterioridad la calidad del productos cuando se tiene eliminación de carbono depende directamente de la calidad de la alimentación, siendo que para el procesamiento de crudo maya, propio de las refinerías de Pemex tienen alto contenido de azufre e hidrocarburos pesados.

Entre estas técnicas se tiene el Hidrotratamiento e Hidrodeseintegración que provocan un incremento en el contenido de hidrógeno en el residuo de la hidrogenación catalítica.

Adicionalmente se remueven impurezas tales como azufre, nitrógeno y metales (Hidrodese metalización).



De forma general se considera los productos de una corriente de gasóleos como: gas combustible, nafta, destilados intermedios, aceite cíclico ligero etc...

A continuación se presentan las tecnologías comercialmente probadas de hidrotratamiento de gasóleos que emplean la técnica de adición de hidrógeno, así como una breve descripción del proceso, condiciones de operación y experiencia comercial de los principales licenciadores.

### **3.2 PROCESO H-OIL (LICENCIADOR HRI & TEXACO).** [Refining Proces, 2003]

Este proceso fue desarrollado por HRI en los 50's y posteriormente junto con Texaco. Este proceso emplea un lecho ebullente que opera de manera isotérmica de tres fases (gas, líquido y catalizador). Además de un flujo de líquido para extender el catalizador y distribuir el líquido y gas a través de un reactor.

El proceso es capaz de convertir cualquier tipo de carga a destilados, así como de desulfurar y demetalizar residuos para alimentación a unidades de coquización o FCC (Craqueo Catalítico de lecho Fluidizado), para producir combustible bajo en azufre o bien para la producción de mezclas de asfalto.

#### **VENTAJAS DEL PROCESO.**

- El sistema de lecho ebullente opera básicamente de manera isotérmica. El calor de reacción es empleado para elevar la temperatura de la alimentación aceite-hidrógeno a la temperatura del reactor.
- Las características del retromezclado de un lecho ebullente evita los taponamiento por sólidos presentes en la alimentación o por formación de coque en el sistema. El reactor opera con caídas de presiones bajas y constantes.
- Este proceso puede ser aplicado para la hidrodeshidrosulfurización e hidrodeshidrogenación, capaz de tener una conversión del 90% de gasóleos siempre y cuando se trabaje con recirculación.
- No existe limitante de metales, azufre, nitrógeno o sólidos contenidos en la alimentación debido a las ventajas inherentes al reactor de cama ebullente.

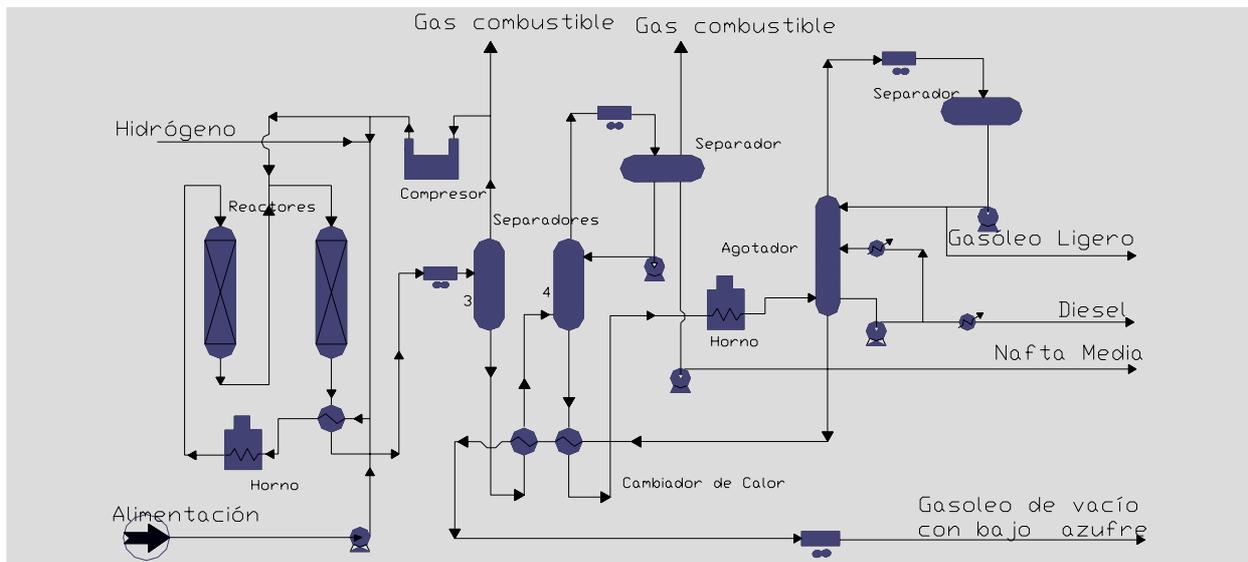


FIG. 3.1 PROCESO H OIL

**DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.**

La alimentación, principalmente de gasóleos pesados y residuos de reductora de viscosidad se mezclan con una línea de hidrógeno y llevada (previamente precalentada) a una serie de reactores en serie que opera a condiciones de operación muy severas; el producto que sale por el fondo es llevado a unos separadores verticales; los cuales separan el producto líquido del los gases tales como hidrógeno (que es recirculado a la línea de mezcla con la alimentación) y el gas combustible.

La corriente líquida obtenida de los separadores se precalienta antes de llegar a una columna fraccionadora, por medio de la cual se obtiene como productos el diesel, gasóleo ligero, nafta media y gasóleo de vacío con bajo azufre.

TABLA 3.1 CONDICIONES DE OPERACION.	
VARIABLES	CONDICIONES
Temperatura (°C)	410-450
Presión Parcial de H <sub>2</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	70.4-176
LHSV hr-1	0.1-0.9
Conversión (%)	40-95

- Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

En la tabla 3.2 y 3.3 se muestran los rendimientos y propiedades de los productos para ambos casos.



TABLA 3.2 CONVERSIÓN MODERADA						
	%w	%V	API	%w S	N wppm	Metales wppm
Alim.	--	--	7.5	4.68	2800	119
Prod.						
C1-C3	3.4	---	--	--	--	--
C4-360F	--	12.7	64.3	0.05	42	--
360-650F	--	24.7	36.8	0.15	490	--
650-1000F	--	34.5	21.8	0.83	1590	<1
1000+F	--	32.4	5.6	1.91	3300	560
TOTAL	101.7	104.3	23.5	0.98	1800	46
C4+ %w	94.1					

\* Refining Processes 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

TABLA 3.3 CONVERSIÓN ALTA						
	%w	%V	API	%w S	N wppm	Metales wppm
Alim.	--	--	7.5	4.68	2800	119
Prod.						
C1-C3	4.6	---	--	--	--	--
C4-360F	--	21.7	66.0	0.07	78	--
360-650F	--	34.6	35.0	0.27	730	--
650-1000F	--	35.2	18.5	0.99	2130	<1
1000+F	--	13.2	-3.2	2.15	4100	560
TOTAL	102.2	104.7	28.3	0.79	1650	46
C4+ %w	91.5					

\* Refining Processes 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

### 3.3 PROCESO LC- FINING. ) [Refining Process, 2003]

El Proceso LC Fining es usado para procesar corrientes pesadas, principalmente alimentaciones a las unidades de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado, y corrientes de coquizadoras.

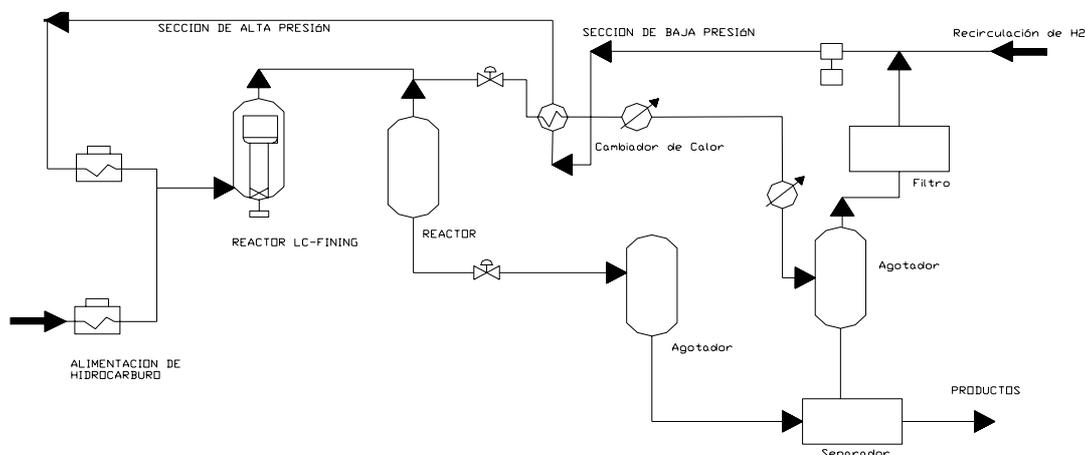


FIG. 3.2 PROCESO LC-FINING



La materia prima entra por fondos del reactor en donde intercambia calor hasta llegar a su temperatura de reacción del primer reactor de lecho ebullente, la carga, contiene un exceso de nitrógeno para una mejor operación así como una serie de splitters o agotadores para separar las corrientes de combustibles con el hidrógeno remanente el cual es comprimido y enviado nuevamente a mezclado con la alimentación. En los Splitters se separa los ligeros de los pesado.

En las tablas 3.4 y 3.5 se muestran el comportamiento operacional y los servicios auxiliares demandantes para su operación de esta tecnología.

<b>TABLA 3.4 RENDIMIENTOS Y PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS.</b>		
<b>ALIMENTACIÓN</b>	<b>RESIDUO ATMOSFÉRICO</b>	<b>RESIDUO DE VACIO</b>
Gravedad °API	12.40	4.73
Azufre %w	3.90	4.97
Ni/V ppm	18/65	39/142
Conversión % vol (1022 °F)	45	75
<b>PRODUCTOS %Vol</b>		
C4	1.11	3.57
C5-350 °F	6.89	18.25
350-700 °F	(15.24)	42.65
700-1022°F	(55-27)	19.32
1022°F	25.33	25.00
C5 °API %wS	23.7/0.54	26.6/01.66

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

<b>TABLA 3.5 CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES</b>		
<b>SERVICIO</b>	<b>RESIDUO ATMOSFERICO</b>	<b>RESIDUO DE VACIO</b>
Electricidad, kWh	8.4	16.5
Combustible Mbtu	56.1	69.8
Agua de Enfriamiento, gal	64.2	164

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

### 3.4 PROCESO HYVAHL. [Refining Process, 2003]

Es un proceso altamente eficiente en el hidrotratamiento de residuos de vacío y atmosférico, debido a que remueve asfaltenos junto con metales y compuestos de nitrógeno y azufre, por lo cual la corriente de residuos obtenido a en este proceso es un excelente combustible pues las indeseables emisiones de dichos compuestos han sido reducidas. Al mismo tiempo que los productos pesados constituyen una alimentación ideal a la FCC puesto que se elimina la posibilidad de envenenamiento del catalizador ya que se le ha removido el níquel.



Este proceso alimenta alimentaciones con un alto contenido de metales (aproximadamente 300 ppm de Ni y V), y asfáltenos (20% aprox.). La unidad Hyvahl F puede operar continuamente por más de 1 año antes de que sea necesario reemplazar el catalizador.

La principal ventaja del proceso la constituye el sistema dual de catalizador y su concepto de reactor de relevo de lecho fijo. El primer catalizador posee una gran capacidad para tratar cargas con un alto contenido de metales y es usado tanto para la hidrodesmetalización como para mejorar la conversión, este catalizador es resistente al ensuciamiento y taponamiento para los asfáltenos. Protegiendo así, al segundo catalizador del envenenamiento por metales lo cual mejora notablemente la hidrodesulfuración.

El diseño de reactores de relevo incluye dos reactores para el HDM (hidrodesmetalización), esto con la finalidad de que al remover el catalizador de uno de ellos, el resto de la unidad continúe operando, cabe mencionar que cerca del 50% de los metales son removidos en esta primera etapa.

Este proceso resulta atractivo para hidrotratar residuo atmosférico o de vacío para reducir los contaminantes e incrementar la producción de naftas y destilados intermedios a partir de fracciones más pesadas.

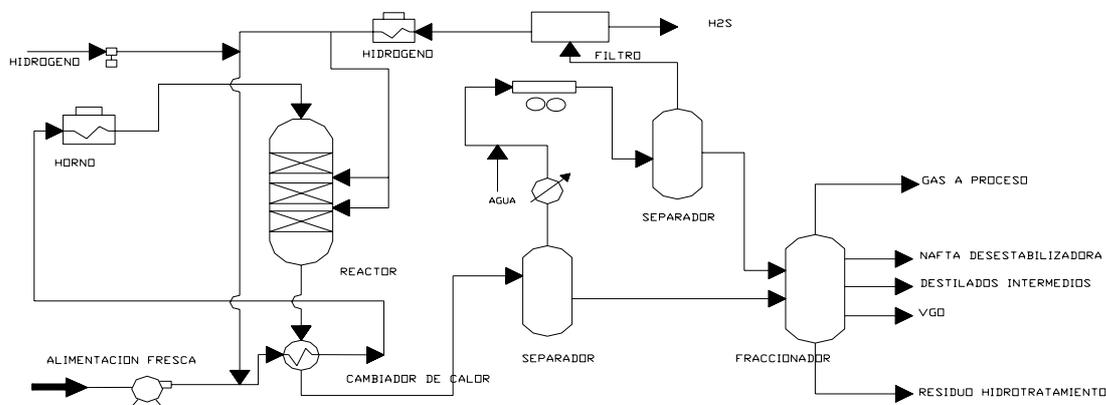


Fig. 3.3 Proceso Hyvahl

## DESCRIPCION DEL PROCESO

La alimentación se precalienta al intercambiador de calor con el efluente del último reactor antes de entrar a alguno de los 2 reactores iniciales donde una gran parte de metales son absorbidos y la hidroconversión de moléculas de alto peso molecular comienza. Posteriormente esta corriente entra a una serie de 4 reactores, donde en los dos primeros tiene lugar la hidrodemetalización y en los 2



subsecuentes la hidrodesulfurización, aquí el azufre y el nitrógeno así como los metales residuales son removidos.

Del último reactor pasa a un separador en donde la fase gas-hidrógeno es recirculada, mientras que la fase líquida pasa a un fraccionamiento convencional para la separación de naftas, destilados intermedios y corrientes más pesadas. En las tablas 3.6 y 3.7 presentan las condiciones y requerimientos para esta tecnología.

<b>TABLA 3.6 RENDIMIENTOS Y PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS</b>	
<b>ALIMENTACIÓN</b>	
Gravedad API	15.2
Azufre %w	2.59
Ni/V, ppm	3500
Conversión %Vol. (1022°F)	---
<b>PRODUCTOS % Vol.</b>	
C1-C3	1.6
C4	1.0
C5-350 °F (150°C)	4.0
350-700°F (150-350°C)	24.5

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

<b>TABLA 3.7 CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES</b>	
Electricidad, Kwh	8.52
Consumo de combustible Mbtu	53.67
Agua de enfriamiento gal.	284.07
Catalizador de reposición	30-61

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

## INSTALACIONES COMERCIALES.

Una planta de 28000 bpsd en operación en ingeniería avanzada.

### 3.5 PROCESO CHEVRON RDS/VRDS. [Refining Process, 2003]

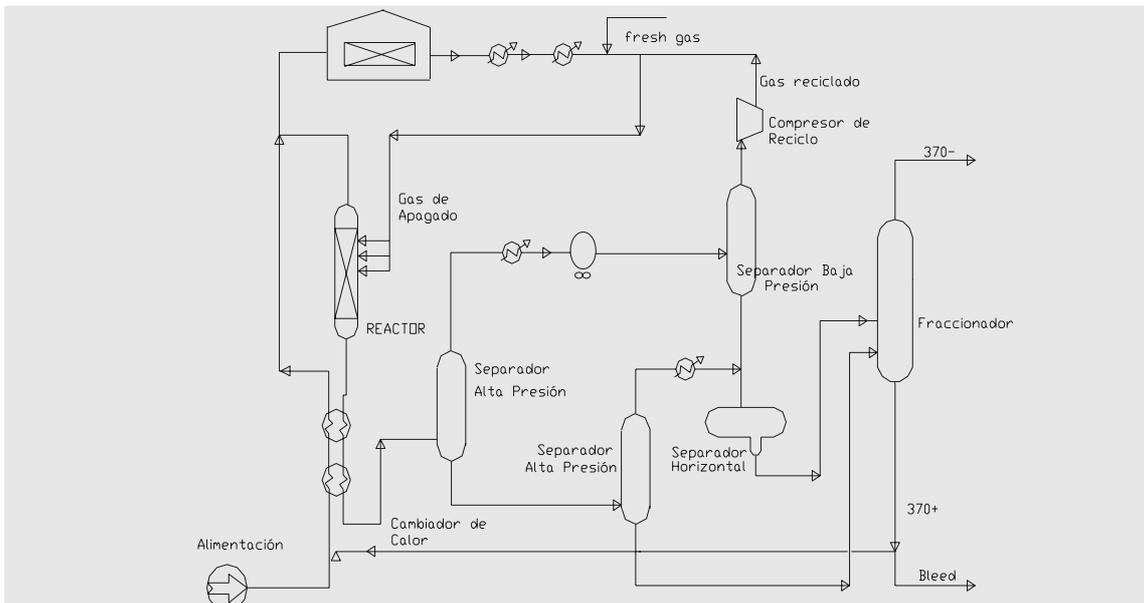


FIG. 3.4 CHEVRON RDS/VRDS

Este proceso forma parte de la tecnología de procesos de hidrotratamiento de Chevron, el cual hidrotrata gasóleos de vacío, residuos atmosféricos y de vacío para remover azufre y metales pesados.

Adicionalmente Chevron tiene la tecnología OCR (Onstream Catalyst Replacement) para la remoción de metales la cual en conjunto con el proceso RDS/VRDS para obtener productos ligeros a partir de cargas con un alto contenido de metales.

En el reactor OCR el residuo y el hidrógeno fluyen en forma ascendente desde la base del mismo; mientras que el catalizador fresco fluye en forma descendente a través del reactor siendo aquel alimentado por el domo del mismo. Ambos (carga y catalizador) se mueven a través del reactor a contracorriente, lo cual hace que el residuo “sucio” entre en contacto en primer lugar con el catalizador gastado, lo cual minimiza el taponamiento del reactor y crea una caída de presión consistente para mantener un flujo óptimo a través del mismo.

Por su diseño, la tecnología OCR puede ser fácilmente integrada a la configuración de la refinería existente. Con un significativo incremento en la capacidad de la unidad RDS/VRDS.

El hidrotratamiento de residuo requiere sistemas de catalizador y tecnologías de proceso distintos, es por ello que Chevron desarrolla y fabrica sus propios catalizadores. Recientes estudios incluyen un sistema “gradual” de catalizadores, el cual incluye varios lechos de catalizador cada uno para cada función específica



### 3.6 CHEVRON RESIDFINING. [Refining Process, 2003]

Este proceso es aplicado para convertir naftas a partir de gasóleos de vacío para obtener productos ligeros de mayor valor, tales como gasolina, LPG, alimentaciones a la reformadora catalítica así como a la FCC.

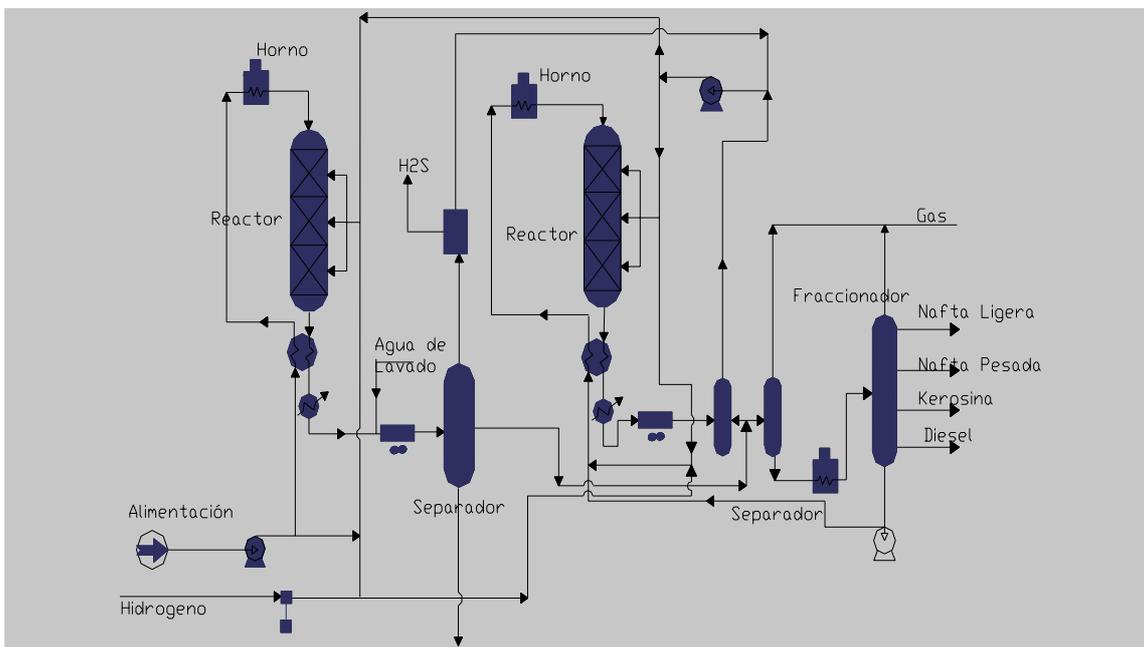


FIG. 3.5 PROCESO RESIDFINING

#### DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La alimentación de gasóleos es llevada a una serie de reactores que tienen como catalizador zeolitas para cumplir con los objetivos del proceso e hidrógeno. El gasóleo es llevado previamente precalentado a un reactor en donde por medio de hidrógeno y un catalizador se efectúan las reacciones.

Los productos convertidos se dirigen a un separador de alta presión; el gas es recirculado al reactor y el fondo se dirige a un tratamiento de aguas amargas, el producto saliente de este separador a otros separadores y posteriormente a un fraccionador en donde se obtienen nafta ligera, pesada, kerosina y diesel.



Los fondos del fraccionador son recirculados al segundo reactor pasando por cambiadores de calor y un horno para recuperar la temperatura de reacción los fondos de este, se llevan a una serie de separadores de alta presión y posteriormente regresan al fraccionador.

En los separadores se obtienen gas e hidrógeno, el cual, este último se hace recircular para alimentación a los reactores.

	%w	%v	API	%w S	N wppm	Metales wppm
Alim.	---	---	14.3	3.49	2200	---
Prod						
C6-340 °F	2.6	3.1	---	<0.01	---	---
430-650 °F	11.2	12.2	---	<0.01	---	---
650 °F+	82.2	86.3	---	0.12	---	----

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

Electricidad kWh	8
Combustible Mbtu	35
Agua de Enfriamiento, gal	35
Catalizador de Reposición	30-70

\* Refining Proceses 2003; Hydrocarbon Processing; November 2003.

Actualmente se encuentran 2 unidades para la desulfurización de combustóleo, recientemente se construyó una para residuo de vacío. [*Hydrocarbon Processing*, Feb 2002]

### 3.7 SELECCIÓN TECNOLÓGICA

Con el fin de seleccionar la tecnología de hidrotreatmento para la disminución de azufre antes de entrar a la planta FCC e incrementar la mayor cantidad de gasolinas, se mencionaron anteriormente algunas de las tecnologías capaces de cumplir con el objetivo del presente trabajo, todas estas, están probadas comercialmente; adecuándose en términos técnicos y económicos; se presenta a continuación la metodología empleada. Como se mencionó anteriormente se realizará estableciéndose una serie de criterios de calificación a las tecnologías presentadas en la tabla 3.10 para realizar mediante el software Decisión Plus la selección jerárquica multicriterio.



En este caso de estudio, la información disponible con la cual se llevó a cabo el método de evaluación fue tomada de literatura abierta, razón por la cual algunos de los conceptos básicos de la “Metodología para la búsqueda, evaluación y negociación de tecnologías de proceso no son aplicables ya que para ello se requiere información proporcionada directamente por el licenciador como por ejemplo datos más precisos acerca de la inversión, costos de operación, copias del contrato, garantías, etc.

Para el presente trabajo solo son aplicable los aspectos del proceso, se consideran únicamente: Esquema del equipo de proceso principal, Equipo, condiciones de operación – En forma general-, rendimientos, Especificaciones de materias primas y Productos, pre o postratamiento de procesos Integración térmica y número de equipos de relevo, Consumo de Servicios Auxiliares, Inversión y gastos de operación; Mientras que para el subaspecto “2” Evaluación de aspectos técnicos complementarios.

Se consideraron únicamente dos. Experiencia del licenciador en cuanto a número y capacidad de plantas de diseño, construcción y operación, y experiencia en fabricación de quipos especiales.

Esto es, debido a la información disponible tomada de literatura abierta presenta estos aspectos de forma general. Y para poder llevar a cabo un estudio más detallado se requiere información más específica proporcionada por el licenciador. A pesar de esto, es posible tener una idea clara de las características de cada uno de los procesos desde el punto de vista técnico y económico.

Para llevar acabo la metodología descrita con anterioridad se construyó la tabla 3.10, en la cual se compara los datos disponibles y de mayor relevancia para los tecnólogos concursantes, como son, características de la carga (peso específico, gravedad, % peso de azufre, % peso de nitrógeno, consumo de H<sub>2</sub> y conversión entre otros), Rendimientos de productos, Servicios auxiliares, así como la experiencia (unidades instaladas y unidades en diseño y/o construcción).

Como puede observarse en la tabla 3.10 antes mencionada es difícil establecer una comparación entre los tecnólogos, ya que, por ejemplo en lo que a conversión se refiere se observa que el proceso Residfining de Exxon Research, es el que tiene un valor mayor (97% de hidrodeshulfuración).

En lo que respecta a consumos de hidrógeno, combustible y agua de enfriamiento este mismo tecnólogo presenta los valores más bajos.

Por otra parte, un parámetro muy importante es la experiencia de los tecnólogos en lo que a unidades instaladas o en construcción se refiere.

Este último parámetro es determinante en la selección debido a que estos procesos son de alta complejidad y son muy similares entre sí.



A continuación se muestra la tabla comparativa (tabla 3.10) con respecto a experiencia, vida de catalizador, condiciones de operación y tipo de subproductos para poder asignarle peso, que debido a la información obtenida de literatura abierta no es necesario aplicar algún método para elegir a la óptima para una refinería típica.



<b>TABLA 3.10 COMPARACIÓN DE TECNOLOGIAS</b>					
<b>PROCESO</b>	<b>LC-Fining</b>	<b>Hyvahl F</b>	<b>H-Oil</b>	<b>Residfining</b>	<b>RDS/VDRS</b>
<b>Licenciador</b>	ABB Lummus Amoco Oil Co	IFP	HRI & Texaco	Exxon Research	Chevron R&T
<b>Capacidad de la Planta, BPD</b>	30,000-41,000	25,000	20,000		40,000
<b>Costo de la inversión, US\$/bpd carga</b>	3300-6200	5000-6000	3900-5300	2500-4500	3000-3400+OCR
<b>Características de la carga</b>	Res. Atm.	Topped Crude	Res. Vacío	Res. Atm	Res. Vacío
<b>Peso específico 20/4 °C</b>		0.965	---		
<b>Gravedad °API</b>	12.4	15.2	---	14.3	6.2
<b>Azufre Total, % peso</b>	3.9	2.59	5.33	3.49	4.8
<b>Nitrógeno total, % peso</b>	---	0.35	0.44	0.22	0.35
<b>Ni/V (*Ni/V), ppm</b>	1400	191*		5.6/38.4	200
<b>Consumo de H<sub>2</sub>, pie<sup>3</sup>/lb</b>	45		1130	950	1100
<b>Conversión, % Vol. (1022°F)</b>			55	97/-(1)	88/76(1)
<b>Rendimiento produce, % Vol.</b>					
H <sub>2</sub> S-NH <sub>3</sub> (% peso)	---	2.7	5.2	---	
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (% peso)	---	1.6	1.9	1.9(2)	
C <sub>4</sub>	1.1	1.7	1.5	---	
C <sub>5</sub> -221 °C	10	13.6	9.7	3.1	4.8
221-371 °C	16.1	21.5	19.6	12.2	8.4
371-565 °C	63.9	54.9	33.8	86.3(3)	23.1
565+°C	12.7	15.5	41.4		67.5
Productos C <sub>4</sub> +	103.8	107.2	106	101.6	
Peso específico C <sub>4</sub> +	---	---	0.93	---	
<b>Servicios auxiliares/bbl carga</b>					
Combustible, MBTu	56.1	53.67	65.9	35	64-76
Electricidad, Kwh	8.4	8.52	10.9	8	7-7.4
Vapor (Export), lb	35.5			25(4)	8 a 9
Vapor de Media, lb		74.09		10	25-34
Agua de Enfriamiento, gal	64.2	284.07	237.8	35	145-157
Cat de reposición, cts\$/lb		30-61	38-70	30-70	
<b>Experiencia</b>					
Unidades instaladas	6	2	6	2	22
Unidad diseño y/o const.		2	2	1	6

NOTAS

(1) HDS/HDN

(2) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

(3) RENDIMIENTO 650 °F +

(4) CONSUMO DE VAPOR DE 600 PSIG





Para la determinación de las calificaciones en la selección tecnológica, fue asesorada por personal experto en unidades de Hidrotratamiento de Petróleos Mexicanos.

Determinándose como se muestra en la Fig. 4.2 las siguientes calificaciones terminales:

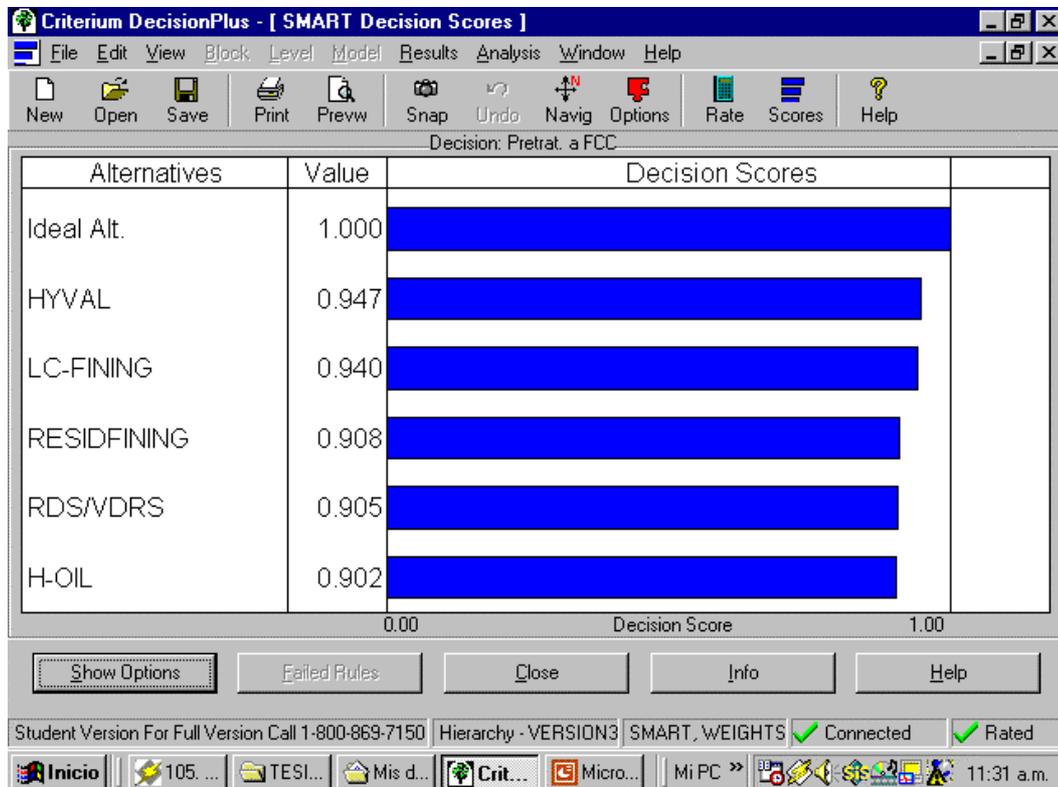
Fig. 4.2 Calificaciones terminales del análisis jerárquico multicriterio.

Lowest Level	LC-FINING	HYVAL	H-OIL	RESIDFINI	RDS/VDRS	Model
Requerimiento de Hidrogeno	0.970	1.000	0.800	0.890	0.850	0.136
Rendimiento de Productos	0.970	0.960	0.950	0.970	0.940	0.147
Remocion de azufre	0.900	0.900	0.950	0.930	0.930	0.151
Presión	0.970	0.970	0.800	0.820	0.820	0.073
Temperatura	0.970	0.970	0.800	0.820	0.820	0.073
Tipo de Catalizador	0.900	0.950	0.950	0.950	0.900	0.144
Experiencia industrial	0.950	0.930	0.970	0.900	1.000	0.140
Riesgo	0.900	0.900	0.850	0.850	0.850	0.068
Operabilidad y Mantto	0.950	0.950	0.930	0.940	0.940	0.068
Results	0.940	0.947	0.902	0.908	0.905	

Al aplicar la forma de selección jerárquica multicriterio se obtiene los siguientes resultados:



Fig. 4.3 Resultados del método AHP para el Pretratamiento a la FCC.



Como se puede ver en la anterior figura 4.3, finalmente se determinaron 2 tecnologías debido a su cercanía en resultados, las cuales cumplen ampliamente con las expectativas del objetivo de esta tesis, como son: LC-Fining del licenciador ABB Lummus/Amoco Oil Co. Y la tecnología Hyval del licenciador IFP desde el punto de vista técnico del tecnólogo que presenta mas bajo costo , así como su bajo consumo de servicios auxiliares.

Determinándose de acuerdo en la tabla 4.10 LC-Fining por ser de mayor rendimiento de productos, así como en su bajo costo y su versatilidad de procesamiento.

A continuación se muestra la inclusión de esta planta en la refinería con los cambios y/o requerimientos necesarios con cambios en capacidad de procesamiento de la refinería.



## 4.2 INCLUSIÓN DE LA PLANTA EN REFINERÍA

Para poder determinar la inclusión de nuevas unidades al esquema de refinación con el objetivo de aumentar la calidad de las gasolinas el presente trabajo se enfoca a la sección de la Planta de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado (FCC) por motivos dados a conocer en capítulos anteriores. En la tabla 4.1 se muestran los datos de la Refinería Salina Cruz la cual se toma como base para este estudio:

**TABLA 4.1  
PLANTAS EXISTENTES EN LA REFINERIA**

PLANTA	CAPACIDAD DE DISEÑO (BPSD)	SITUACION
Destilación Primaria	60,000	En Op.
Destilación Primaria	60,000	En Op.
Destilación Primaria y Secundaria	52,000	En Op.
Destilación Primaria y Secundaria	13,000	En Op.
Destilación al Vacío	55,000	En Op.
Desintegración Catalítica FCC	45,000	En Op.
Coquizadora	10,000	En Op.
Reformadora de Gasolinas (1)	20,000	En Op.
Desasfaltadora con Propano	35,000	En Op.
HDS de Gasolinas	40,000	En Op.
HDS de Dest. Intermedios (1)	5,000	En Op.
HDS de Dest. Intermedios (2)	35,000	En Op.
Fraccionamiento de Gases/Gasolinas	20,000	En Op.
Alquilación	3,595	En Op.
Recuperadora de Azufre	160	En Op.
Gas Amargo CH	1017 (MM3/D)	En Op.

### 4.2.1 BALANCE DE MATERIA INICIAL

La refinería proporcionó el balance de materia inicial de todo el complejo para poder determinar un pretratamiento. En la siguiente tabla se muestra un diagrama de bloques simplificado de la refinería indicándose en miles de barriles por día (MBPD) aquéllas alimentaciones, corrientes y productos importantes para cumplir el objetivo de este trabajo.



## 4.2.2 BASES TÉCNICAS DE ESTUDIO.

### 4.2.2.1 CRUDO

El crudo alimentado es una mezcla (Istmo 15% Vol. – Maya 85% Vol.) basado en estudios de alimentación de crudo para las refinerías de Pemex-Refinación. La información de rendimiento de la carga promedio para cada uno de los casos se muestra en la siguiente tabla 4.2.

TABLA 4.2 CARGA A CASO BASE							
	BPD	lb/h	API	Sg	%S	%V	%P
LPG Y LIGEROS	1,190.5	9,408.5	130.0000	0.5411		0.6610	0.4030
NAFTA	31,725.2	327,291.4	68.8270	0.7064	0.0553	17.6250	14.0350
TUBOSINA	11,225.3	130,078.7	46.8450	0.7934	0.2000	6.2360	5.5780
KEROSINA	22,790.8	276,774.7	38.6780	0.8315	0.2200	12.6620	11.8690
DIESEL	16,006.5	205,236.6	29.6800	0.8779	1.7800	8.8930	8.8010
GASOLEO ATM.	6,980.0	91,994.8	25.3060	0.9024	2.2100	3.8780	3.9450
RESIDUO ATM	90,081.7	1,291,112.3	12.6920	0.9813	4.2500	50.0450	55.3670
TOTAL	180,000.0	2,331,897.1	28.0260	0.8870	2.6420	100	100

Maximizando la carga a la de diseño se obtienen como se muestra en la tabla 4.3 los siguientes resultados:

TABLA 4.3 CARGA A CASO MODIFICADO							
	BPD	lb/h	API	Sg	%S	%V	%P
LPG Y LIGEROS	1,223.6	9,670	130.0000	0.5411		0.6610	0.4030
NAFTA	32,606.4	336,380	68.8270	0.7064	0.0553	17.6250	14.0350
TUBOSINA	11,537.0	133,691	46.8450	0.7934	0.2000	6.2360	5.5780
KEROSINA	23,423.6	284,459	38.6770	0.8315	0.2200	12.6620	11.8690
DIESEL	16,451.7	210,944	29.6800	0.8779	1.7800	8.8930	8.8010
GASOLEO ATM.	7,173.3	94,543	25.3050	0.9024	2.2100	3.8780	3.9450
RESIDUO ATM	92,582.5	1,326,957	12.3920	0.9813	4.2500	50.0450	55.3670
TOTAL	184,998	2,396,643	28.0260	0.8870	2.6420	100	100



### 4.2.3 CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES

El consumo de servicios auxiliares por planta se presenta en la tabla 4.4 Estos factores fueron calculados al dividir el promedio anual de la carga a cada planta entre el promedio anual de los servicios auxiliares para este mismo año.

TABLA 4.4 CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES (CASO BASE)						
SERVICIO	CARGA	COMBUSTIBLE	VAPOR DE BAJA Y MEDIA	VAPOR DE ALTA	ENERGÍA ELECTRICA	AGUA DE ENFRIAMIENTO
UNIDADES	MBD	MMBTU/D	TOND	TOND	MWHR/D	M3/D
PTA DESTILACIÓN PRIMARIA	56.374	3053.077	743.341	....	22.154	46083.957
PTA DESTILACIÓN PRIMARIA	59.341	4123.286	651.363	....	19.840	38303.476
PTA DEST PRIMARIA Y SECUNDARIA	51.429	4204.523	605.235	....	25.754	56113.507
PTA DEST PRIMARIA Y SECUNDARIA	12.857	2131.606	173.433	....	11.749	20362.629
PLANTA DESTILACIÓN A VACÍO	53.491	4308.884	413.911	400.381	8.080	18070.210
FCC	44.507	10722.294	1795.431	1250.664	57.412	315541.962
PTA COQIZADORA	11.412	3451.391	1194.389	202.767	11.265	48355.487
REFORMADORA DE GASOLINAS	18.303	4756.728	-----	....	107.891	38771.150
DESASFALTADORA CON C3	30.023	1425.926	4307.341	....	6.992	248366.505
HDS DE GASOLINAS	31.777	1512.010	217.098	....	40.925	19845.831
HDS DE DESTILADOS INTERMEDIOS	39.523	1758.900	597.046	....	44.199	95643.867
PTA FRACCIONAMIENTO DE GASES/GASOLINAS	24.017	655.358	291.877	....	6.073	59983.052
PTA DE ALQUILACIÓN CON ACIDO FLUORIDRICO	4.294	1866.560	237.244	....	19.523	13814.614
RECUPERADORA DE AZUFRE	117 MMBTU/TON	0.255 MMBTU/TON	966 MMBTU/TON	....	16.67 MWHR/TON S	4.63 M3/TON
TRATAMIENTO DE GAS AMARGO	1017.97 MMB/D	---	----	0.354.04 TON/VAP/MM 3	19.76 MWHR/MMB	102.6 M3/MMB
TOTALES		43952.00	24497.03	2207.86	415.77	1028856.22

### 4.2.4 BASES ECONOMICAS

#### 4.2.4.1 ESCENARIO DE PRECIOS Y PRODUCTOS, MATERIAS PRIMAS Y COSTOS DE SERVICIOS AUXILIARES Y CATALIZADORES.

Para Poder llevar a cabo el estudio de la inclusión de una nueva unidad fue necesario conocer datos respecto a los precios de materias primas y productos así como también el consumo de servicios auxiliares y catalizadores con sus costos respectivos. Cabe mencionar que se consideran constantes en toda esta tesis.

En la tabla 4.5 se muestran los precios promedio de los productos que se obtienen en la refinería así como también de la materia prima que para este caso se considera únicamente al crudo.



**TABLA 4.5 PRECIOS DE PRODUCTOS**

PRODUCTOS	US \$ /BBL
Gasolina Magna	78.517
Gasolina Premium	111.799
LPG	63.993
Diesel	78.660
Diesel sin	94.401
Turbosina	69.822
Coque \$/Ton	
Azufre \$/Ton	391.508
Materia p. Negro de Humo	37.039
Combustóleo pesado	34.790
Combustóleo intermedio	49.672
Asfalto AC-20	47.881
Asfalto AC-30	47.881
MATERIA PRIMA	
Crudo	25.180

INEGI, Banco de México 2005

**TABLA 4.6 COSTO DE SERVICIOS AUXILIARES**

SERVICIO	COSTO UNITARIO	\$/
COMBUSTIBLE	34.7950	BBL
VAPOR DE MEDIA Y BAJA PRESION	27.5220	TON
VAPOR DE ALTA	28.5167	TON
ENERGIA ELECTRICA	118	MWH
AGUA DE ENFRIAMIENTO	0.0789	M3

**TABLA 4.7 COSTO DE CATALIZADORES POR PLANTA**

PLANTA	COSTO UNITARIO (\$/UNIDAD)	UNIDAD
HDS de Nafta	0.1807	BBL DE CARGA
HDS de Kerosina	0.2149	BBL DE CARGA
HDS de Diesel	0.1088	BBL DE CARGA
Endulzadora	0.0799	MMPIE3
Reformación de Naftas	0.2421	BBL DE CARGA
FCC	0.3661	BBL DE CARGA
Rec. De Azufre	0.0179	TON DE AZUFRE
Isomerización C5's y C6's	0.5206	BBL DE CARGA
Alquilación de iC4-Olefinas	0.1104	BBL DE CARGA
Hidrogenación Selectiva. C4=	0.0106	BBL DE CARGA
Hidrógeno (por Reform).	47.1707	MMPIE3 ST



#### 4.2.5 HORIZONTE DE PLANEACION

Para este tipo de proyecto y por su complejidad de este tipo de plantas se considera un horizonte de planeación de 3 años de diseño/construcción; y 15 años de operación.

#### 4.2.6 PARÁMETROS DE RENTABILIDAD.

Se considerará la Tasa Interna de Retorno (TIR) únicamente, considera el valor del dinero en el tiempo y parte desde las inversiones iniciales, las entradas y salidas derivadas del desempeño durante la vida del proyecto.

#### 4.2.7 BALANCE DE MATERIA Y ESTIMACIÓN DE LOS REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS AUXILIARES Y CATALIZADORES.

Los datos fueron obtenidos a partir de un programa manejado en la refinería de manera que se puede adaptar a las necesidades del objeto de este estudio.

Se realizó el alcance de los productos principales obtenidos en las simulaciones para ambos casos. En la tabla 4.8 se muestra dicho balance indicándose también el número de la corriente de acuerdo a los diagramas.

**TABLA 4.8 PRODUCTOS PRINCIPALES**

PRODUCTOS	CASO BASE	CASO MODIFICADO
GAS COMBUSTIBLE (LB/Hr)	38,996.80	79,520.30
GAS LPG (LB/Hr)	3,056.14	3,258.27
GASOLINA (BPD)	49,546.58	60,929.79
TURBOSINA (BPD)	4,872.96	4,997.15
DIESEL (BPD)	16,882.02	0.00
DIESEL SIN (BPD)	30,087.99	600,001.00
COMBUSTOLEO (BPD)	41,502.86	24,563.25
ASFALTO (BPD)	18,153.79	16,867.83
COQUE (LB/Hr)	39,447.69	35,685.54
AZUFRE (LB/Hr)	10,649.77	41,130.99

Así también se muestra en la tabla 4.9 Y 4.10 Los requerimientos de hidrógeno el caso base y modificado para cada una de las plantas.



En las tablas 4.11 y 4.12 de muestran las capacidades de diseño y las capacidades calculadas por el simulador para los caso base y modificado para cada una de las plantas.

Por otras parte en la tabla 4.13 se muestran los costos de catalizadores por planta en función de las capacidades para los casos base y modificado respectivamente.

En la tabla 4.14 se muestran los servicios auxiliares, para el caso base la información fue obtenida directamente de la refinería y los otros fueron calculados.

**TABLA 4.9 BALANCE DE HIDROGENO (CASO BASE)**

PLANTA	HIDROGENO LB/H	SCF/B CARGA (MMSCFD)
HDS DE KEROSINA	-293.84	-267.999
HDS DE DIESEL	-3,226.97	-420.330
HDS DE NAFTA	-799.30	-113.309
REFORMACION DE NAFTAS	4,408.02	1084.945
ISOMERIZACIÓN C5 Y C6	-734.60	-380.665
HIDROGENACIÓN SELECTIVA. C4=	-1.45	-1.386
TOTAL	-655.35	

**TABLA 4.10 BALANCE DE HIDROGENO (CASO MODIFICADO)**

PLANTA	HIDROGENO LB/H	SCF/B CARGA (MMSCFD)
HDS DE KEROSINA	-2,145.79	-279.687
HDT DE RESIDUO	-10,547.28	-820.023
HDS DE DIESEL	-3,073.51	-559.994
HDS DE NAFTA	-927.02	-115.544
REFORMACION DE NAFTAS	5,068.92	1096.989
ISOMERIZACIÓN C5 Y C6	-844.74	-384.891
HIDROGENACIÓN SELECTIVA. C4=	-1.45	-1.374
TOTAL	-12,470.86	

Como se presenta en las dos tablas anteriores se puede observar que existen valores negativos, esto es debido a la falta de hidrógeno, para cubrir en los dos casos (caso base y caso modificado).



**TABLA 4.11 CAPACIDAD DE LAS PLANTAS Y % DE USO DE LA CAP INSTALADA (CASO BASE)**

PLANTA	CAPACIDAD CALCULADA	CAPACIDAD DE DISEÑO	% USO	UNIDAD
DESTILACION PRIMARIA	180,000	185,000	97.30	BPSD DE CARGA
HDS DESTILADOS INTERMEDIOS	39,523	40,000	98.81	BPSD DE CARGA
TURBOSINA	4,939			
DIESEL	34,584			
DESTILACION DE VACIO	53,491	55,000	97.26	BPSD DE CARGA
DESALFALTADORA	30,023	35,000	85.78	BPSD DE CARGA
DESTILACION AL VACÍO	36,591	37,000	98.90	BPSD DE CARGA
COQUIZACIÓN	11,412	12,000	95.10	BPSD DE CARGA
FCC	44,507	45,000	98.91	BPSD DE CARGA
HIDRODESULFURADORA DE NAFTA	31,777	40,000	79.44	BPSD DE CARGA
REFORMACION D ENAFTAS	18,303	20,000	91.51	BPSD DE CARGA
ISOMERIZACION DE C5's Y C6's	8,693	10,500	82.79	BPSD DE CARGA
SEPARADOR PROPANO-PROPENO	3,904	4,000	97.59	BPSD DE CARGA
HIDROGENACION DE C4=	4,718	4,500	104.84	BPSD DE CARGA C3's
ALQUILACION DE iC4-OLEFINA	4,294	3,595	119.45	BPSD DE CARGA
RECUPERADORA DE AZUFRE	116	160	72.32	T/SD DE ALQ
HIDROGENO (POR REFORM)	3	10	29.67	MMSCFSD H2

**TABLA 4.12 CAPACIDAD DE LAS PLANTAS Y % DE USO DE LA CAPACIDAD INSTALADA (CASO MODIFICADO)**

PLANTA	CAPACIDAD CALCULADA	CAPACIDAD DE DISEÑO	% USO	UNIDAD
DESTILACION PRIMARIA	184,998	185,000	100.00	BPSD DE CARGA
HDS DESTILADOS INTERMEDIOS	34,961	40,000	87.40	BPSD DE CARGA
TURBOSINA	4,997			
DIESEL	29,994			
HDT A FCC (nueva)	58,584	60,000	97.64	BPSD DE CARGA
DESTILACION DE VACIO	49,502	55,000	90.00	BPSD DE CARGA
DESALFALTADORA	27,785	35,000	79.38	BPSD DE CARGA
DESTILACION AL VACÍO	34,000	37,000	91.89	BPSD DE CARGA
COQUIZACIÓN	10,584	12,000	88.20	BPSD DE CARGA
FCC	45,257	45,000	100.57	BPSD DE CARGA
HDS DE NAFTA	36,542	40,000	91.35	BPSD DE CARGA
REFORMACION DE NAFTA	21,047	20,000	105.23	BPSD DE CARGA
ISOMERIZACION DE C5's Y C6's	9,997	10,500	95.21	BPSD DE CARGA
SEPARADOR PROPANO-PROPENO	3,969	4,000	99.22	BPSD DE CARGA
HIDROGENACION DE C4=	4,797	4,500	106.60	BPSD DE CARGA C3's
ALQUILACION DE iC4-OLEFINA	4,284	3,595	119.16	BPSD DE CARGA
RECUPERADORA DE AZUFRE (NUEVA)	288	300	96.00	T/SD DE ALQ
RECUPERADORA DE AZUFRE	117	160	73.12	T/SD DE ALQ
HIDROGENO (NUEVA)	24.00	25.00	96.00	MMSCFSD H2
HIDROGENO (POR REFORM)	10	10	100.00	MMSCFSD H2



**TABLA 4.13 COSTO DE CATALIZADORES POR PLANTA (CASO MODIFICADO)**

PLANTA	COSTO UNITARIO (\$/UNIDAD)	COSTO ANUAL (MM USD\$)
HDS de Nafta (bbl de carga)	0,1807	2,1553
HDS de Kerosina (bbl de carga)	0,2149	0,3504
Reformación de Naftas (bbl de carga)	0,2421	1,6628
FCC (bbl de carga)	0,3661	5,4072
Rec. De Azufre (Ton Azufre)	0,0179	0,0024
Isomerización C5's/C6's (bbl de carga)	0,5206	1,6986
Alquilación de iC4-Olefinas (bbl de carga)	0,1104	0,1544
Hidrogenación Selectiva. C4= (bbl de carga)	0,0106	0,0001
Hidrógeno (por Reform). (bbl de carga)	47,1707	0,1557

**TABLA 4.14 CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES (CASO MODIFICADO)**

SERVICIO	CARGA	COMBUSTIBLE	VAPOR DE BAJA Y MEDIA	VAPOR DE ALTA	ENERGÍA ELECTRICA	AGUA DE ENFRIAMIENTO
UNIDADES	MBD	MMBTU/MB	TON/MB	TON/MB	MW hr/mb	m3/MB
PTA DESTILACIÓN PRIMARIA	60.00	3248.97	791.15	....	23.580	49048.080
PTA DESTILACIÓN PRIMARIA	60.00	4169.06	658.63	....	20.060	38728.683
PTA DEST PRIMARIA Y SECUNDARIA	52.00	4251.20	611.95	....	26.040	56736.423
PTA DEST PRIMARIA Y SECUNDARIA	13.00	2155.27	175.36	....	11.880	20588.674
PLANTA DESTILACIÓN A VACÍO	49.50	3987.54	383.05	370.5162948	7.470	16722.603
FCC	45.26	10902.75	1825.65	1271.707283	58.379	320852.631
PTA COQIZADORA	10.58	3200.89	1107.70	188.0581194	10.440	44845.822
REFORMADORA DE GASOLINAS	21.05	5469.92	.....	....	124.069	44584.194
DESASFALTADORA CON C3	27.78	1319.60	3986.16	....	6.470	229847.142
HDS DE GASOLINAS	36.54	1738.72	249.65	....	47.070	22821.562
HDS DE DESTILADOS INTERMEDIOS	34.99	1570.03	523.67	....	39.540	83489.495
PTA FRACCIONAMIENTO DE GASES/G	24.28	662.63	295.12	....	6.140	23567.264
PTA DE ALQUILACIÓN CON ACIDO FL	4.28	1862.07	236.68	....	19.480	59838.782
RECUPERADORA DE AZUFRE	448 TON/D	0.99 MMBTU/TON	740.22 TON V/TON	....	83 MwRT/TON	17.93 M3/TON
TRATAMIENTO DE GAS AMARGO	1016.99 MM3/D	---	2439.94 TON V/MM	357.98 TON V/MM3	6.98 MW r/MM	03.73 M3/MM3
HDT A FCC	58.58	6215.72	390.98	1524.00	784.41	38112.57
<b>TOTALES</b>		50756.342	27415.756	3712.263	1265.867	1049905.541



### 4.3 EVALUACIÓN ECONOMICA GLOBAL DE LA REFINERIA.

En base a los cálculos de los centros de operación (egresos) y los ingresos que se obtienen por ventas de productos se calculó la TIR (Tasa Interna de Rendimiento) para comparar ambos casos.

Se considera que para el caso base no hay inversión debido a que se encuentra en operación, mientras que para el caso modificado se considera una inversión de tres años, los cuales se desglosan en el primero el 20% para el primer año, para el segundo el 50% y el 30% para el restante durante el tercer año.

En la tabla 4.15 se muestra la mano de obra.

Para el caso base se muestran los cálculos; en las tablas 4.16, 4.17, el cálculo de los egresos e ingresos, mientras que en las tablas 4.18 se muestra el cálculo de flujo de efectivo. En la tabla 4.22 se presenta el costo de inversión de las plantas.

Puesto que para el caso base no hay inversión no es posible realizar el cálculo de la TIR, y sólo servirá para el calculo de la TIR incremental al comparar el caso base y el modificado.

Para el caso modificado se muestran las tablas 4.19 y 4.20 las cuales representan los egresos y los ingresos, en la tabla 4.21 el flujo de efectivo, así como el desglose de la inversión requerida para las nuevas plantas se presenta en la tabla 4.22. Y por último en la tabla 4.23 se muestra el cálculo de la TIR incremental para su comparación respectiva.

Para poder calcular los egresos se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

Para el Mantenimiento se considera como el 3% de la inversión para límites de batería y el 1% de otras inversiones

En la consideración de los Gastos Generales de la Planta se tomó como el 65% de la mano de obra de operación y mantenimiento.

Los gastos fijos directos consideran el 45 % de la mano de obra de operación que incluyen materia prima, costo de catalizadores y Serv. Auxiliares, maquinaria, mobiliario, construcción etc.

Los gastos indirectos de la planta se tomó en cuenta el 1.5 % de la inversión, correspondiente al costo por seguros de planta.

No se incluye financiamiento.

Se considera una inversión en el último año del 10%



**TABLA 4.15 CALCULO DE LA MANO DE OBRA.**

CONCEPTO	No. DE PERSONAS POR PLANTA	COSTO UNITARIOS (USD/AÑO)	COSTO TOTAL (USD/AÑO)
Operador Especialista de Plantas	5	28900	144500
Operador de Segunda Planta	5	25500	127500
Ayudante de Operador Especialista de Planta	4	18700	74800
Supervisión Técnica			
Jefe de Sector de Operación	3	59500	178.500
<b>TOTAL</b>			<b>525.300</b>

Datos obtenidos de salarios pemex-Refinacion 2003

**TABLA 4.16 ANALISIS ECONOMICO ANUAL (EGRESOS)  
CASO BASE**

CONCEPTO	CONSUMO	COSTO UNITARIO	MM DLS/AÑO
AGUA DE ENFRIAMIENTO (M3/D)	1.028.856,22	0.0928452 US\$/M3	31,523
VAPOR DE BAJA (TON/D)		20.5586 US\$/TON	0,000
VAPOR DE MEDIA (TON/D)	24.497,03	27.522 US\$/TON	222,488
VAPOR DE ALTA (TON/DIA)	2.207,86	28.517 US\$/TON	20,777
COMBUSTIBLE (MMBTU/D)	43.952,00	37.9 US\$/BBL	86,843
ENERGIA ELECTRICA (MW-H/D)	415,77	89.25 US\$/MW-H	16,242
CATALIZADORES Y QUIMICOS			51,895
TOTAL DE SERV. AUX.			188,118
<b>CRUDO (BPD)</b>	180.000	25.18 DLS/BBL	1495,692
i-BUTANO (BPD)	1.134	0.0659 US\$/BBL	0,082
COMBUSTOLEO (BPD)	0	37.90 US\$/BBL	0,000
GAS NATURAL (LB/H)	2.211,43	0.11506 US\$/LB	2,015
GASTOS DE MANO DE OBRA			1,742
GASTOS DE MANTENIMIENTO			22,891
GASTOS GENERALES DE LA PLANTA			16,011
GASTOS FIJOS DIRECTOS			0,784
GASTOS INDIRECTOS			0,000
<b>TOTAL</b>			<b>2157,102</b>



<b>TABLA 4.17 ANALISIS ECONOMICO ANUAL ( CASO BASE)</b>			
<b>INGRESOS</b>			
<b>PRODUCTO</b>	<b>PRODUCCIÓN</b>	<b>COSTO UNITARIO</b>	<b>MMU.S. DLLS.</b>
GAS COMB. (LB/H)	38.996,80	0.11 US\$/LB	33,974
GAS LPG (BPD)	3.056,14	57.08 US\$/BBL	57,567
GASOLINA (BPD)	49.546,58	78.517 US\$/LB	1283,782
TURBOSINA (BPD)	4.872,96	69.822 US\$/LB	112,279
DIESEL (BPD)	16.882,02	94.401 US\$/BBL	525,914
DIESEL SIN (BPD)	30.087,99	94.401 US\$/BBL	937,311
COMBUSTOLEO (BPD)	41.502,86	37.9 US\$/BBL	519,076
ASFALTO (BPD)	18.153,79	47.881 US\$/LB	286,843
COQUE (LB/H)	39.447,69	0.0000 US\$/LB	0,000
AZUFRE (LB/H)	10.649,77	0.1227 US\$/LB	10,346
<b>TOTAL DE INGRESOS</b>			<b>3767,093</b>

<b>TABLA 4,18 FLUJO DE EFECTIVO</b>			
<b>AÑO</b>	<b>EGRESOS</b>	<b>INGRESOS</b>	<b>FLUJO DE EFECTIVO</b>
0	0	0	0
1	0	0	0
2	0	0	0
3	2157,102	3767,093	1609,990
4	2157,102	3767,093	1609,990
5	2157,102	3767,093	1609,990
6	2157,102	3767,093	1609,990
7	2157,102	3767,093	1609,990
8	2157,102	3767,093	1609,990
9	2157,102	3767,093	1609,990
10	2157,102	3767,093	1609,990
11	2157,102	3767,093	1609,990
12	2157,102	3767,093	1609,990
13	2157,102	3767,093	1609,990
14	2157,102	3767,093	1609,990
15	2157,102	4143,802	1986,700



<b>TABLA 4.19 ANALISIS ECONOMICO ANUAL ( CASO MODIFICADO)</b>			
<b>INGRESOS</b>			
<b>PRODUCTO</b>	<b>PRODUCCIÓN</b>	<b>COSTO UNITARIO</b>	<b>MMU.S. DLLS.</b>
GAS COMB. (LB/H)	79.520,30	0.11 US\$/LB	69,278
GAS LPG (BPD)	3.258,27	57.08 US\$/BBL	61,374
GASOLINA (BPD)	60.929,79	78.517 US\$/LB	1578,728
TURBOSINA (BPD)	4.997,15	69.822 US\$/LB	115,141
DIESEL (BPD)	0,00	94.401 US\$/BBL	0,000
DIESEL SIN (BPD)	60.006,40	94.401 US\$/BBL	1869,339
COMBUSTOLEO (BPD)	24.563,25	37.9 US\$/BBL	307,213
ASFALTO (BPD)	16.867,83	47.881 US\$/LB	266,524
COQUE (LB/H)	35.685,54	0.0000 US\$/LB	0,000
AZUFRE (LB/H)	41.130,99	0.1227 US\$/LB	39,970
<b>TOTAL DE INGRESOS</b>			<b>4307,567</b>

<b>TABLA 4.20 ANALISIS ECONOMICO ANUAL (EGRESOS)</b>			
<b>CASO MODIFICADO</b>			
<b>CONCEPTO</b>	<b>CONSUMO</b>	<b>COSTO UNITARIO</b>	<b>MM DLS/AÑO</b>
AGUA DE ENFRIAMIENTO (M3/D)	1.049.905,54	0.0928452 US\$/M3	32,168
VAPOR DE BAJA (TON/D)	0,00	20.5586 US\$/TON	0,000
VAPOR DE MEDIA (TON/D)	27.415,76	27.522 US\$/TON	248,997
VAPOR DE ALTA (TON/DIA)	3.712,26	28.517 US\$/TON	34,935
COMBUSTIBLE (MMBTU/D)	50.756,34	37.9 US\$/BBL	86,843
ENERGIA ELECTRICA (MW-H/D)	1.265,87	89.25 US\$/MW-H	37,283
CATALIZADORES Y QUIMICOS			50,494
TOTAL DE SERV. AUX.			288,520
CRUDO (BPD)	184.998	25.18 DLS/BBL	1537,223
i-BUTANO (BPD)	1.131	0.0659 US\$/BBL	0,082
COMBUSTOLEO (BPD)	0	37.90 US\$/BBL	0,000
GAS NATURAL (LB/H)	42.553,57	0.11506 US\$/LB	1,616
GASTOS DE MANO DE OBRA			0,525
GASTOS DE MANTENIMIENTO			52,000
GASTOS GENERALES DE LA PLANTA			34,141
GASTOS FIJOS DIRECTOS			0,236
GASTOS INDIRECTOS			26,000
<b>TOTAL</b>			<b>2431,063</b>



**TABLA 4.21 FLUJO DE EFECTIVO**

AÑO	EGRESOS	INGRESOS	FLUJO DE EFECTIVO
0	263,6	0	-263,6
1	1152,57	0	-1152,57
2	395,405	0	-395,405
3	2431,063	4307,567	1876,504
4	2431,063	4307,567	1876,504
5	2431,063	4307,567	1876,504
6	2431,063	4307,567	1876,504
7	2431,063	4307,567	1876,504
8	2431,063	4307,567	1876,504
9	2431,063	4307,567	1876,504
10	2431,063	4307,567	1876,504
11	2431,063	4307,567	1876,504
12	2431,063	4307,567	1876,504
13	2431,063	4307,567	1876,504
14	2431,063	4307,567	1876,504
15	2431,063	4738,324	2307,261

**TABLA 4.22 COSTO DE INVERSION DE PLANTAS (MMDLS)**

COSTO DE INVERSION DE PLANTAS	INVERSION EN L.B.	INTEGRACION	INV TOTAL
DESTILACION PRIMARIA	0	0	0
HDS DE KEROSINA	0	0	0
HDT A FCC	1.444,44	288,89	1.733,32
DESTILACIÓN DE VACIO	0	0	0
DESASFALTADORA CON C3	0	0	0
DESTILACION DE VACIO	0	0	0
COQUIZACION	0	0	0
FCC	0	0	0
HDS DE NAFTAS	0	0	0
REFORMACION DE NAFTAS	0	0	0
ISOMERIZACION DE C5's Y C6's	0	0	0
SEPARADOR PROPANO-PROPENO	0	0	0
HIDROGENACION DE C4=	0	0	0
ALQUILACION DE I <sub>c4</sub> -olefina	0	0	0
RECUPERADORA DE AZUFRE (EXIST)	0	0	0
RECUPERADORA DE AZUFRE (NUEVA)	65,08	13,01	78,09
ENDULZADORA	105,44	21,09	126,53
HIDROGENO (POR REFORM)	127,75	25,55	153,29
<b>TOTAL MMUSD</b>	<b>1.742,70</b>	<b>348,54</b>	<b>2.091,24</b>

Como se puede observar en la planta anterior para poder adicionar una nueva planta no solo requiere inversión de la misma si no que también es necesario otras mas como lo demuestra en tablas anteriores, esto es debido a los requerimientos de mayor cantidad de servicios auxiliares, además de hidrógeno y por supuesto de catalizadores



TABLA 4.23 TIR INCREMENTAL			
AÑOS	CASO BASE	CASO MODIFICADO	DIFERENCIA
0	0,0	-263,6	-263,6
1	0,0	-1152,6	-1152,6
2	0,0	-395,4	-395,4
3	1624,4	1888,9	264,5
4	1624,4	1888,9	264,5
5	1624,4	1888,9	264,5
6	1624,4	1888,9	264,5
7	1624,4	1888,9	264,5
8	1624,4	1888,9	264,5
9	1624,4	1888,9	264,5
10	1624,4	1888,9	264,5
11	1624,4	1888,9	264,5
12	1624,4	1888,9	264,5
13	1624,4	1888,9	264,5
14	1624,4	1888,9	264,5
15	2001,1	2319,6	318,6
<b>TIR</b>			7,82%

En el presente capítulo, con esta propuesta adicionalmente a la estrategia que se pretende realizar podemos observar que es necesario llevar a cabo un cambio integral de toda la refinería, esto es debido a que existen “cuellos de botella” en algunas de las plantas de proceso dentro de la misma de manera que no puedan procesar el “exceso” de productos en algunas de ellas como se presentó en una de las tablas; no obstante la necesidad de cumplir con la calidad ecológica actual y futura (2010), hace que de esta manera parezca una opción para la solución del problema de la disminución de azufre en los combustibles, cabe mencionar que con esta media no solo se disminuye el contenido de azufre en las gasolinas, si no que también en el diesel y otros productos que van en la misma corriente al entrar a la FCC que es flexible para la producción ya sea de uno u otro combustible antes mencionado (diesel / gasolina), así como la reducción de contaminantes a la atmósfera.



## CAPITULO 5.

### TECNOLOGIAS DE POSTRATAMIENTO PARA LA REDUCCION DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS DE LA FCC.

#### 5.1 ELECCION DE UN POSTRATAMIENTO DESPUÉS DE LA FCC.

Analizando las estrategias para poder cumplir con el objetivo del mejoramiento de la calidad de las gasolinas provenientes de la FCC para cumplir con las reglamentaciones gubernamentales y los pronósticos futuros.

Se obtuvo el valor de 12470.86 Lb/Hr de hidrógeno para la alimentación de una refinería, con una capacidad de 185,000 BLSPD, en la cual se muestra un mejoramiento y aumento de la calidad de la gasolina.

Un análisis de los casos en donde no se pretendía eliminar en su casi totalidad el contenido de azufre, se consideraba el pretratamiento una opción de inversión pero debido a la cantidad de hidrógeno requerido para procesar la corriente, se presenta una nueva estrategia la cual es el postratamiento.

El postratamiento es considerado para el procesamiento de las corrientes después de la planta de Craqueo Catalítico de Lecho fluidizado (FCC); para ello, existen mas de 6 tecnologías que se consideran capaces para cumplir con las expectativas por la EPA (Environment Protection Agency) para reducir el contenido de azufre en la gasolina proveniente de la FCC, y que serán tomadas en México como se mencionó anteriormente. [W.K. Shiflett and L.D. Krenzke, 2002]

Para esto, las tecnologías se han subdividido en tres tipos genéricos como se muestran en la tabla 5.1

TABLA 5.1 TIPO DE HDT POR TECNOLOGIA	
TIPO DE PROCESO	PROCESO
HDS SELECTIVO	IFP Prime G+
	ExxonMobil Scaffining.
Desulfurización profunda con recuperación de octano plus.	UOP ISAL
	ExxonMobil Octgain
Nuevas Variantes.	Phillips S-Zorb.

\*What are the options to meet Tier II sulfur requirements?; Hydrocarbon Processing; February 2001



## 5.2 ALTERNATIVAS DE MINIMIZACIÓN DE AZUFRE PROVENIENTE DE GASOLINAS CATALITICAS

Para cumplir con las especificaciones de la disminución en cuanto el contenido de azufre en las gasolinas provenientes de una planta FCC con la mínima presencia de olefinas con mejora o manteniéndose el octanaje, existen diversas rutas para realizarse a través de medios convencionales en la extracción de mercaptanos (étil, propil y butil mercaptanos). Sin embargo la extracción de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> mercaptanos no resulta óptimos para la nafta catalítica ligera. [J. A. Reid and D. R. McPhaul., 1999; W. Sloley Andrew,2001]

Existen diversas maneras para disminuir el contenido de azufre, no así, sean las menos costosas. En las refinerías de Petróleos Mexicanos, con las nuevas configuraciones implementadas, se hace notar una influencia muy importante de pretratamiento de la materia prima a FCC, esto es debido al incremento en porcentajes de crudos pesados y las nuevas reglamentaciones dadas a conocer primero por EPA y actualmente por El Instituto Nacional de Ecología. No obstante, en el futuro se harán cada vez más rígidas que conllevaran a calcular relaciones beneficio/costo altas.

Las ventajas y desventajas para generar nafta catalítica con recuperación de azufre puede llegar a variar en base a la configuración de una refinería.

Las plantas FCC, tienen características similares y pueden llegar a variar en:

- Capacidad utilizada.
- Objetivos de procesamiento.
- Configuración de la unidad.

Algunos métodos para procesar la nafta catalítica se muestran a continuación; aun así, existen muchos otros para producirla. La importancia de cada ventaja o desventaja pueden llegar a variar con base a la misma configuración general y dependiendo de los límites de la unidad, operación, alimentación y sistema catalítico.



### 5.3 PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO COMO ALTERNATIVA DE REDUCIR AZUFRE EN GASOLINAS.

El hidrotratamiento catalítico es el proceso mediante el cual se remueve los contaminantes (S, N, O) y se hidrogenan los compuestos insaturados y aromáticos presentes en una fracción del petróleo. El procesamiento catalítico ha sido de vital importancia dentro de la refinación del petróleo desde la introducción de la desintegración catalítica (catalytic cracking) en 1937, hasta tener una cantidad de procesos aplicables en una refinería para cumplir con la demandas de productos en el mercado. [Maples E. Robert; 1994]

El tratamiento catalítico con hidrógeno (1953), es una de los procesos más versátiles basado en el principio de la hidrogenación de fracciones del petróleo para la remoción de contaminantes como el azufre, nitrógeno y saturación de compuestos olefínicos y aromáticos . [Maples E. Robert; 1994]

El hidrógeno es indispensable para mantener una presión parcial en el sistema de reacción, saturar los hidrocarburos y eliminar las impurezas que se han removido de las moléculas.

En la industria de la refinación el tratamiento catalítico con hidrógeno se le llama “hidrotratamiento catalítico” (HDT) y se define como el contacto de la fracción del petróleo con hidrógeno, con la presencia de un catalizador selectivo-activo y bajo condiciones adecuadas de operación. [Speight G. James, 1990]

### 5.4 HIDROTRATAMIENTO DE LA DESTILACIÓN CATALITICA. [Speight G. James, 1997; Maples E. Robert, 1999]

Esta tecnología ha reportado mejoras de una desulfurización de hasta el 90% de la gasolina catalítica manteniendo altas eficiencias y pérdidas mínimas de octano.

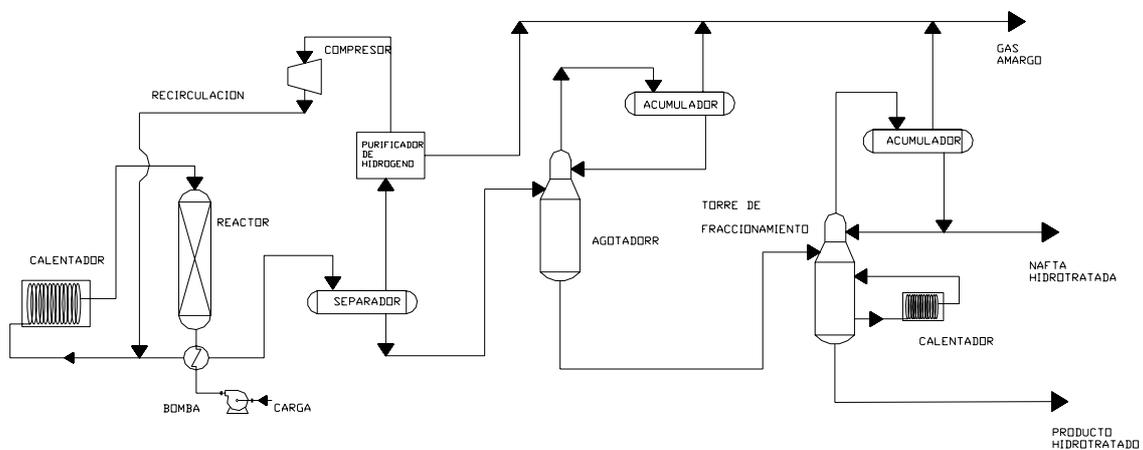
La destilación es muy importante, se utiliza como un paso en los pretratamientos, con los cuales los compuestos de alto azufre reaccionan y son removidas con los productos de fondos.

La alimentación es mezclada con gas rico en hidrógeno antes o después es precalentada a la temperatura de entrada propia del reactor para minimizar los craqueos de alimentación se considera una temperatura 550 °F.



La mezcla entra a la sección superior del reactor de lecho fijo, que en la presencia de un catalizador, el hidrógeno reacciona con la alimentación para producir sulfuro de hidrógeno, amonio, hidrocarburos saturados

Consiste en la mezcla reaccionantes de los destilados que provienen de una desintegración catalítica con gas hidrógeno que posteriormente se ponen en contacto con una cama de catalizador como lo muestra la Fig. 5.1



Speight G. James; Fuel Science and technology handbook, 1997.;Maples E. Robert; Petroleum Refinery Process Economics; 1999

FIG. 5.1 ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO

La carga primeramente se presuriza a una presión un poco mas alta que la de la sección de reacción, se mezcla con el hidrógeno de recirculación que también se encuentra presurizado y se precalienta en un calentador a fuego directo a la temperatura de reacción.

La carga caliente y el gas hidrógeno de recirculación se introducen por la parte superior del reactor, interiormente se tiene una cama de catalizador, donde la temperatura es del orden de 280°C a 425°C y presión de 28 a 170 kg/cm<sup>2</sup> e hidrógeno del orden de 300 a 10000 ft<sup>3</sup>/b, que dependen del tipo de carga de acuerdo a la tabla 5.2.



<b>CONDICIONES DE PROCESO</b>	<b>Naftas</b>	<b>GLP Destilados intermedios</b>	<b>Residuos</b>
<b>Presión kg/cm<sup>2</sup></b>	28-35	54-70	55-170
<b>Temperatura °C</b>	280-320	340-380	380-425
<b>LHSV</b>	6-10	1.5-3.5	0.2-1.0
<b>H<sub>2</sub>/C ft<sup>3</sup>/lb</b>	300-600	1800-2000	2000-10000
<b>Vida del catalizador (años)</b>	-10	6-10	½ -1

\*Fuentes: Speight G. James; Fuel Science and technology handbook, 1997.; Maples E. Robert; Petroleum Refinery Process Economics; 1999

El efluente de la reacción se envía a la sección de separación por medio de un tanque de separación líquido-vapor. El vapor es rico en ligeros principalmente en hidrógeno, se le inyecta agua de lavado con objeto de remover las sales de amonio formadas; se enfría y posteriormente se introduce a un separador para eliminar el agua amarga y los hidrocarburos se condensan, se endulzan con amina y son comprimidos para recircularse nuevamente a la sección de reacción con hidrógeno.

El líquido del primer separador se expande para separarse en un tercer separador el que se obtiene como vapor, una corriente de gas residual que se envía tratamiento y después a límite de batería; por la parte inferior de la torre se obtiene el destilado intermedio hidrotratado.

Condiciones de operación: La etapa de reacción opera de 80 a 85 kg/cm<sup>2</sup>, temperaturas de 360<sup>a</sup> 380 °C, las dos etapas de separación de ligeros operan a una presión entre 70-80 kg/cm<sup>2</sup> y de 15 a 20 kg/cm<sup>2</sup>, la torre fraccionadora agotadora a una presión entre 2-5 kg/cm<sup>2</sup>.

Los ligeros son sub.-fraccionados nuevamente al igual que la corriente de pesados para mantener las olefinas aun desulfurizadas, su pérdida de octano varía entre 0.1 a 1.

Este proceso aunado con el de la HDS podría llegar a reducir hasta del 95% del azufre en la gasolina, esto se realiza por medio del sistema de lechos duales con inyección de hidrógeno en una columna de destilación



Para los tratamientos de la FCC primero se realiza en dos reactores en serie, el primero constituida de una columna simple y la siguiente de dos lechos para una reducción máxima de azufre. En la primera columna reacciona el azufre de los mercaptanos con el exceso de olefinas para obtener compuestos de azufre mas pesados.

Los fondos de la primer columna son alimentados a la segunda columna donde la nafta media y la nafta pesada son desulfurizadas catalíticamente en dos zonas separadas de reacción.

El hidrógeno se adiciona a cada columna a niveles de presión típicas al reformador de hidrógeno. La primera unidad usa un sistema de lecho dual para el tratamiento de la nafta pesada.

## **5.5 HIDROPROCESAMIENTO DE LECHO FIJO, BAJA PRESION.**

Forma parte del hidrotratamiento de naturaleza no destructiva o simple hidrogenación, es generalmente usada para el propósito de mejorar la calidad del producto fuera de una alteración apreciable en el rango de ebullición. Las condiciones de procesamiento están empleadas para alterar únicamente los materiales inestables de la alimentación. Las olefinas son saturadas y los compuestos inestables como las diolefinas evitan la formación de gomas.

Este método utiliza propiamente, bajas presiones y todos operan de la misma manera, hidroprocesamiento de lecho fijo para reconfigurar selectivamente los componentes de mas bajo octano de su rango de alimentación de gasolina. La ventaja es que controlan el hidrotratamiento en cuanto el contenido de azufre y el octano en el pool de gasolinas.

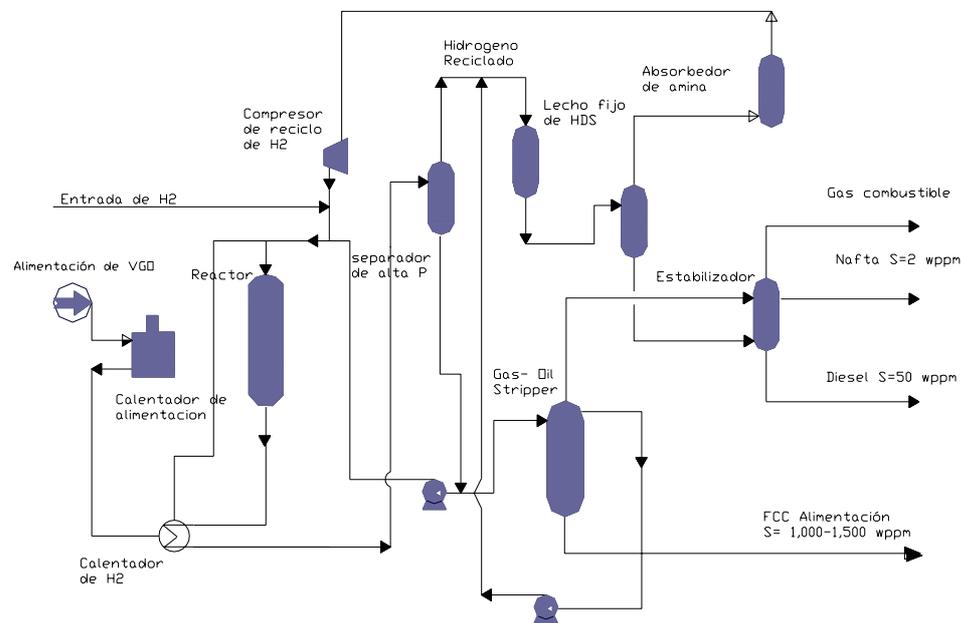
Los procesos de hidroprocesamiento pueden llegar a requerir una o mas etapas, dependiendo del grado de selectividad en la calidad del producto y el contenido de impurezas en la alimentación, ejemplo de estos son los Gofining descritos como un hidroprocesamiento de lecho fijo.

El Gofining es un proceso de lecho fijo regenerativo empleando un tamiz molecular de catalizador. Los procesos pueden llegar a emplear etapas simples o



de dos etapas de craqueo con operaciones típicas de 500 a 800°F y de presión 1000 a 2000 psig.

La temperatura y presión varían con la edad del catalizador, el producto obtenido y las propiedades de la unidad. Para muchas alimentaciones el uso de una etapa simple va a permitir la total conversión de la alimentación a materiales a gasolina y productos ligeros por tratamiento de alimentaciones pesadas, para un reactor en dos etapas se muestra en la Fig. 5.2 cabe señalar que es el mismo flujo de proceso para una planta de etapa simple.



\*Hydrocarbon Processing; February 2003

FIG. 5.2 PLANTA DE PROCESO GOFINING.

La alimentación fresca es mezclada con hidrógeno presurizado y gas de reciclo (de alto contenido de hidrógeno) pasando por un calentador y posteriormente al primer reactor. la primera etapa es operada a una temperatura en la cual pueda convertir en un 40 a 50% Vol. de la nafta catalítica con impurezas a compuestos mejores a 400°F en su punto de ebullición.

El efluente del reactor se dirige a una serie de intercambiadores de calor y después a separadores de alta presión donde los gases ricos en hidrógeno son separados y enviados a la primera etapa de mezclado.



El producto (líquido) proveniente de los separadores es enviado a una columna de destilación donde la gasolina y las fracciones ligeras se obtienen por la parte superior de la columna y los productos pesados son mezclados con gas hidrógeno y enviados a la segunda etapa del reactor. Aquí, la temperatura es mantenida hasta obtener una conversión total de 50 a 70% Vol. por paso de cada reactor.

El producto de la segunda etapa es combinado con el producto de la primera etapa previa a la columna de fraccionamiento.

Los reactores contienen varios lechos de catalizadores. Los lechos separados se deben a la eficiencia de contacto de la mezcla de alimentación y la inyección de gas hidrógeno para el control de la temperatura y la operación de l catalizador.

Para una total conversión de alimentación de destilados a gasolinas, el butano y la eficiencia de líquidos pesados son generalmente de 120 a 125% Vol. de alimentación fresca.

Cabe señalar que la nafta catalítica será fraccionada con un reflujo y un lecho de fraccionamiento entre la nafta pesada y el recibidor de baja presión (tambor elevado).

Su flexibilidad es mejorada aún por el uso de un sistema catalítico que promueve una serie de reacciones de mejora de octano. Este proceso es convencional al hidrotratador de nafta, al igual que en su costo y operación.

El costo por ahorro de octano ya que no requiere la presencia de gran cantidad de MTBE para mantener el octano o por la pérdida de eficiencia y que sustituye la presencia del MTBE a una corriente hidrotratada.

## **5.6 HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA**

El hidrotratamiento de nafta es generalmente una práctica para preparar el catalizador para ser alimentado a la reformadora y los dos procesos son tratados en una unidad por muchas refinaciones.



Normalmente en la reformación contiene azufre con una porción de metales nobles presentes. La primer propuesta de hidrotratamiento de naftas es la reducción de azufre contenido a un nivel tolerable.

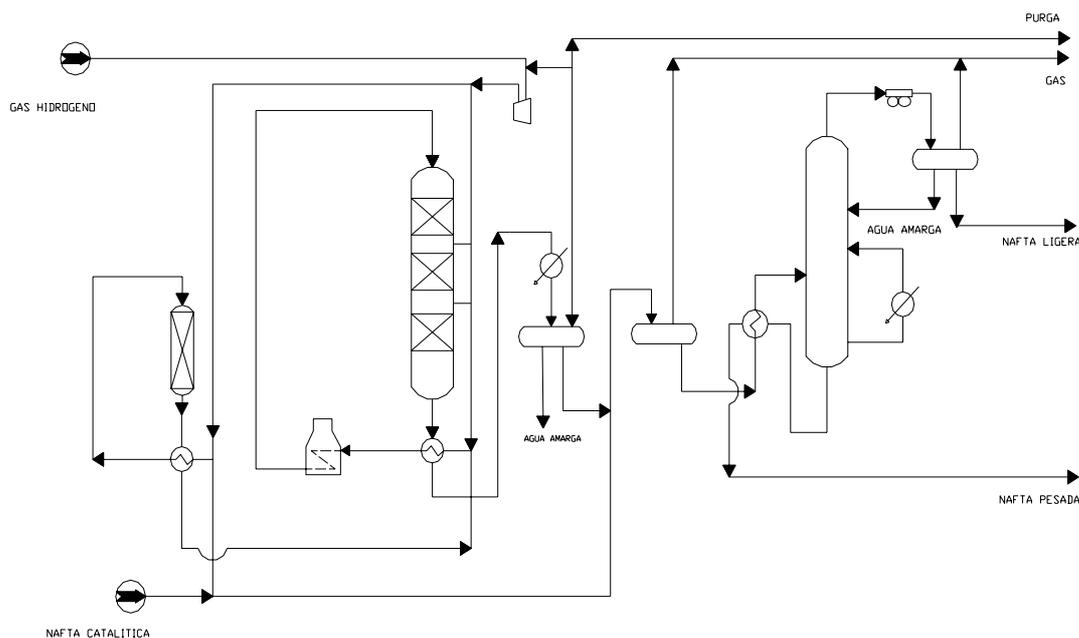


FIG. 5.3 HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA.

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

### 5.6.1 DESCRIPCIÓN DE HIDROTRATAMIENTO DE NAFTAS.

La corriente de alimentación es combinada hidrógeno de reciclado y calentado en un calentador antes de llegar a un reactor de lecho fijo. El efluente del reactor es separado en unos separadores de alta presión, en corriente de gas y de líquido. La alta presión del líquido es flashseada en separadores de baja presión produciendo una corriente de gas y el líquido es alimentado a una fraccionadora. El gas es enviado a una planta de gas para la recuperación de ligeros. El líquido es fraccionado a compuestos mas ligeros con menor punto de ebullición.

Sus equipos principales básicamente consisten de un calentador, un reactor y separadores a baja presión, un compresor para reciclado y un tratamiento de naftas (splitter). Además, cuando es alimentada una nafta de pesada existe un



separador adicional que puede preceder al reactor. Esto es para saturación selectiva, bajo condiciones medias los acetilenos y dienos pueden presentarse y evitar el incremento de temperaturas produciendo reacciones exotérmicas.

Cuando la nafta proviene de almacenamiento algunas veces se coloca una columna agotadora entre los separadores y un precalentamiento para remover el oxígeno.

### **5.7 PROCESO SCANFINING (HIDROFINACION SELECTIVA DE LA NAFTA CATALITICA).** [*Hydrocarbon Processing; "Refining Process"; 2003*]

Realizado por ExxonMobil y Akzo Nobel Catalyst, tiene como ventajas evitar la disminución del numero de octano al tener reacciones de hidrodesulfurización de la siguiente manera:

- Intermediario de la Reformación de la FCC, lo cual es relativamente baja comparativamente en costos que envuelven la desactivación del catalizador.
- Desulfurización profunda, la cual es hecha de una manera selectiva la hidrodesulfurización profunda.

Este proceso realiza de una manera selectiva el HDS, teniendo como producto un alto numero de olefinas producto con pocas reducciones de octano, el consumo de hidrógeno es bajo en reactores de lecho fijo a baja temperatura y presión.

La alimentación pasa por un precalentador y posteriormente a un reactor de lecho fijo con presión y temperaturas bajas; todo el producto es enfriado y llevado a separadores de baja presión.

Los gases obtenidos se dirigen a un stripper o agotador; el gas se divide, una parte se dirige a un compresor para mezclarse con la alimentación, la otra sale como gas de purga.

Los fondos del separador son llevados a una columna separadora, por donde se obtiene los productos ligeros y por el fondo el producto con una minimización en la reducción del numero de octano.

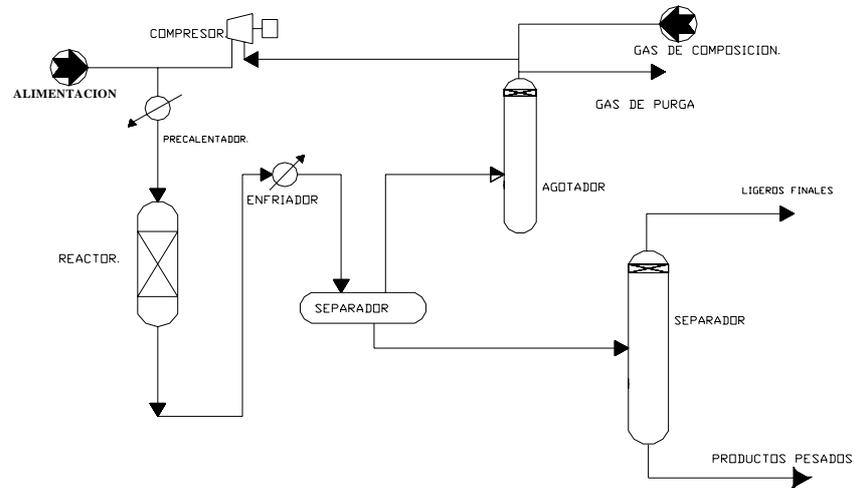


FIG 5.4 PROCESO SCANFINING.

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

## 5.8 PROCESO OCTGAIN. [Hydrocarbon Processing; "Refining Process"; 2003]

La tecnología de hidroprocesamiento OCTGAIN utiliza un solo catalizador para reducir el contenido de azufre o selectivamente convertir moléculas de bajo octano en productos de mayor valor.

Como ventajas se tiene:

- Comercialmente probado.
- Demostración de fiabilidad del proceso.
- Flexibilidad de la operación.
- Una opción de baja inversión de capital.
- Adaptación a diferentes configuraciones.

Se considera un proceso de optimización, el cual opera con reactores de lecho fijo y a bajas presiones, utiliza el catalizador OCT-125 para desulfurizar la nafta FCC de todos los rangos de la gasolina proveniente de esta planta.

En este proceso, primero convierte totalmente azufre y olefinas, después recupera el octano perdido durante la reacción hasta los niveles necesarios de octano; la variación del contenido de azufre en la alimentación no impacta la cantidad de azufre como producto.



El producto se obtiene con menos de 5 ppm de azufre y menos del 1 % de olefinas. El proceso OCTGAIN es parecido a una unidad convencional de desulfurización con la diferencia de poder variar el número de octano del producto obtenido a partir de este proceso dependiendo de las necesidades diarias de la refinería con más del 99% de desulfurización.

El proceso OCTGAIN se probó desde los 1990's con 5 unidades operando en E.U. Europa y Asia.

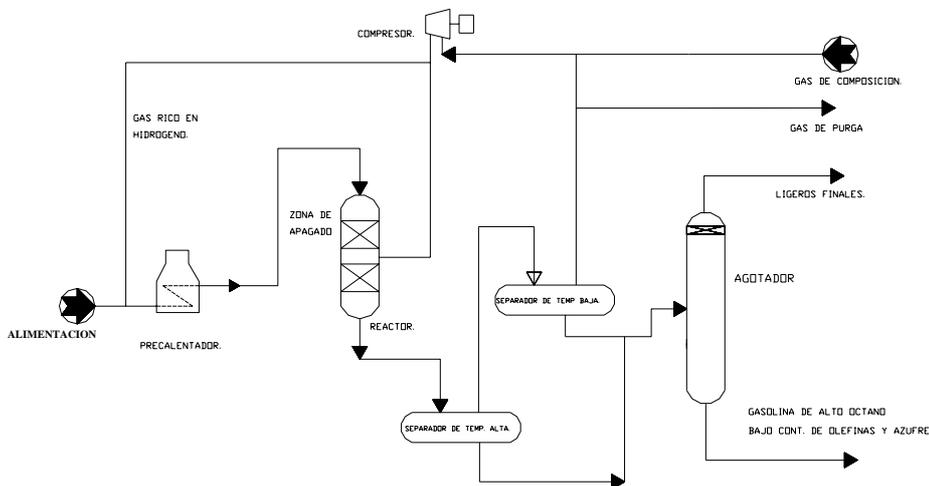


FIG. 5.5 PROCESO OCTGAIN.

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

### 5.8.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La nafta FCC es mezclada con hidrógeno y posteriormente calentada antes de llegar al reactor; este es de lecho fijo con catalizador Ni-Mo, su operación es a presión y temperaturas bajas.

Una cantidad de gas hidrógeno para completar la reacción es adicionada separadamente al reactor. El producto posteriormente se dirige a separadores horizontales, el primero a alta temperatura y el segundo a baja temperatura.



Los fondos del separador del alta temperatura se dirigen directamente a una columna “stripper” o agotadora junto con el líquido del separador de baja temperatura.

Los vapores del separador de baja temperatura se comprimen junto con la alimentación de hidrógeno y después se integran a la corriente general para ser mezclados con la nafta FCC.

La columna stripper ó agotadora obtiene ligeros como producto final por parte del domo y por el fondo se llegan a obtener gasolina de alto octano con menor cantidad de olefinas y menor cantidad de azufre.

### **5.9 TECNOLOGIA S ZORB SRT.** [*Hydrocarbon Processing; “Refining Process”; 2003*]

Esta tecnología ha sido creada para remover el azufre de la nafta proveniente de la planta catalítica de lecho fluidizado; el agente absorbente empleado ayuda a prevenir la saturación de olefinas, por utilizar un tipo de reacciones distintas a las convencionales. El azufre se adsorbe por medio de una reacción de hidrogenólisis tradicional.

Algunas ventajas que se tiene con este proceso son:

- Número de octano estable sin perdidas de volumen de combustible.
- Remoción de azufre de 30 ppm a 10 ppm como máximo.
- Bajo consumo de hidrógeno.
- La calidad del hidrógeno puede ser de hasta el 70%.
- Renovación de agente absorbente con operación continua del proceso S Zorb .
- El proceso no requiere fraccionamiento de la corriente de FCC.
- Sus costos de operación son bajos
- El mantenimiento puede ser sincronizado con la unidad FCC.

Puede tratar corrientes pesadas y/o ligeras, ya que el agente absorbente reacciona con los átomos de azufre que pueden estar en los diferentes rangos de puntos de ebullición de la nafta.



El agente absorbente ataca a los átomos de azufre directamente de la molécula y lo retiene en la membrana y los hidrocarburos son regresados a la corriente general evitando la formación de mercaptanos entre las olefinas y el sulfuro de hidrógeno

No se considera como un hidrotratamiento ya que no consume grandes volúmenes de hidrógeno para efectuar la reducción de azufre en la corriente de combustible.

Actualmente se tiene una sola unidad comercial que comenzó a operar en el 2001 en una refinería de Texas, USA; sus costos de operación y de equipo son bajos ya que las reacciones que ocurren tienen presiones de operación bajas y alto espacio velocidad.

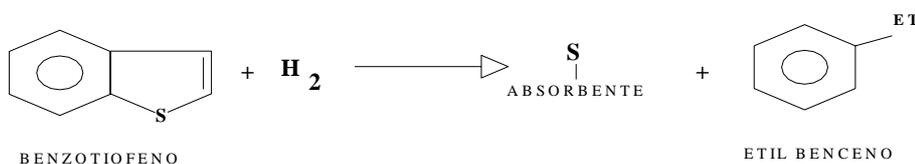


FIG. 5.6 ESQUEMA DE REACCIÓN

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

### 5.9.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La gasolina de la unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) se combina con una pequeña cantidad de hidrógeno para ser calentada. La corriente de gasolina vaporizada llega a el reactor de lecho fluidizado donde el agente absorbente remueve el azufre de la corriente de la alimentación.

En la zona de asentamiento del reactor se remueve el catalizador suspendidos a partir del vapor y sale para posteriormente ser enfriado y llegar a la sección de regeneración.

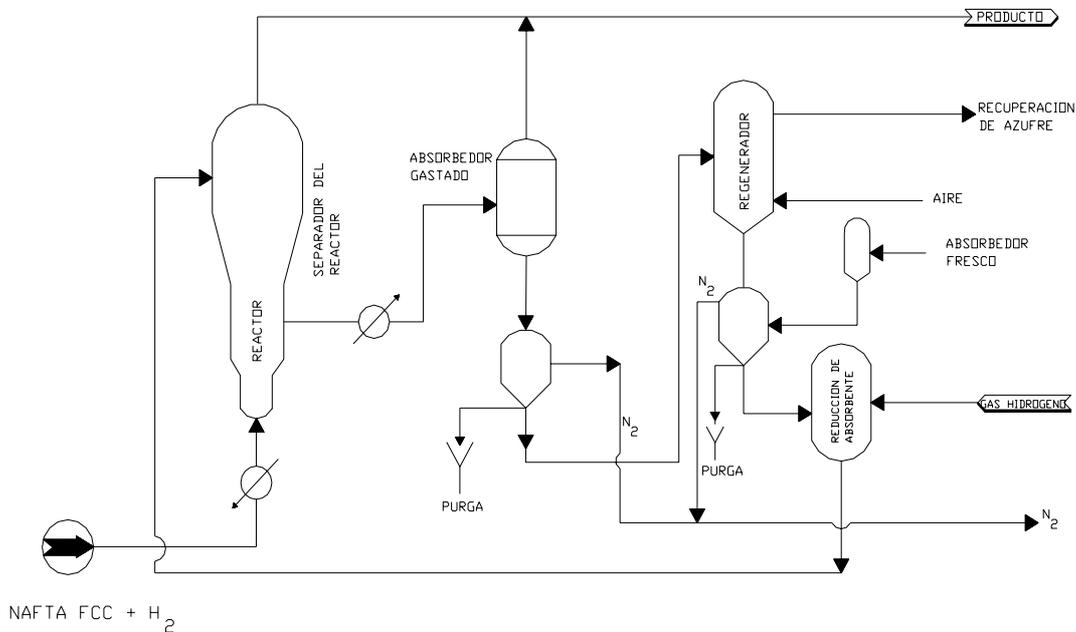


FIG.5.7 PROCESO S ZORB SRT.  
\*Hydrocarbon Processing; February 2003

## REGENERACIÓN.

El agente absorbente (catalizador) es continuamente retirado del reactor y transferido a una sección de regeneración en donde el azufre es removido a  $\text{SO}_2$  y enviado posteriormente a una unidad de recuperación de azufre. El “agente absorbente limpio” (libre de azufre) es reacondicionado y retorna al reactor.

El rango de circulación de absorbedor es controlado para mantener una concentración dada de azufre en el producto.

En la Tabla 5.3 , 5.4, 5.5 y 5.6 se muestran el comportamiento de esta tecnología.

TABLA 5.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN.**	
Temperatura	650 – 775 °F
Presión	100 – 300 psig (7.0-21.1 Kg/cm <sup>2</sup> )
Espacio-Velocidad	4-10 whsv
Pureza del Hidrógeno	70-99%

\*Hydrocarbon Processing; February 2003



<b>TABLA 5.4 RESULT EN UNA CORRIENTE QUE PROCESA NAFTA FCC CON ALTO O BAJO P.E. **</b>		
<b>PROPIEDADES DE LA ALIMENTACIÓN.</b>	<b>CASO I BAJO AZUFRE</b>	<b>CASO II ALTO AZUFRE.</b>
<b>Capacidad</b>	35,000 bpd	35,000 bpd
<b>Azufre</b>	300 ppm w	1500 ppm w

<b>PROPIEDADES DEL PRODUCTO.</b>	<b>CASO 1 BAJO AZUFRE</b>	<b>CASO II ALTO AZUFRE.</b>
<b>Azufre</b>	10 ppm w	10 ppm w
<b>Eficiencia volumétrica.</b>	>99.99 %	>99.99 %
<b>Cambios en RVP</b>	No	No
<b>Perdida de (R+M)/2</b>	<0.3	<1.0

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

<b>TABLA 5.5 COSTOS DEL PROCESO. **</b>		
<b>SERVICIOS</b>	<b>CASO 1 BAJO AZUFRE</b>	<b>CASO II ALTO AZUFRE.</b>
<b>Consumo de H<sub>2</sub></b>	25 SCF/bbl (6.0 std. M <sup>3</sup> / MT)	70 SCF/bbl (16.8 std. m <sup>3</sup> /MT)
<b>Combustible</b>	33,000 BTU/bbl (70,500 kcal/MT)	33,000 BTU/bbl (70,500 kcal/MT)
<b>Electricidad</b>	0.8 kW/bbl (6.8 kW/MT)	1.1 kW/bbl (9.4 kW/MT)
<b>Agua de enfriamiento.</b>	115 gal/bbl (3.7 m <sup>3</sup> /MT)	115 gal/bbl (3.7 mu <sup>3</sup> /MT)
<b>Vapor (MP)</b>	12 lb/bbl (46.2 kg/MT)	12 lb/bbl (46.2 kg/MT)
<b>Nitrógeno.</b>	4 SCF/bbl (1.0 std. m <sup>3</sup> /MT)	16 SCF/bbl (4.0 std. m <sup>3</sup> /MT)

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

<b>TABLA 5.6 COSTO. **</b>		
<b>SERVICIOS</b>	<b>CASO I BAJO AZUFRE</b>	<b>CASO II ALTO AZUFRE.</b>
<b>Costo de capital (ISBL)</b>	\$800/bbl	\$900/bbl
<b>Costo de operación**</b>	0.9 cents/gal (0.37 C/kg)	1.2 cents/gal (0.49 C/kg)

\*Incluye utilidades, 4% de mantenimiento por año y costos del absorbedor.

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

El absorbedor ayuda a prevenir la saturación de olefinas. Usando una ruta para la remoción de azufre puede llegar a obtenerse la disminución de azufre por medio de hidrogenólisis.



### 5.10 PROCESO UOP ISAL. [*Hydrocarbon Processing; "Refining Process"; 2003*]

Este proceso cumple las más exigentes restricciones que se han llevado en cuanto al contenido de azufre en el pool de gasolinas, principalmente proveniente de la FCC. Es básicamente un proceso de lecho fijo a presiones bajas.

Su hidrotratamiento es selectivo para componentes de bajo octano y provoca reacciones para mejorarlo, incluyendo la isomerización y la dealquilación, así como también disminuye o aumenta el peso molecular de las moléculas de la corriente de la FCC.

Este proceso obtiene bajo contenido de azufre y olefinas con aumento del número de octano que mejora todavía aún más con el hidroprocesamiento.

Este proceso obtiene alta calidad en los productos con una mínima pérdida de eficiencia o consumo adicional de hidrógeno.

El proceso ISAL obtiene:

- Desulfurización profunda con mínima pérdida de eficiencia.
- Reducción de olefinas con un mínimo impacto sobre el contenido de aromáticos o el PVR.

Esta tecnología puede aplicarse refinerías cuyas reconfiguraciones incluyan las unidades de reformación y de hidroprocesamiento.

#### USOS DEL PROCESO ISAL.

- Procesa naftas de la FCC y del Coquer.
- Trata varias fracciones de la nafta de la FCC tales como ligeras, medias o pesadas con altos puntos de ebullición.
- Optimiza el contenido de azufre de las corrientes olefinas en conjunción con una unidad Merox la cual remueve mercaptanos a partir de una fracción alta de olefinas C<sub>5</sub>.

Este proceso puede llegar a disminuir el número de octano entre 6 a 10.

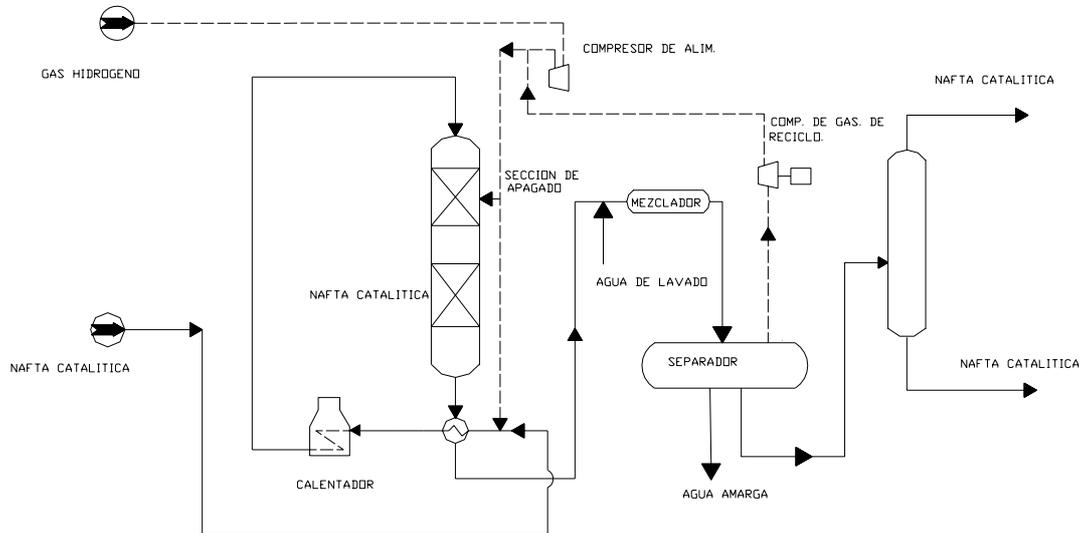


FIG. 5.8 PROCESO UOP ISAL

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

#### 4.10.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

El proceso es parecido a un hidrotratamiento convencional, la alimentación de la nafta de alimentación es mezclada con gas recirculado rico en hidrógeno y procesada en lechos fijos con catalizador a temperaturas y presiones moderadas. Después, la corriente es llevada a un intercambiador de calor y posteriormente a un separador; el efluente del reactor es enviado a un estabilizador para la remoción de ligeros finales.

Este proceso es parecido a una unidad de hidrotratamiento de naftas y puede agregarse fácilmente como nueva unidad o como mejora de una unidad hidroprocesamiento existente.

Su operación puede ajustarse a diferentes desulfuraciones, cambio de octano y eficiencias en gasolinas.; como se indica en la tabla 5.7 la misma refinería puede balancear sus propios requerimientos en cuanto a calidad y producción de gasolinas.



	<b>ALIMENTACIÓN ***</b>	<b>HIDROTRATADOR</b>	<b>MAX. EFICIENCIA</b>	<b>OCTANO NORMAL</b>
API°	47.3	48.1	48.7	48.5
AZUFRE ppm.	2,160	25	25	25
OLEFINAS % Vol.	27.6	<1	<1	<1
Ef. C <sub>5</sub> %w	-	100.1	99.7	98.0
Dis. De OCTANO				
Road.	-	8.9	1.5	0.0
RON	-	11.6	2.3	0.6
MON	-	6.1	0.7	-0.6

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

El capital y costos de operación son ligeramente más altos que una unidad de hidrot ratamiento convencional. Se considera la recuperación de la inversión en 1 año mas que una operación de hidrot ratamiento típico.

### **5.11 TECNOLOGÍA PRIME G+.** [*Hydrocarbon Processing; "Refining Process"; 2003*]

Se considera como un proceso capaz de remover por medio de una hidrodesulfurización el azufre, de gasolinas craqueadas y naftas (FCC, Coker, Reductora de viscosidad).

Para la nafta FCC, es capaz de remover los compuestos de azufre a partir de la nafta media y pesada con una mínima perdida del numero de octano y altas eficiencias de las gasolinas (100%) con corrientes de 150 ppm de azufre.

Se maneja con dos tipos de catalizadores para pode eliminar el contenido de azufre a diferentes puntos de ebullición.

La desulfurización profunda de naftas ligeras puede llegar a ser crítica en satisfacer el nivel máximo de este contaminante en esta corriente en el pool. Para cumplirla se considera la instalación de una unidad de endulzamiento extractiva sobre la corriente de naftas ligeras para remover de manera convencional los mercaptanos (étil, propil, butil mercaptanos). Sin embargo, el límite de extracción de mercaptanos para los rangos C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> y los disulfitos no son óptimos para la remoción de azufre en la nafta ligera (LCN) debido a su punto de ebullición.



Como ventajas del proceso Prime G+ se menciona:

- Remoción de alto contenido de azufre (Se considera un HDS superior al 98% para la nafta FCC) hasta mas o menos 10 ppm.
- Mínima cantidad de olefinas y ninguna saturación de no aromáticos, resultando inalterable el numero de octano y un uso limitado del consumo de hidrógeno.
- Remoción simultanea de mercaptanos evitando los requerimientos adicionales para endulzamiento adicional.
- Baja costos de operación e inversión por las condiciones de operación medias y el requerimiento mínimo de consumo de hidrógeno.
- Posibilidad de reutilizar equipos de otros procesos.
- Bajo costo de procesamiento catalítico debido a la combinación de de costos catalíticos bajos y tiempos de vida largo para el catalizador y regeneración del mismo.
- Ciclo de los catalizadores en línea con la operación de la FCC .

La Tabla 5.8 Muestra el alcance típico de el proceso Prime G+.

<b>TABLA 5.8 CARACTERISTICAS DEL PROCESO PRIME G+</b>			
<b>AZUFRE EN POOL, PPM</b>	<b>HDS EN FCC %</b>	<b>INCREMENTO OCTANO FCC</b>	<b>H2 REQUERIDO EN NAFTA FCC (SCF/BBL)</b>
150	59	0.3	45
50	87.6	0.9	90
30	93.3	1.2	102
10	99	2.5	140

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

La inversión estimada para límites de batería; para una alta HDS (>98%) se encuentra en el rango de \$800-\$1000 /bbl de alimentación.

Pueden existir revamps de hidrotratadores o reformadores catalíticos que disminuirán los requerimientos de capital; las inversiones parciales podrán satisfacer los rangos de 150 a 50 ppm w obteniéndose en el pool de gasolinas entre 10-30 ppm de azufre.



Este proceso graf. 5.2 reduce el contenido de olefinas en el pool de gasolinas en un rango de 10 a 15 % vol (absoluto).

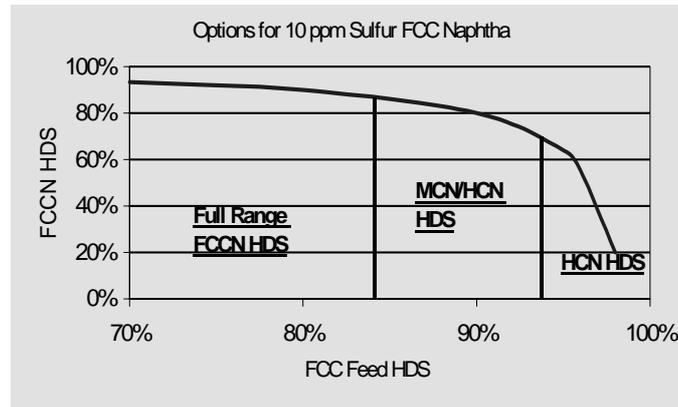


FIG. 5.9 COMPORTAMIENTO PRIME G+

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

## 5.12 PROCESO SULFURO-X. [Hydrocarbon Processing; "Refining Process"; 2003]

El hidroprocesamiento de para la desulfurización de la gasolina olefínica puede obtener perdidas significativas del octano y alto consumo de hidrogeno, debido a esto, el proceso fue desarrollado como una opción del retiro de azufre que reduce al mínimo el impacto en estos recursos.

El proceso alcanza la desulfurización profunda de la nafta ligera e intermedia de la FCC (LCN y ICN) a <10 ppm, conservando las olefinas (sobre le 90%) junto con el octano, de manera que elimina aprox. el total de consumo de hidrógeno.

Las aplicaciones del proceso del Sulfuro-X solventes extraer selectivamente las especies tiofénicas y otros compuestos de azufre de LCN y de ICN con eficiencias muy altas. La capacidad de retención de olefinas es típicamente mas del 90% y el retiro de tiofenos es aproximadamente del 99%.

### VENTAJAS Y DESVENTAJAS:

- Desulfurización profunda de las gasolina media y ligera de la FCC.
- Elimina el consumo de hidrógeno.
- Mantiene el numero de octano y las olefinas.



El contenido de compuestos tiofénicos es los que se encuentran en mayor proporción en las gasolinas medias y ligeras como se demostró en paginas anteriores, de manera que el contenido de azufre viene en mayor porcentaje por medio de estas moléculas; para la extracción utiliza solventes.

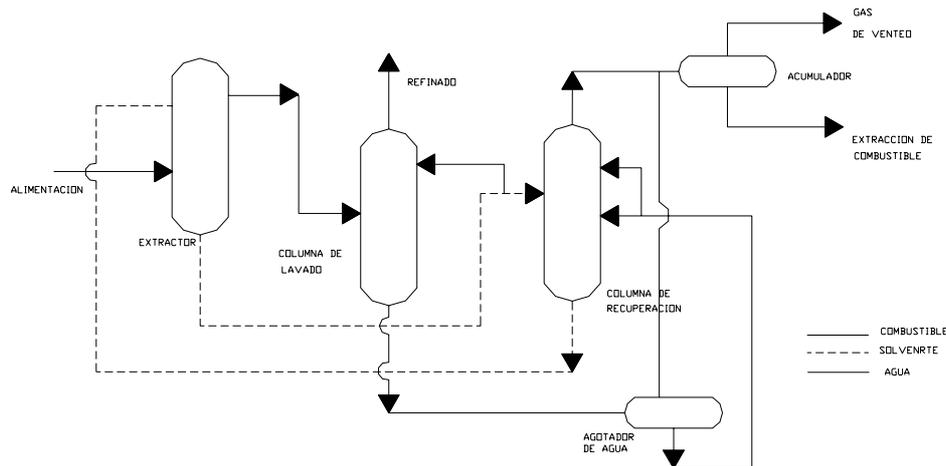


FIG. 5.10 PROCESO SULFURO-X.

#### 4.12.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

La alimentación fresca entra a un extractor a contracorriente con el solvente, por medio del cual se disuelven los compuestos que lleve la alimentación con el solvente y los arrastra a fondos de la torre.

La corriente refinada es lavada con agua de lavado para remover el solvente residual y enviar la gasolina al pool.

El solvente rico en compuestos en azufre y algunos hidrocarburos entra a una columna de recuperación, por medio del cual se separan los compuestos de azufre junto con los hidrocarburos y el solvente.

El solvente es recuperado en una columna que opera a presiones atmosféricas junto con oxígeno para evitar la degradación del solvente.

La corriente extraída del domo de la columna de recuperación contiene todos los HC y los compuestos de azufre y puede ser alimentado a una unidad de reformación. El solvente de la columna de recuperación ingresa nuevamente a la columna de extracción.

El solvente rico en agua de la columna de agua de lavado se recicla a una columna de recuperación, en la cual en una columna de apagado se llega a



vaporizar el agua por medio de una corriente de vapor; posteriormente es tratada en una columna stripping y regresada a la columna de recuperación.

Para una planta con las siguientes características:

<b>TABLA 5.9 CARACTERISTICAS DEL PROCESO SULFUR X</b>	
Gasolina ligera	45% olefinas
Temperatura °F	100 - 260
Ppm Azufre en la alimentación.	<20
Refinado % alimentación	90
% azufre refinado	17
Extracción de olefinas de alimentación	45
Azufre extraído ppm	2860

\*Hydrocarbon Processing; February 2003

<b>TABLA 5.10 SERV. AUXILIARES PARA SULFURO X.</b>	
Capacidad BPSD	20,000
Potencia Kw/hr	280
Vapor MP 1000 lb/hr	54
Vapor LP, 1000 lb/hr	30
Agua de enfriamiento gal/min	600
Solvente a utilizar \$/día	50
Costo planta (millones)	\$13.8

\*Hydrocarbon Processing; February 2003



## CAPITULO 6

### APLICACIÓN DE METODOS PARA LA SELECCIÓN TECNOLÓGICA DE POSTRATAMIENTO A FCC.

El procedimiento lógico de selección de propuestas de inversión, debe de ser basados en la medición de los méritos propios de cada propuesta. La existencia de diferentes cursos de acción es un requisito indispensable en la toma de decisiones generando alternativas; una vez que se han generado las alternativas a analizar, se determinan las consecuencias cuantificables y no cuantificables de cada alternativa.

Es importante hacer notar que debido a la estrategia de postratamiento para el mejoramiento de calidad de gasolinas se ha dado en el mercado de una manera rápida; las cuales cumplen y/o mejoran la calidad de las gasolinas, se hace complicado el proceso de Análisis, ya sea por falta de información contando solamente la que existe en artículos y revistas del petróleo.

Para la toma de decisiones, se toman en cuenta las bondades que presenta cada tecnología de manera técnica y al ultimo se hace un análisis económico de la manera tradicional debido a que los proyectos aplicados al petróleo no solamente tienen que ver con la calidad del producto, si no que además, también de objetivos múltiples, tales como: crecimiento, competitividad, parte de un mercado, sobre vivencia, rentabilidad, etc.

#### 6.1 APLICACIÓN DE AHP PARA LA SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS.

La teoría de decisiones resulta útil en situaciones en las que el tomador de decisiones se enfrenta a una serie de elecciones en los proyectos relacionados con una probabilidad de evento conocida que conduce a un resultado determinado. Al final de esta secuencia se alcanzará un beneficio o ganancia. El arreglo de las selecciones, la probabilidad de un evento y los resultados se puede representar como un árbol de decisiones que permite al analista posteriormente, identificar las "ramas" que representan los mayores valores a través del árbol y "podar" todas las



demás, proporcionando así una guía de la elección a para alcanzar el valor más alto de la secuencia de decisiones.

Para determinar que alternativa se seleccionara en primer lugar, se hará con base al Análisis Jerárquico Multicriterio (AHP) debido a que ofrece una manera de integrar la complejidad con objetivos fáciles, estableciendo sus prioridades y determinando un valor global para cada alternativa de solución.

La metodología general incluye:

- Definición y especificación de los objetivos y resultados esperados
- Análisis para identificar las actividades más importantes de mantenimiento y reemplazo de equipo, utilizando el software Decision Plus para aplicar el método AHP.
- Modelación para caracterizar las actividades en criterios; pesar (calificar) estos criterios y ponerlos en forma jerárquica.

Como primer paso se realizará la Construcción del modelo en la cual se tendrá la meta más general hacia la mas particulares por medio de criterios de evaluación o condiciones que afecta directamente o indirectamente a todas las alternativas, así como de las ponderaciones asignadas a cada uno de ellos.

El método usado para el análisis multicriterio, para la toma de desiciones, es el AHP; pero como la asignación de prioridades para selecciones tecnológicas, es un proceso humano (ya que ningún modelo matemático puede sustituir a las decisiones que deben tomarse), debido a que existen diferentes criterios para esto. Se consideró para la asignación de pesos a personas expertas en el tema para darle legitimidad, consistencia y objetividad al proceso de asignación de pesos. Cabe señalar que no fue considerada la evaluación económica para la toma de ediciones, pero que se muestra posteriormente para un mejor análisis y elección de la alternativa; después de haberse seleccionado la tecnología técnicamente viable, con la información tomada de literatura abierta.



### 6.2 METODO AHP [Escobar, T.Carlos, 1992]

El método AHP (Analytic Hierarchy Process), descompone un problema en distintos niveles jerárquicos para una mejor comprensión y análisis de los valores para la toma de decisiones, priorizándolas o clasificándolas hasta el final.

Método de Jerarquización Analítica fue desarrollado por el Dr. Thomas L. Saaty, como un instrumento formal para la evaluación y selección de alternativas, fundada matemáticamente. El método se integra de cuatro etapas como se muestra en la figura 6.10.

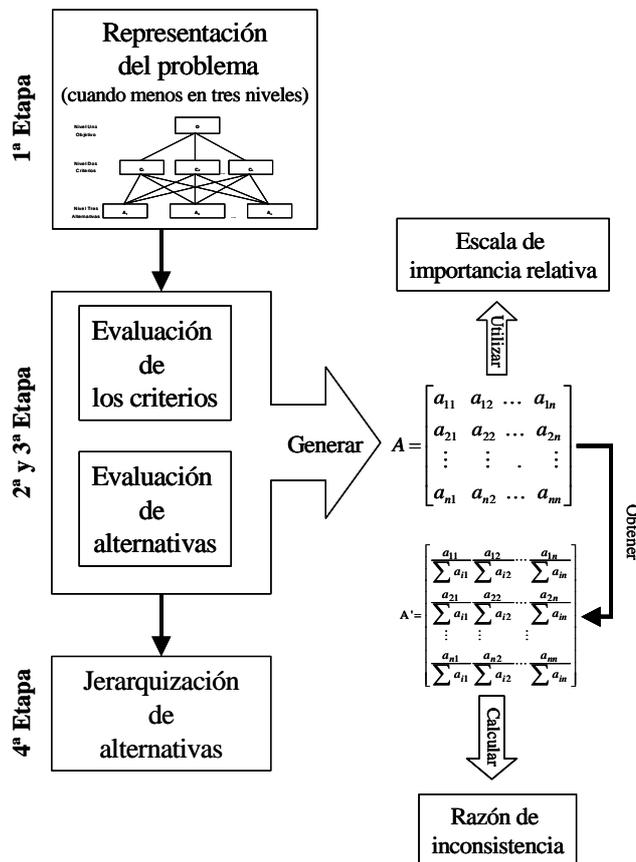


FIG 6.1 PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA JERARQUIZACIÓN ANALÍTICA.



Para este estudio se hace una comparación de tecnologías, todas ellas recientes y que por lo cual un estudio económico y así como su comportamiento es complejo.

Los Procesos a evaluar son:

- A. Hidrotratamiento catalítico.
- B. Hidrotratamiento de lecho fijo, baja presión (proceso Gofining).
- C. Hidrotratamiento de naftas.
- D. Proceso Scanfining (Hidrofinación selectiva de la nafta catalítica).
- E. Proceso Octgain.
- F. Proceso S Zorb SRT.
- G. Proceso UOP ISAL.
- H. Proceso Prime G+.
- I. Proceso sulfuro-X.

En la selección de la mejor alternativa de proceso se establecieron los siguientes criterios de evaluación, ya que están directamente relacionados con el objetivo final de reducir el contenido de azufre en las gasolinas comerciales.

- C1 Remoción de azufre.
- C2 Incremento del número de octano.
- C3 Requerimientos de hidrógeno.
- C4 Contenido de olefinas.
- C5 condiciones de proceso.
  - B. Presión
  - C. Temperatura
- C6 Tipo de catalizador.
- C7 Experiencia industrial.
- C8 Flexibilidad de la planta.
- C9 Criticidad del equipo.
  - C. Riesgo
  - D. Operabilidad.
  - E. Reemplazos de equipos.



Mediante las siguientes estrategias:

- P1.- Calidad del producto.
- P2.- Riesgo del personal.
- P3.- Operabilidad y mantenimiento.

Los siguientes criterios para la selección de alternativas se utilizaron para asignarles pesos, los cuales se muestran directamente en las hojas obtenidas de la aplicación del software Decisión Plus. Es importante hacer notar que se presentan algunos comentarios mencionados en la literatura sobre las tecnologías anteriormente mencionadas para la evaluación y que serán tomadas en cuenta con el grupo de expertos en el tema además de su propia experiencia.

- CRITICIDAD DEL EQUIPO.

Es un factor muy importante para poder observar los equipos en los cuales para la operación y mantenimiento se tendrán que enfocar primordialmente, ya que estos depende la producción y el costo de operación y mantenimiento de la planta.

- RIESGO.

Para la operación del equipo y seguridad del personal en la operación de la planta.

- OPERABILIDAD.

Para seleccionar una nueva tecnología se deberá de tomar en cuenta la operabilidad de la planta y sus condiciones de proceso que están en función directa con la seguridad del personal.

- REEMPLAZO DE EQUIPOS.

Para la operación de un planta se tiene que observar el numero de equipos a reemplazo y grado de criticidad del equipo, en caso de que exista alguna falla en el equipo que se encuentre en operación.

- CONDICIONES DE PROCESO.

Las condiciones de proceso deben de ser tomadas en cuenta para ver la operabilidad del equipo, así como el riesgo que existe para el personal.



- PRESION.

Es importante conocer el valor de la presión en la corriente, para determinar si es necesario el uso de compresores para aumentar la presión de alguna materia prima y su proceso sea crítico.

- TEMPERATURA.

Como se muestra en la tabla anterior, algunos procesos tienen temperaturas de alimentación altas requiriendo un sistema de refrigeración aumentando el costo de equipo, operación y construcción de una nueva planta.

- REQUERIMIENTOS DE HIDRÓGENO.

La cantidad de hidrógeno que es necesaria para la evaluación debido a la operación de una planta ya que es un factor que afecta directamente con el costo de la planta y de operación.

Las alternativas A, B, C y D son las que requieren mayor cantidad de hidrógeno para la disminución del contenido de azufre en la nafta FCC.

Las alternativas F e I tienen un casi nulo requerimiento de hidrógeno para el proceso.

- MEDIOS DE SEPARACIÓN.

Se considera como un factor importante, ya que de esto depende la diferencia de estos procesos en el costo total.

- INCREMENTO DEL NUMERO DE OCTANO.

Para satisfacer las condiciones de disminución del contenido de azufre en el pool de gasolinas, se debe de cumplir con el numero de octano debido a que es una especificación de calidad comercial de las gasolinas.

Las alternativas E, F, G, H e I no presentan alguna alteración al numero de octano. Mientras que A, B y C, si lo afectan y en mayor proporción a la alternativa A.

La alternativa D mejora en 2 números más el octanaje.



#### ▪ PORCENTAJE DE REMOCIÓN.

Representa la cantidad de azufre que se elimina durante cada proceso, este representa dos características importantes de la corriente de tratamiento, la cantidad de azufre total alimentado y la concentración final que alcanza, y en cuanto mas alto sea el porcentaje, se considera mas eficiente para la instalación de una nueva planta. Este factor mide la efectividad de cada proceso, por lo que se considera muy importante en la evaluación de los procesos.

Las alternativas A, C y F pueden llegar a disminuir el contenido de azufre hasta 30 ppm, cabe señalar que la alternativa F si existe en combinación con otra tecnología de HDT puede tener hasta 10 ppm de azufre en la corriente.

Las alternativas D y e son las ideales para tratamiento ya que se obtiene <5 ppm de azufre.

#### ▪ CONTENIDO DE OLEFINAS.

Se considera debido a que la presencia de estos compuestos en los procesos presentan una estabilidad o aumento del número de octano, además de la presencia de requerimientos grandes o pequeños de volúmenes de hidrógeno para la disminución de azufre.

#### ▪ FLEXIBILIDAD DE LA PLANTA.

Es una característica muy especial ya que existen diferentes cargas de nafta FCC (nafta ligera, nafta mediana y nafta pesada) y con algunos factores tales como el aumento en la demanda de combustible, las regulaciones ambientales y el incremento de los contaminantes en el crudo pueden llegar a ocasionar un incremento en la cantidad de nafta para contrarrestar los factores ya mencionados en algunos procesos.

- Las alternativas A y B requieren de alimentaciones grandes en contenido de azufre
- La alternativa B trata solamente de una hidrogenación en donde las olefinas son saturadas y las diolefinas evitan la formación de gomas.
- La alternativa E, D, G, F e I. Procesa todo tipo de nafta de la FCC con mínimo requerimiento de hidrógeno.
- La alternativa F requiere un mínimo de pureza de hidrógeno del 70%.



- La alternativa I puede existir en combinación con otra planta para la HDS profunda
- Las opciones D y E pertenecen al mismo licenciador, la tecnología D es un hidrot ratamiento catalítico, mientras que la E remueve todo el azufre, siendo de esta manera la mas importante la E
- Las alternativas A, B y C son tecnologías , que se basaron para eliminar el azufre en corrientes muy pesadas , sin embargo se prefieren los procesos D, E, G, H ya que el desarrollo de estos se basó en las alternativas previamente mencionadas.
- Las alternativas B, C se consideran como las que pierden volumen en la gasolina. En cambio la alternativa E y H se considera con mayor eficiencia de gasolina

- COSTO DEL CATALIZADOR.

Un factor a tomar en cuenta para la selección de una tecnología será si existe catalizador y regeneración del mismo ya que el costo del mismo afecta directamente con el costo de la planta.

- EXPERIENCIA INDUSTRIAL.

Es una variable muy importante, ya que la naturaleza de cada proceso influye en su éxito comercial por factores como: la flexibilidad de operación, el tamaño de la planta y el costo total entre otros, se considera crucial para la evaluación conociendo que todos los procesos pueden remover el azufre contenido en la nafta FCC

### 6.2.2 APLICACIÓN DEL METODO ANALISIS JERARQUICO MULTICRITERIO

Después de establecer los criterios de evaluación, el árbol de jerarquización quedó establecido de la siguiente manera para el método AHP, usando el *software Criterium Decision Plus*:



FIG. 6.2 ARBOL DE DESICIÓN DEL MODELO JERÁRQUICO

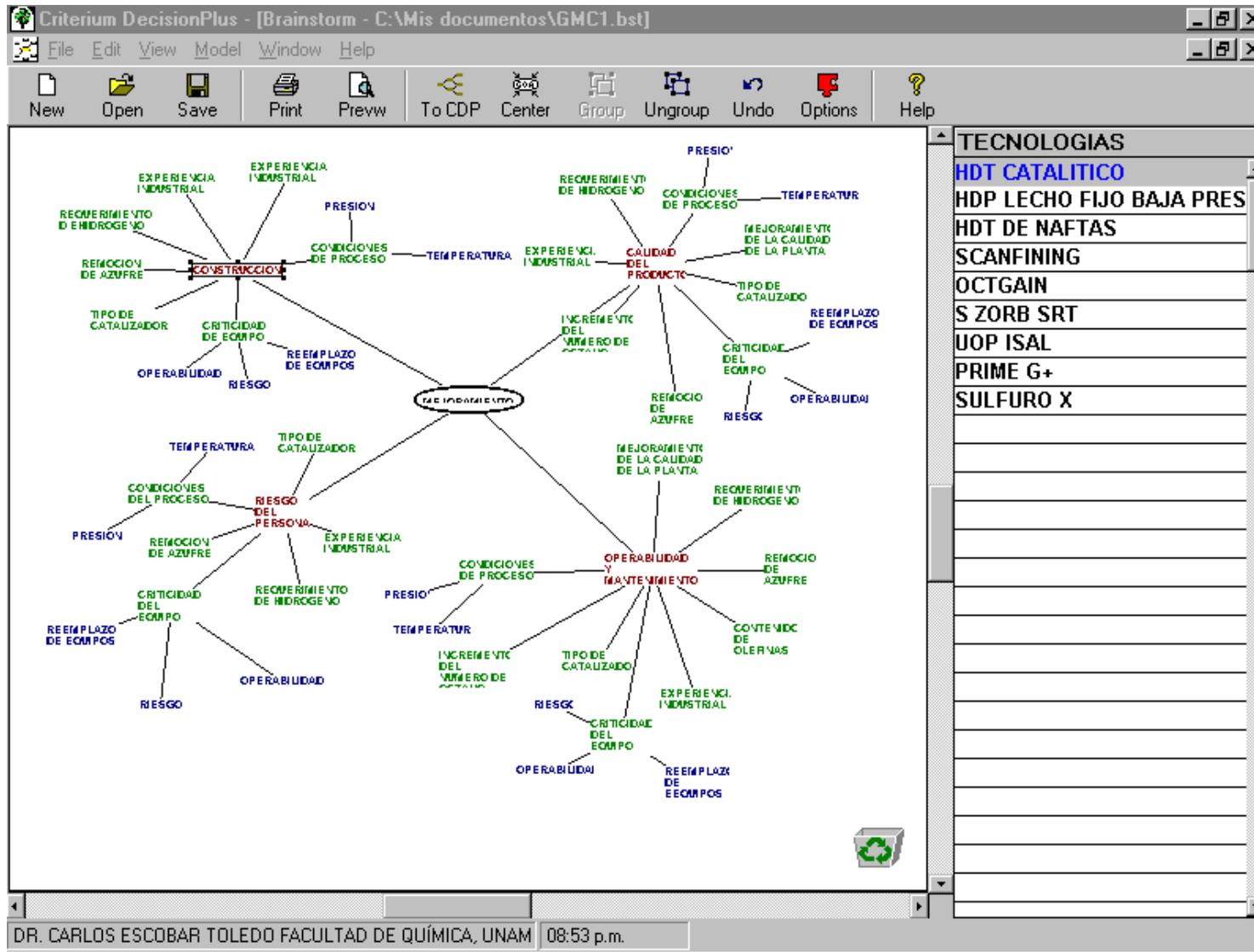




FIG 6.3 ASIGNACIÓN DE PESOS POR MEDIO DEL PROGRAMA DECISION PLUS

**Subcriteria**

Subcriteria	Weight	Importance
EMISIONES AL MEDIO AMBIENTE	2	Unimportant
CRITICIDAD DEL EQUIPO	7	Very Important
REQUERIMIENTO DE HIDROGENO	8	Very Important
REMOCION DE AZUFRE	10	Critical
CONTENIDO DE OLEFINAS	10	Critical

**Level 3**

- EMISIONES AL MEDIO AMBIENTE
- CREACION DE EMPLEOS
- CRITICIDAD DEL EQUIPO
- REQUERIMIENTO DE HIDROGENO
- REMOCION DE AZUFRE
- CONTENIDO DE OLEFINAS
- CONDICIONES DE PRODUCCION
- INCREMENTO DEL NITROGENO
- EXPERIENCIA INDUSTRIAL
- TIPO DE CATALIZADOR
- TIPO DE CARGA



FIG. 6.4 MODELO JERÁRQUICO (PARTE I)

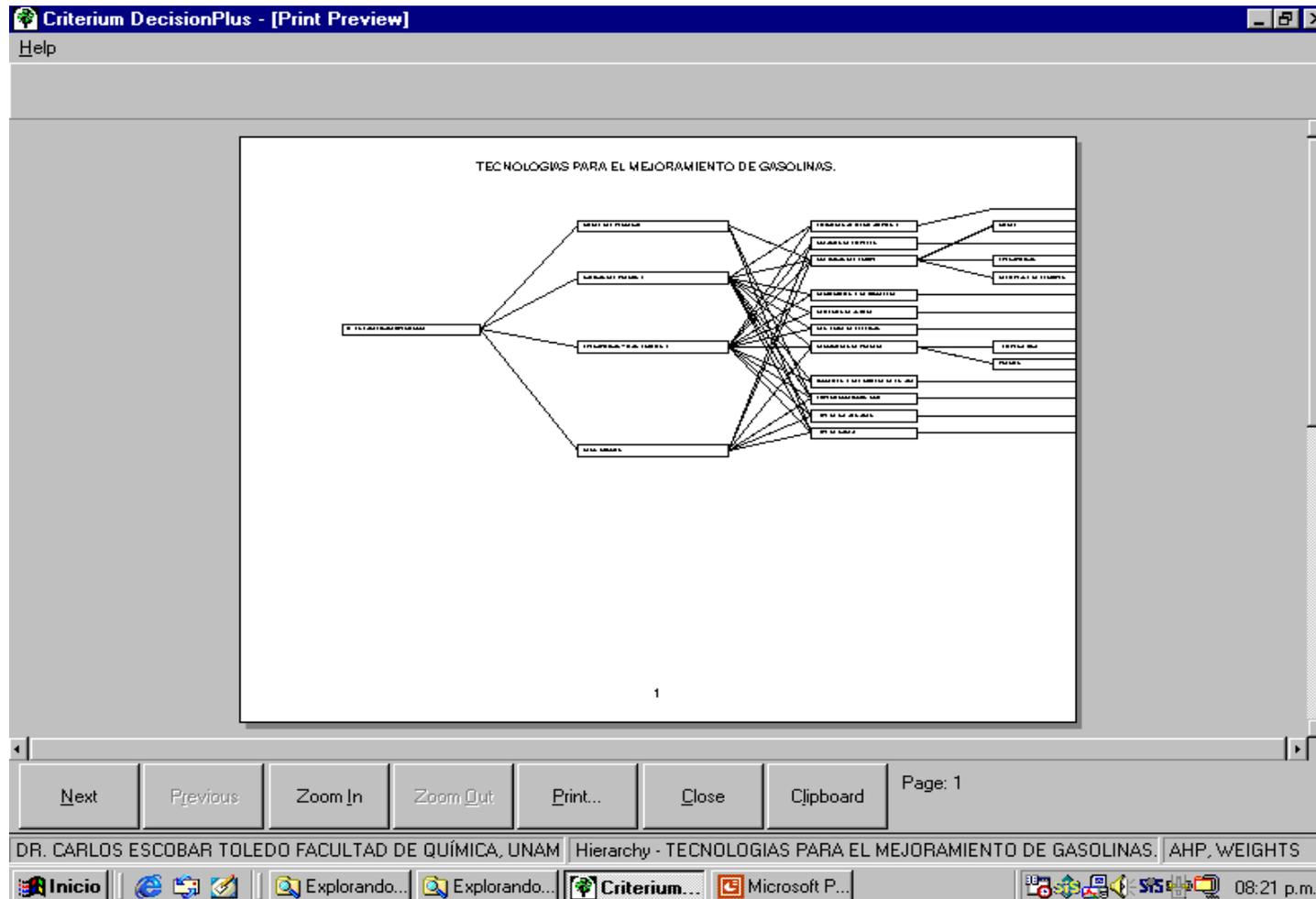




FIG. 6.5 MODELO JERÁRQUICO (PARTE II)

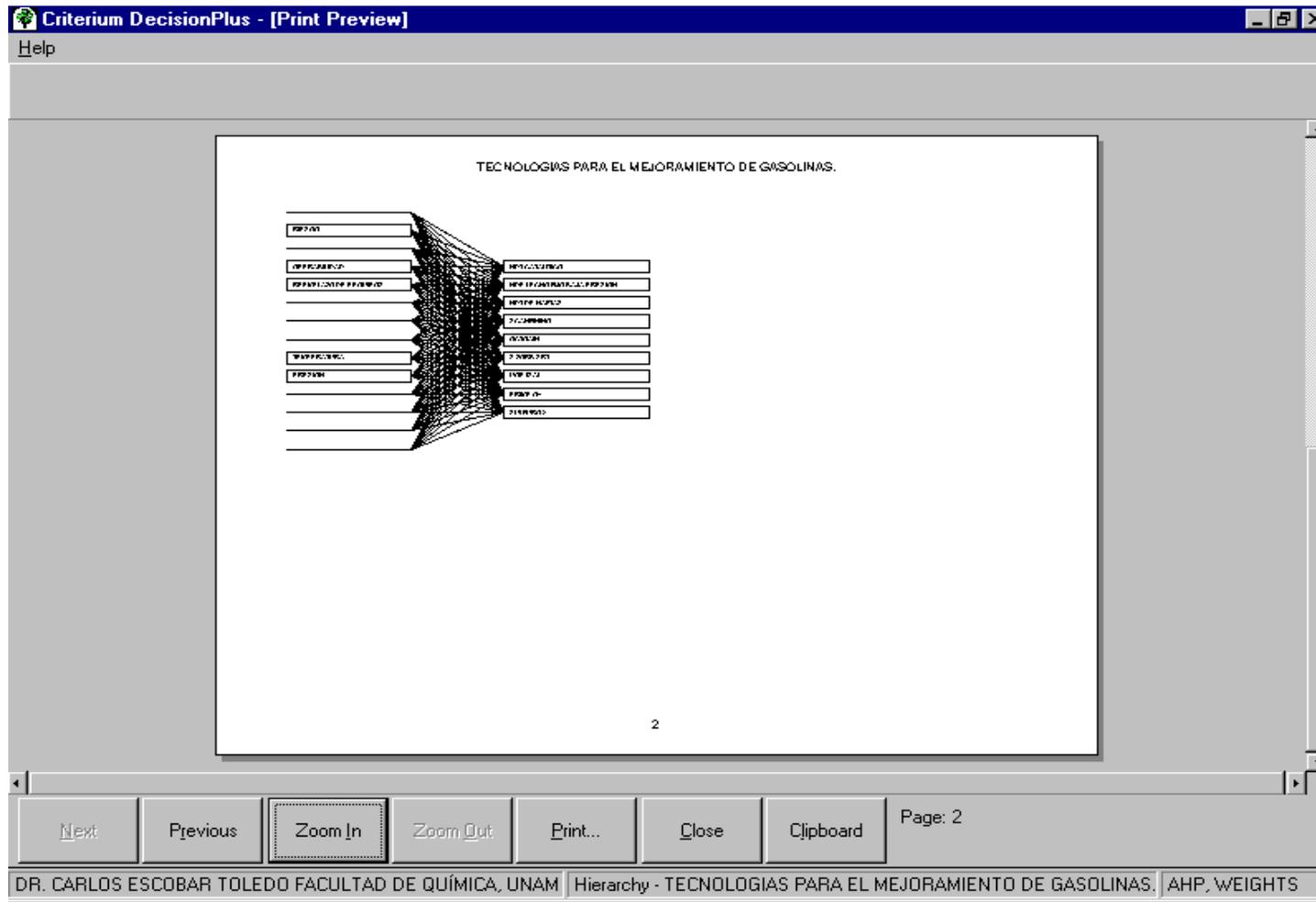
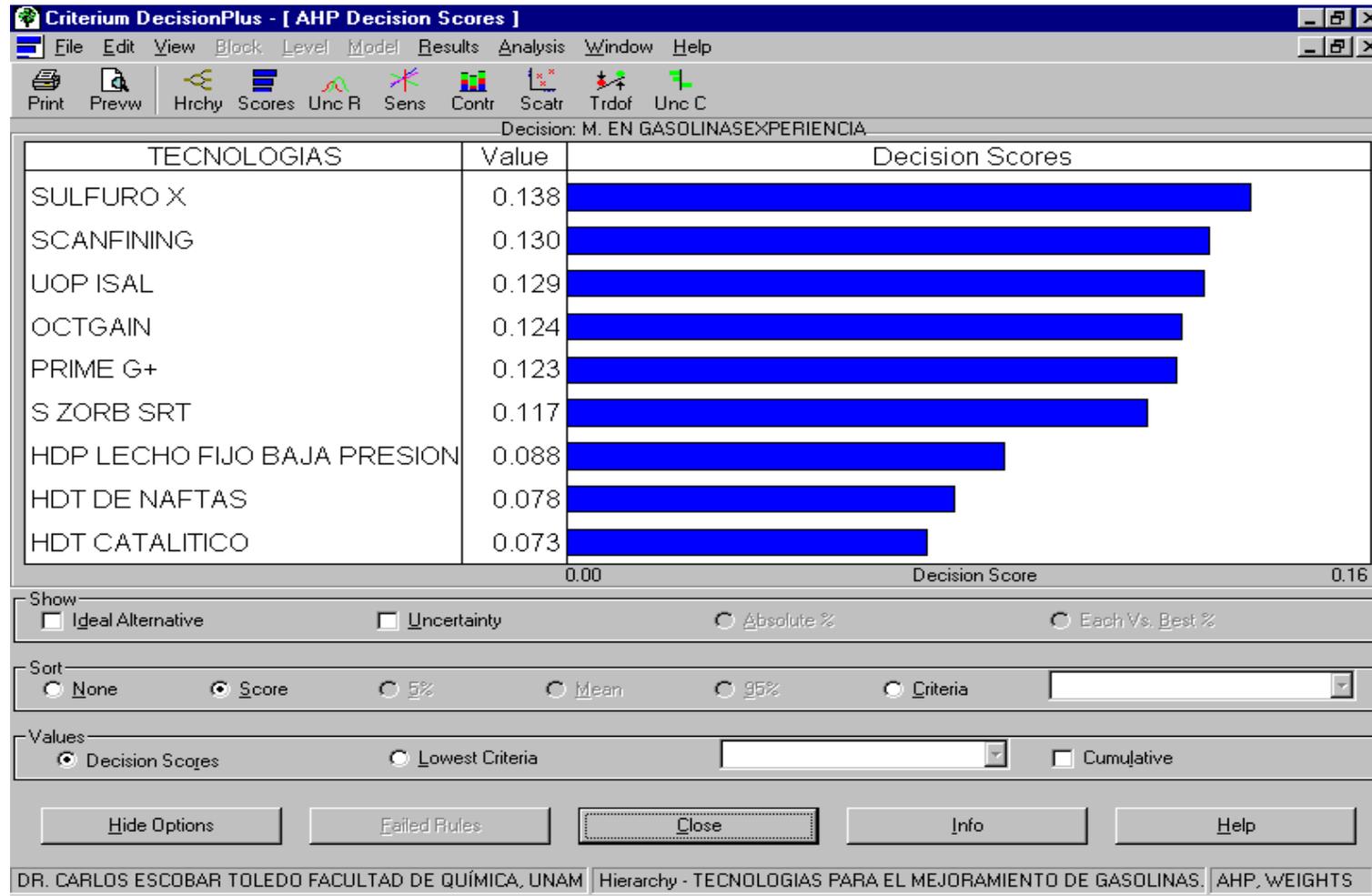




FIG. 6.6 RESULTADOS DEL MODELO JERÁRQUICO

De acuerdo con los pesos establecidos por el personal experto, los resultados de la simulación se presentan a continuación:





### 6.3 ESQUEMA DE REDUCCION DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS.

Con base a la selección técnica realizada en el capítulo anterior, la reducción del benceno de la gasolina FCC podrá ser con base a las siguientes tecnologías:

- 1.- Tecnología SULFURO X.
- 2.- Tecnología UOP ISAL.
- 3.- Tecnología S ZORB SRT.
- 4.- Tecnología SCANfining.

Estas tecnologías son capaces de cumplir con la reducción profunda de azufre en las gasolinas, la cual, una de ellas será incluidas como lo muestra la figura 7.2:

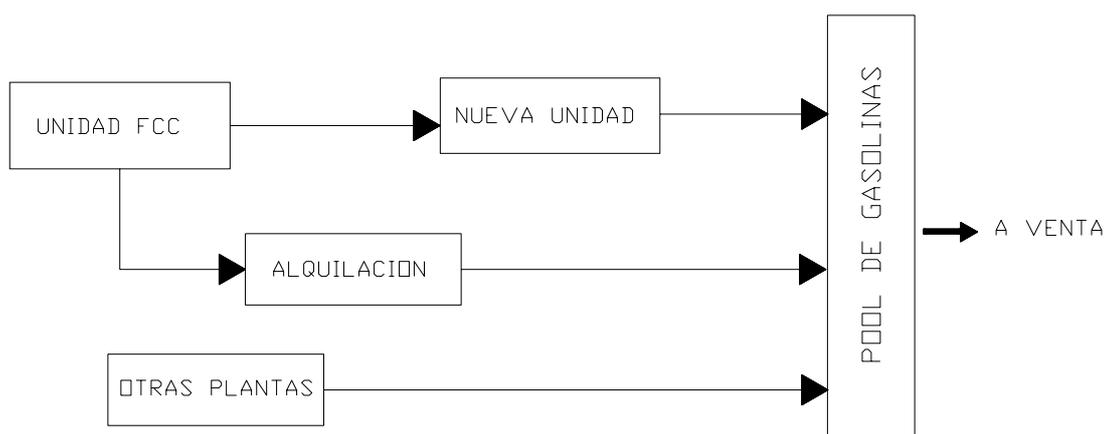


FIG. 6.7 ESQUEMA DE REDUCCIÓN DEL AZUFRE DE LAS GASOLINAS

## 6.4 BASES ECONOMICAS

### 6.4.1 HORIZONTE DE PLANEACION Y PARÁMETROS DE RENTABILIDAD

Para realizar la evaluación económica se consideró la capacidad de la planta expuesta en artículos publicados (Sulfuro- X, S ZORB SRT y UOP ISAL) y que posteriormente se determinó la capacidad y costo con el propósito de determinar la inversión inicial del proceso que se está estudiando.



Para este estudio se considero 15 años de vida de la planta, tomando en cuenta que la vida útil oscila entre los 10 y 20 años.

La producción de la gasolina se programó de acuerdo a la alimentación de gasolina catalítica a las plantas en estudio, la capacidad a la que se está trabajando y el rendimiento del proceso.

Para el cálculo del costo de la materia prima se consideraron los mismos aspectos que la producción de la gasolina, tomando el costo unitario de los precios interorganismos de PEMEX Refinación.

En las siguientes tablas se muestra la programación de producción de gasolina y los costos de la materia prima, respectivamente. En los primeros 3 años (0,1 y 2) se considera que no existe la producción de la gasolina porque la planta se encuentra en construcción. En los años posteriores se considera que la planta arranca por debajo de su capacidad (70%), la cual aumenta año con año (5%) hasta llegar al 100% de la misma.

La producción se calculó como sigue:

PRODUCCION = (Cap. De la planta)( días de operación año)(% de capacidad)(rendimiento).

Como ejemplo de la producción de la gasolina para cada proceso es.

SULFURO X.

Producción = (20,000 BPD) (330 días/año)(0.70)(0.99) = 4,158,000 Bbl/año.

S ZORB SRT

Producción = (25,000 BPD) (330 días/año)(0.70)(1.0) = 5,775,000 Bbl/año.

UOP ISAL.

Producción = (10,000 BPD) (330 días/año)(0.70)(0.998) = 2,305,580 Bbl/año.



## SCANFINIG

Producción = (25,000 BPD) (330 días/año)(0.70)(0.95) = 5,775,000 Bbl/año.

Debido a la diferencia de capacidades para realizar un estudio económico se determinó la capacidad de la nueva planta de 20,000 bbl/día, por la demanda de gasolina FCC al pool.

### 6.5 ESTIMACION DE REQUERIMIENTOS DE MATERIA PRIMA, SERV. AUX Y CATALIZADORES.

Para el año 3 se tienen los siguientes costos de materias primas:

Los costos de las materias primas gasolina catalítica e hidrogeno así como solvente se calcularon como sigue:

MATERIA PRIMA = (Gasolina catalítica)(costo) + (hidrogeno)(costo)+ (cat)(costo)

Para el año 3 se tiene los siguientes costos de las materias primas.

Los requerimientos de la gasolina catalítica, de hidrógeno ó solvente , así como el catalizador como son diferentes cantidades por la diversidad de tecnólogos se calculan como sigue:

Para el caso del hidrogeno, su costo se evalúa como sigue:

HIDROGENO = (Requerimientos de hidrogeno, m<sup>3</sup>/día) (330 días /año)(0.7 de capacidad)

SOLVENTE = (Requerimientos de solvente m<sup>3</sup>/día)(330 días/año)(0.7 de capacidad)

CATALIZADOR= (Requerimiento de cat.) (330 días/año)(0.7 de capacidad)



TIPO DE PROCESO.

### **SULFURO X.**

Se considera que la gasolina depentanizada de la FCC tiene un costo de 35.10 DLS/BBL.

MATERIA PRIMA =  $(20,000 \text{ bbl/día})(330 \text{ días/año})(0.7)(35.10 \text{ dls/bbl}) + (50 \text{ DLS/día})(330 \text{ día/año})(0.7) = 162,173,550 \text{ dls/año}$

Costo de cat. =  $(0.27 \text{ dls/bbl}) \cdot (25,000 \text{ bbl/día}) \cdot (330 \text{ días/año}) \cdot (0.7) = 1,559,220 \text{ DLS/AÑO}$

MATERIA PRIMA =  $(25,000 \text{ bbl/día})(330 \text{ días/año})(0.7)(35.1 \text{ DLS/BBL}) + (12 \text{ m}^3/1000 \text{ lt})(159 \text{ lt/bbl})(25,000 \text{ bbl/día})(0.8 \text{ dls/lt})(330 \text{ días/año})(0.7) = 8814960 + 202702500 = 211,517,460 \text{ DLS/año}$

**COSTO TOTAL =  $((20,000/25,000)^6) \cdot (211,517,460 + 1,559,220 \text{ dls/año})$   
=186,735,9954**

### **UOP ISAL.**

La demanda de hidrógeno para un HDT convencional para este tipo de planta representa el 35% de demanda con respecto a la alimentación.

Mientras que el costo de de toda la materia prima representa aproximadamente el 45% de HDT convencional.

Costo de una Pta. de HDT de naftas típica para PEMEX-Refinación.

MATERIA PRIMA =  $(2310,000 \text{ BBL/AÑO})(35.10 \text{ DLS/BBL}) + (0.35)(10,000 \text{ dls/días})(330)/(0.7)(159)(0.8) = 183,922,200 \text{ dls/año}$



Costo de Cat.=(0.43dls/bbl)(10,000bbl/día)(330día/año)(0.7) = 993,300 DLS/año

COSTO TOTAL = 184,915,500dls/año

Para la UOP ISAL:

Materia Prima = 0.45 (184,915,500 Dls/año) = 83,211,975 Dls/año

= 83211975\*(20000/10000)^6=126,125,769 dls/año

**SCANFINING.**

MATERIA PRIMA = (25,000 bbl/año)(330 días/año)(0.7)(35.10 DLS/BBL) + (14 m<sup>3</sup>/1000 lt)(159 lt/bbl)(25,000 bbl/día)(0.8 dls/lt)(330 días/año)(0.7)= 81081000 + 373968 =212,986,620 DLS/año.

Costo de Cat = 0.22 dls/bbl)(25,000 bls/día)(330 días/año)(0.7)=1,270,500 dls/año

COSTO TOTAL = 214,257,120 \*(20,000/25,000)^6= 187,408,487 dls/año

TABLA 7.2 COSTO MATERIA PRIMA DLS/AÑO				
AÑOS	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	162,173,550	186,375,995	126,125,769	187,408,487
4	173,757,375	199,688,566	135,134,753	200,794,808
5	185,341,200	213,001,137	144,143,736	214,181,128
6	196,925,025	226,313,708	153,152,720	227,567,449
7	208,508,850	239,626,279	162,161,703	240,953,769
8	220,092,675	252,938,850	171,170,687	254,340,090
9	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
10	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
11	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
12	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
13	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
14	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410
15	231,676,500	266,251,421	180,179,670	267,726,410



En los egresos totales se consideran los servicios auxiliares (agua, vapor, electricidad y combustible, tomados también de los precios interorganismos de PEMEX-Refinación), los costos de las materias primas y los de mano de obra.

Los requerimientos de servicios auxiliares para cada proceso se muestran en la siguiente tabla, los cuales fueron tomados de la literatura en la cual se encontraron los procesos.

TABLA 7.3 TABLA DE SERVICIOS AUXILIARES					
SERVICIO	COSTO	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
COMBUSTIBLE DLS/BBL)	34.7950	0.1847	0.2192	0.1425	0.0835
AGUA DLS/M3	0.0789	0.0811	0.2446	0.1590	0.25248
ELECTRICIDAD DLS/MWH	118	33.04	86	55.90	54
VAPOR LP y MP DLS/TON	27.5220	0.0003	0.000358	0.000233	0.003529

Los egresos totales se evaluaron de la siguiente manera:

Egresos totales = (materia prima) +(servicios auxiliares) + (mano de obra).

Los costos de los servicios auxiliares y los de mano de obra se determinaron:

Servicios auxiliares = (Requerimientos) (Costo)

Mano de obra = (Número de personas) (salario)

#### MANO DE OBRA:

La mano de obra de operación se estimó como la adicional

TABLA 7.4 MANO DE OBRA			
CONCEPTO	No. DE PERSONAS	COSTO UNITARIO (USD/AÑO)	COSTO TOTAL (USD/AÑO)
Operador especialista de planta.	5	28,900.00	\$144,500.00
Operador de planta	5	25,500.00	\$127,500.00
Ayudante de operador de planta	4	18,700.00	\$74,800.00
SUPERVISIÓN TÉCNICA			
Jefe de sector de operación	3	59,500.00	\$178,500.00



COSTO DE MANO DE OBRA (USD/AÑO)	\$ 525,300.00
---------------------------------	---------------

**SERVICIOS AUXILIARES PARA CADA PROCESO:****Para SULFUR X**

Servicios Auxiliares

$$=(34.7950*0.1847*0.7)+(0.0811*0.0789*0.7)+(33.04*118*0.7)+(0.0003*27.522*0.7)$$
$$= 2,737 \text{ USD}$$

Servicios auxiliares

$$=(0.2192*34.7950*0.7)+(0.2446*0.0789*0.70)+(86*118*0.70)+(0.000358*27.5220):$$
$$7,108 \text{ USD}*(20,000/25,000)^6= 6,217.59 \text{ dls/año}$$

Servicios auxiliares:

$$=(0.1425*34.7950*0.70)+(0.1590*0.0789*0.70)+(55.90*118*0.70)+(0.000233*27.52$$
$$20*0.70): 4,620 \text{ USD}*(20,000/10,000)^6= 7,003.34 \text{ dls/año}$$

Servicios auxiliares:

$$=(0.0835*34$$
$$7950*0.70)+(0.25248*0.0789*0.70)+(54*118*0.70)+(0.003529*27.5220*0.70):$$
$$4,473 \text{ USD}*(25,000/20,000)^6= 3,912.10 \text{ dls/año}$$

TABLA 7.5 COSTO DE SERV. AUXILIARES DLS/AÑO				
AÑOS	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	2,733.61	6,217.59	7,003.34	3,912.10
4	2,928.87	6,661.71	7,503.58	4,191.53
5	3,124.13	7,105.82	8,003.82	4,470.97
6	3,319.39	7,549.93	8,504.06	4,750.40
7	3,514.65	7,994.05	9,004.30	5,029.84
8	3,709.90	8,438.16	9,504.54	5,309.27
9	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
10	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
11	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
12	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
13	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
14	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71
15	3,905.16	8,882.27	10,004.78	5,588.71



## 6.6 COSTO DE PLANTA Y FLUJO DE EFECTIVO

COSTO DE PLANTA:

**SULFUR X:**

$$\$/B / \$A = (\text{Cap B} / \text{Cap A})^e$$

$$\$/B = ((35,000/20,000)^{0.6}) \times 13.8 = 19.0 \times 10^6 \text{ USD}$$

**S ZORB SRT**

$$\$/B = (10,000/25,000)^{0.6} \times 13.8 = 17.0 \times 10^6 \text{ USD}$$

**UOP ISAL**

Para una unidad de HDT convencional con la misma capacidad de entrada de gasolina sin tratamiento =

$$\$/B = (35,000/10,000)^{0.6} \times 11.9 = 25 \times 10^6 \text{ USD}$$

Para UOP ISAL es  $\pm 55\%$  del costo de una HDT.

$$\text{Costo} = 25 \times 0.55 = 14 \times 10^6 \text{ USD}$$

**SCANFINING**

$$\$/B = ((35,000/25,000)^{0.6}) \times 16.8 \text{ MUSD} = 21 \times 10^6 \text{ USD}$$

**El flujo de efectivo** se obtuvo:

**FLUJO DE EFECTIVO** = (UTILIDAD NETA - DEPRECIACIÓN) / (1 + TASA DE INTERÉS)<sup>años</sup>

**UTILIDAD NETA** = INGRESOS - EGRESOS - IMPUESTOS + DEPRECIACIÓN

**INGRESOS** = (PRODUCCIÓN DE GASOLINA bbl/año) (PRECIO DE LA GASOLINA usd/bbl) + SUBPRODUCTOS bbl/año)(PRECIO usd/bbl)

Los impuestos para este estudio no son tomados en cuenta, y se considera un valor de rescate igual a cero. La depreciación se considera lineal a 15 años.



**TABLA 7.6 EGRESOS TOTALES (DLS/AÑO)**

AÑOS	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	162,701,584	186,907,512	126,658,072	187,937,699
4	174,285,604	200,220,528	135,667,556	201,324,299
5	185,869,624	213,533,543	144,677,040	214,710,899
6	197,453,644	226,846,558	153,686,524	228,097,499
7	209,037,665	240,159,573	162,696,007	241,484,099
8	220,621,685	253,472,588	171,705,491	254,870,699
9	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
10	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
11	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
12	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
13	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
14	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299
15	232,205,705	266,785,603	180,714,975	268,257,299

**TABLA 7.7 INGRESOS TOTALES (DLS/AÑO)**

AÑOS	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	241,882,897	285,054,001.8	280,495,592	284,268,618
4	259,160,247	305,415,001.8	300,530,991	304,573,518
5	276,437,597	325,776,001.8	320,566,389	324,878,418
6	293,714,947	346,137,001.8	340,601,788	345,183,318
7	310,992,297	366,498,001.8	360,637,187	365,488,218
8	328,269,646	386,859,001.8	380,672,586	385,793,118
9	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
10	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
11	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
12	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
13	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
14	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018
15	345,546,996	407,220,001.8	400,707,985	406,098,018

\*Se considera una inversion en el ultimo año del 10%

Formula para el calculo de la depreciación:

$$d_k = (B - BV_N) / N$$



$$d_k^* = Kd_k$$

$d_k$ = deducción de depreciación anual en el año  $k(1 \leq k \leq N)$

B = Base de costos.

$BV_N$  = Valor de rescate en el año N

$d_k^*$ = depreciación acumulada a través del año k.

TABLA 7.8 CALCULO DEL VALOR DE RESCATE Y DEPRECIACIÓN				
	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
VALOR DE RESCATE	1,061,538.46	928,516.72	763,104.99	1,130,368.17
DEPRECIACION	849,230.77	742,813.37	610,484.00	904,294.54

TABLA 7.9 SULFURO X (DLS/AÑO)		
AÑOS	UTILIDAD NETA	FLUJO DE EFECTIVO
0	-849,231	0
1	-849,231	0
2	-849,231	0
3	78,332,083	68,399,796
4	84,025,413	69,826,579
5	89,718,742	70,962,377
6	95,412,072	71,831,666
7	101,105,401	72,457,253
8	106,798,731	72,860,378
9	112,492,060	73,060,807
10	112,492,060	69,581,721
11	112,492,060	66,268,306
12	112,492,060	63,112,672
13	112,492,060	60,107,307
14	112,492,060	57,245,054
15	112,492,060	54,519,099

TECNOLOGÍAS DE POSTRATAMIENTO PARA LA REDUCCIÓN  
DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS FCC

TABLA 7.10 S ZORB SRT (DLS/AÑO)		
AÑOS	UTILIDAD NETA	FLUJO DE EFECTIVO
0	-742,813	0
1	-742,813	0
2	-742,813	0
3	97,403,676	84,782,628
4	104,451,661	86,543,754
5	111,499,646	87,944,904
6	118,547,630	89,016,366
7	125,595,615	89,786,363
8	132,643,600	90,281,175
9	139,691,585	90,525,265
10	139,691,585	86,214,538
11	139,691,585	82,109,084
12	139,691,585	78,199,128
13	139,691,585	74,475,360
14	139,691,585	70,928,914
15	139,691,585	67,551,347

TABLA 7.11 UOP ISAL (DLS/BBL)		
AÑOS	UTILIDAD NETA	FLUJO DE EFECTIVO
0	-610,484	0
1	-610,484	0
2	-610,484	0
3	153,227,035	132,890,633
4	164,252,950	135,633,555
5	175,278,866	137,813,908
6	186,304,781	139,479,048
7	197,330,696	140,673,101
8	208,356,611	141,437,155
9	219,382,526	141,809,456
10	219,382,526	135,056,625
11	219,382,526	128,625,357
12	219,382,526	122,500,340
13	219,382,526	116,666,990
14	219,382,526	111,111,419
15	219,382,526	105,820,399



TECNOLOGÍAS DE POSTRATAMIENTO PARA LA REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS FCC

TABLA 7.12 SCANFINING (DLS/BBL)		
AÑOS	UTILIDAD NETA	FLUJO DE EFECTIVO
0	-904,295	0
1	-904,295	0
2	-904,295	0
3	95,426,624	83,214,269
4	102,344,924	84,943,387
5	109,263,224	86,319,133
6	116,181,524	87,371,240
7	123,099,824	88,127,412
8	130,018,124	88,613,446
9	136,936,424	88,853,356
10	136,936,424	84,622,244
11	136,936,424	80,592,613
12	136,936,424	76,754,870
13	136,936,424	73,099,876
14	136,936,424	69,618,930
15	136,936,424	66,303,742

TABLA 7.13 CALCULO DEL VALOR PRESENTE NETO				
AÑOS	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
0	0	0	0	0
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	68,399,796	84,782,628	132,890,633	83,214,269
4	69,826,579	86,543,754	135,633,555	84,943,387
5	70,962,377	87,944,904	137,813,908	86,319,133
6	71,831,666	89,016,366	139,479,048	87,371,240
7	72,457,253	89,786,363	140,673,101	88,127,412
8	72,860,378	90,281,175	141,437,155	88,613,446
9	73,060,807	90,525,265	141,809,456	88,853,356
10	69,581,721	86,214,538	135,056,625	84,622,244
11	66,268,306	82,109,084	128,625,357	80,592,613
12	63,112,672	78,199,128	122,500,340	76,754,870
13	60,107,307	74,475,360	116,666,990	73,099,876
14	57,245,054	70,928,914	111,111,419	69,618,930
15	54,519,099	67,551,347	105,820,399	66,303,742
<b>VPN</b>	<b>870,233,013</b>	<b>1,078,358,825</b>	<b>1,689,517,987</b>	<b>1,058,434,519</b>

Posteriormente se procede a calcular el VPN (valor Presente Neto), la tasa interna de retorno (TIR) y el tiempo de recuperación (TR) para poder determinar la mejor alternativa del proceso.



MET. TOMA DE DECISIONES	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
METODO AHP	13.8	11.7	12.9	13
VPN	870,233,013	1,078,358,825	1,689,517,987	1,058,434,519
TIR	54.126	31.060	43.011	49.511
Periodo de recup.	3	3	3	4

De los resultados obtenidos con el análisis económico se puede ver que la mejor alternativa es el proceso SULFURO X debido a que presenta una TIR (54.126 %) y un VPN (870,233,013USD), además de ser de mayor prioridad con base en los resultados obtenidos en AHP.

Cabe mencionar que el proceso SULFURO X ocupa el primer lugar de acuerdo a los criterios tomados para el análisis de decisiones además que desde el punto económico ocupa el menor Valor Presente Neto en el tiempo.

Escala de preferencia de procesos para la reducción del contenido de azufre en gasolinas:

1. Proceso SULFURO X.
2. Proceso SCANFINING.
3. Proceso S ZORB SZRT.
4. Proceso UOP ISAL.

## 6.7 IMPACTO DE LA CALIDAD DE LA GASOLINA FINAL EN CUANTO A SU CONTENIDO DE AZUFRE.

Se dice que cuando existe incertidumbre al tomar una decisión en la elección de una alternativa, no existe la seguridad de los efectos económicos futuros de la mayoría de los proyectos, debido a esto, se hace un estudio sobre la vulnerabilidad de la toma de decisión; debido a que existen diversos parámetros, es posible realizar un análisis de sensibilidad debido a la dificultad de visualizar gráficamente los resultados obtenidos (una variación de 2 o más parámetros implica analizar los resultados en más dimensiones) además de en una propuesta de inversión la mayoría de sus parámetros son inciertos.



Para esto se definió una forma de simulación en la cual se puede observar como lo indica las siguientes tablas del comportamiento de la alternativa seleccionada, constatando de esta manera el flujo de efectivo, valor presente neto y periodo de recuperación mencionada en tablas anteriores.

Para determinar el impacto sobre la alternativa seleccionada para la reducción del contenido de azufre en el pool de gasolinas y cumplir con las regulaciones presentes y futuras ya dadas a conocer (TIER II). Es necesario involucrar el todas las corrientes que integran las gasolinas comerciales.

A continuación se presenta las características relevantes sobre las diversas corrientes que integran el pool de gasolinas, esto no quiere decir que sea estrictamente en este porcentaje, pero se toma en cuenta las propiedades que estas tienen para poder llevarse a un buen mezclado dependiendo del tipo de gasolina final que se requiera.

Las gasolinas que más aportan azufre al pool de gasolinas (datos tomados directamente de refinería) son:

CORRIDAS	TABLA 7.15 CARACTERISTICAS DE CORRIENTES						
	PVR	AZUFRE	BENC.	AROM.	OLEF.	OCTANOS	
	LB/PLG.	% W	% V	% V	% V	F 1	F 2
FONDAJE	10.0	0.030	0.840	31.5	14.3	98.2	88.0
GNA. DEPEND. FCC1	7.4	0.210	0.430	29.6	43.3	91.0	80.0
GNA. DEPEND. FCC2	1.8	0.200	0.640	43.2	31.2	92.2	81.0
GNA. REF. HIDROS 1	3.0	0.000	2.170	53.5	2.3	90.0	80.0
GNA. REF. HIDROS 2	6.7	0.000	2.000	53.5	1.9	92.5	81.6
ISOMERO	13.8	0.000	2.810	0.0	0.0	85.0	80.0
RAFINADO TAME	16.0	0.000	0.100	0.0	15.8	112.0	99.2
MTBE	8.0	0.000	0.190	0.0	0.0	134.0	123.0
TAME	4.2	0.000	0.060	0.0	0.0	113.6	102.0
ALQUILADO	6.5	0.000	0.150	0.0	0.0	95.5	91.2
N-BUTANO	68.0					60.0	50.0

\* Datos tomados de simulador



Como podemos ver, la cantidad de azufre que se encuentra en gran proporción es la gasolina proveniente de las Plantas catalíticas, la cual es el 95% de azufre para el pool de gasolinas.

Con base a la composición de las gasolinas catalíticas dada a conocer en tablas anteriores, la producción de la gasolina catalítica producida y considerando los reportes de la literatura sobre las reacciones involucradas en la reducción de azufre, en cuanto a que el grado de conversión de las mismas es muy cercano al 100%, se calculó la composición de la salida de la unidad UOP ISAL, la cual se muestra en la siguiente tabla:

<b>TABLA 7.16 CARACTERÍSTICAS DE LA CORRIENTE DE LA NAFTA FCC</b>				
	<b>PARAFINAS</b>	<b>OLEFINAS</b>	<b>NAFTENOS</b>	<b>AROMATICOS</b>
<b>ALIMENTACIÓN %w</b>	17.7	19.6	16.1	46.6
<b>UOP ISAL %w</b>	37.2	0.1	16.8	45.9

Datos tomados de simulador

Al mezclar las corrientes de la gasolina obtenida después de UOP ISAL y las gasolinas de otros procesos, la nueva gasolina tendrá la composición que se muestra en la tabla:

## 6.8 COMPOSICIÓN DE LA GASOLINA (%Vol.).

<b>TABLA 7.17 CARACTERÍSTICAS DE LAS GASOLINAS EN EL POOL</b>					
	<b>PARAFINAS</b>	<b>OLEFINAS</b>	<b>NAFTENOS</b>	<b>AZUFRE</b>	<b>AROMATICOS</b>
<b>UOP ISAL %w</b>	37.2	0.1	16.8	0.0001	45.9
<b>POOL de Gasolinas (%w)</b>	3.42	8.4	27.4	0.00007	3.145

Datos tomados de simulador

Al realizar el mezclado de la gasolina se tiene un contenido de azufre al 50 ppm, y con la selección del proceso el contenido de azufre es menor a los estándares especificados inclusive al TIER II.

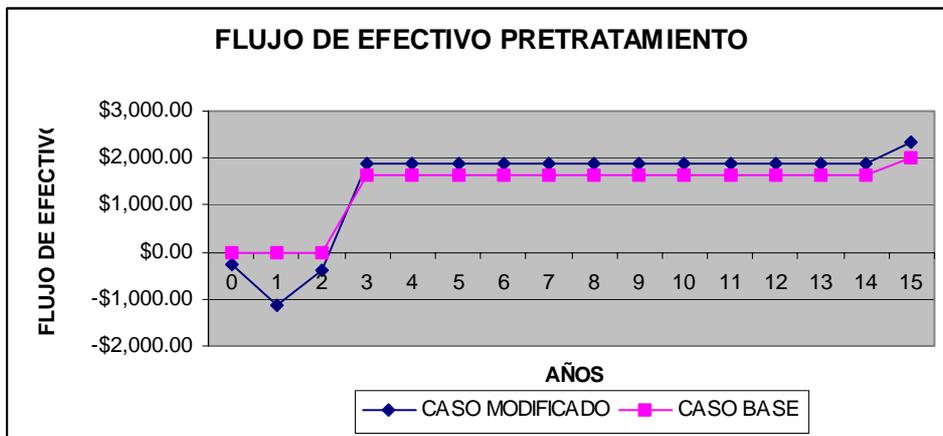


## CONCLUSIÓN

Al término del presente trabajo se puede concluir que en el entorno económico actual es indispensable optimizar el uso de los recursos disponibles, por lo que el mejoramiento de la calidad en gasolinas es de particular importancia principalmente por el punto de vista ecológico. Como lo demuestra el estudio realizado para la inclusión de nuevas plantas en un esquema de refinación ya sea antes ó después de la FCC.

Para el pretratamiento, se emplearon para la selección tecnológica de postratamiento el software Decisión Plus basado en la toma de decisiones desde el punto de vista del análisis jerárquico multicriterio asesorado con personal experto de Pemex, simuladores y programas de cálculo de los cuales la inversión requerida es muy elevada.

Como se puede ver en la siguiente figura, para el caso modificado (caso 1) de la inclusión de una nueva planta y el caso base (caso 2) no existe un gran cambio; además de adicionar otras dos plantas más para el caso 1, una recuperadora de azufre y otra generadora de hidrógeno.



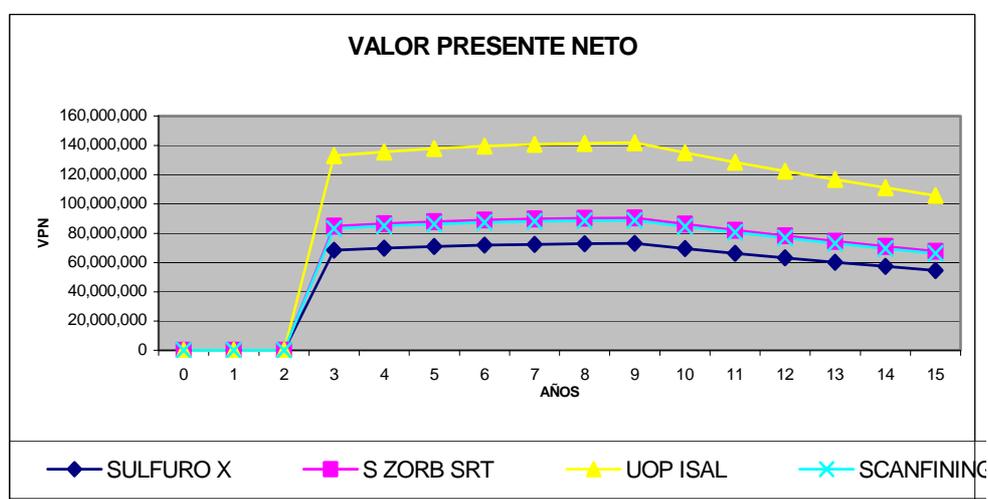
Requiriéndose solamente para la primera de una inversión cerca de 400,000 MMUS y una tasa interna de Retorno muy baja (TIR=9.7%), lo cual hace necesario estudiar la estrategia de postratamiento de la gasolina.

Para el postratamiento de realiza una toma de decisiones mediante un método de jerarquización de alternativas, esto es debido a que las tecnologías en el mercado son muy recientes y no se cuenta con los suficientes datos históricos en los que se



pueda basar, en esta jerarquización de criterios no se toma en cuenta el estudio económico; para evitar tomar preferencias por alguna de estas, sin ver el alcance de cada una de ellas de una manera más detallada; cabe mencionar que estos métodos es una herramienta útil para la selección tecnológica, para ello, los criterios y pesos se obtuvieron de personas expertas en el tema para la realización de este trabajo.

Posteriormente se evalúan los parámetros económicos (valor Presente Neto, Tasa Interna de Rendimiento y el Periodo de Recuperación de la inversión) sin tomar en cuenta los impuestos y los gastos de financiamiento para las dos estrategias.



Los resultados obtenidos para estos parámetros económicos demuestran que en el postratamiento la tecnología UOP ISAL es la mas recomendable por datos obtenidos de los métodos de jerarquización de criterios , así como desde el punto de vista económico (VPN= 1,693,372.839 MMDLS y una TIR de 43.011); estos resultados demuestran que la segunda estrategia es más conveniente, ya que su inversión es mucho menor que la primero, También por su Tasa interna de Retorno la Segunda alternativa (postratamiento) es superior que la primera (mas del triple).

COMPARACION DE RESULTADOS				
MET. TOMA DE DESICIONES	SULFURO X	S ZORB SRT	UOP ISAL	SCANFINING
METODO AHP	13.8	11.7	12.9	13
VPN	874,087,865	1,082,213,676	1,693,372,839	1,062,289,370
TIR	54.126	31.060	43.011	49.511
Periodo de recuperación.	3	3	3	4



Por lo cual se concluye que la estrategia de postratamiento de la corriente de gasolina catalítica es factible y económicamente atractiva, en ves de tener un revamp de HDT y adición de otras plantas de Recuperación de azufre y de Hidrógeno.

Con base a las conclusiones anteriores se presenta las siguientes recomendaciones:

- La selección de alguna de las estrategias depende de los objetivos que PEMEX tenga para sus refinerías:
  - Expansión de sus refinerías para mejorar la calidad de los combustibles.
  - Solamente mejorar la calidad de las gasolinas.

Al preferir la expansión de sus refinerías la primer estrategia es la más recomendable, debido al mejoramiento global de sus productos finales desde el punto de vista ecológico de manera que cumplirá las especificaciones ecológicas de un futuro cercano; para esto se recomienda un estudio sobre el impacto de esta planta sobre los productos finales aparte de la gasolina, tales como el diesel, y de esta manera se vea compensado por un incremento en los precios de los productos.

Si solamente se requiere mejorar la calidad de gasolinas sin mucha inversión, la segunda estrategia es la adecuada, además de que la tecnología que se utiliza se puede adecuar de una planta de HDT convencional; para esto se recomienda un estudio sobre el revamp de una planta para la adecuación a la conversión de materia prima para obtener el producto deseado, evaluando equipo y corrientes, etc.

- En lo que respecta a la selección de cada una de las estrategias, la etapa siguiente sería la Ingeniería Básica.

**ANEXO A.****ESPECIFICACIONES DE LAS MEZCLAS DE GASOLINAS.**

Para el estudio sobre la disminución de azufre en las gasolinas se muestran en el anexo A las propiedades de las corrientes principales en una refinería típica de Pemex.

<b>TABLA A.1 GASOLINA DESINTEGRACIÓN CATALITICA.</b>	
Peso Especifico 20/4°C	0.7180
Prueba Acetato.	8-9
Corrosión al cobre.	1 A
Dest D-86 TIE	42
10%	56
50%	84
90%	144
95%	155
Dest. D-86 TFE	180
Recuperado %	99.0
PVR.	8.0
Azufre total.	0.126
Numero de octano F-1 (RON).	92.4
Numero de octano F-2 (MON)	82.1
Índice de octano.	70,987.16
Azufre mercaptanico.	15.2
Prueba doctor.	Neg.
Acido sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)	0

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.2 GASOLINA REFORMADA.</b>	
Peso Especifico 20/4°C	0.7824
Color Saybolt.	<-16
Prueba acetato.	(-)
Dest D-86 TIE	43
10%	84
50%	124
90%	162
95%	175
Dest. D-86 TFE	195
Recuperado %	99
Residuo	0.5
PVR.	7.2
Numero de octano F-1 (RON).	96.1
Numero de octano F-2 (MON)	85.9
Índice de octano	91.0
Prueba doctor	Neg.

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003



<b>TABLA A.3 BUTANO BUTILENO DESINTEGRACIÓN CATALITICA.</b>	
<b>COMPONENTE</b>	<b>COMPOSICIÓN.</b>
Propano (C <sub>3</sub> )	0.5
Propileno (C <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	0.2
Isobutano (i-C <sub>4</sub> )	33.7
Butano (n-C <sub>4</sub> )	9.0
1 Buteno.	13.9
Isobuteno (i-C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	14.7
2 Trans Buteno.	16.1
2 cis buteno	11.0
1,3 Butadieno	0.5
Isopentano (i-C <sub>5</sub> )	0.4
Peso específico 20/4°C	0584
Prueba acetato	(-)
Corrosión al cobre	1 A
TIE de vaporización	-37
Vaporización al 95%	-3
TFE de vaporización.	+9
Residuo	0

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.4 GASOLINA DEPENTANIZADA (FCC)</b>	
RON	93
MON	82
Índice de Octano	87.5
PVR	7.9

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.5 ALQUILADO LIGERO.</b>	
Peso específico 20/4 °C	0.6917
Gravedad API	71.8
Corrosión al cobre	1-A
Color Say bolt	+30
Dest. D-86 TIE	40
10%	85
30%	101
50%	105
90%	126
Dest. D-86 TFE	188
Recuperado	97
RON	95
MON	92.8
PVR	6.6
Residuo	0.5
Prueba doctor.	Neg.
Índice de octano	93.9
Acido Fluorhídrico	1.93
Ph	3.91

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003



<b>TABLA A.6 BUTANO DE ALQUILACION.</b>	
Fluoruro totales	5.84
Residuo	1.2
TIE de vaporización.	-36
Vaporización al 95%	+8

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.7 BUTANO DE REFORMACION.</b>	
TIE de vaporización.	-60
Vaporización al 95%	-17
TFE de vaporización.	-12
Residuo	0
Prueba acetato	(-)

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.8 ISOMERO DE PLANTA ISOMERIZADORA.</b>	
RON	82
MON	80.4
Índice de Octano	81.2
PVR	16.4

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.9 BASE MAGNA SIN.</b>	
Gasolina reformada bbl	4,797.31
Numero de octano (RON)	85
Numero de octano (MON)	79
Índice de octano.	82

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.10 TORRE DESBUTANIZADORA P/ESTABILIZADORA. GASOLINA ESTABILIZADA.</b>	
Peso Específico 20/4°C	0.7103
Dest D-86 TIE	48
5%	65
10%	72
50%	107
90%	140
95%	150
Dest D-86 TFE	168
Recuperado %	99
PVR	6.8
Azufre mercaptanico (RSH)	148
Residuo	0.5
Acido Sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)	45.2
Gravedad API	66.7

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003



<b>TABLA A.11 GASOLINA ESTABILIZADA</b>	
Peso Especifico 20/4°C	0.7154
Color Saybolt	+30
Dest D-86 TIE	45
5%	59
10%	67
50%	106
90%	145
95%	153
Dest D-86 TFE	170
Recuperado %	99
PVR	7.6
Azufre mercaptanico (RSH)	66.8
Residuo	0.5
Acido Sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)	0
Gravedad API	65.3

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.12 GASOLINA PEMEX MAGNA.</b>	
Butano.	149.81
Butano butileno de desintegración cat.	414.91
Gasolina de desintegración catalítica.	16,242.24
Gasolina reformada.	20,984.49
Gasolina depentanizada (FCC).	14,385.52
Pentano y ligero depentanizadora.	243.00
Base magna sin.	4,285.98
Refinado TAME.	3,090.45
Isomero de planta isomerizadora.	11,107.16
TOTAL.	70,903.56

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.13 ESPECIFICACIONES GASOLINA PEMEX MAGNA.</b>	
Peso Especifico 20/4°C	0.7339
Color visual	Rojo
Prueba acetato.	(-)
Prueba Doctor.	Neg.
Corrosión al cobre	1-A
Dest D-86 TIE	38
5%	50
10%	54
50%	97
90%	160
95%	173
Dest. D-86 TFE	196
Recuperado %	99
Residuo	0.5
PVR.	9.2
Azufre total	0.133
Numero de octano F-1 (RON).	91.9
Numero de octano F-2 (MON)	82.9
Índice de octano	87.4
Gravedad API.	60.2

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003



<b>TABLA A.14 GASOLINA PEMEX PREMIUM.</b>	
<b>COMPONENTE</b>	<b>BBL/DIA</b>
Butano.	54.55
Butano butileno de desintegración catalítica.	127.27
Gasolina reformada.	3,669.82
Gasolina depentanizada (FCC).	454.54
Alquilado ligero..	9,773.89
Gasolina Pemex Magna.	754.53
MTBE	896.60
Gasolina Pemex Magna.	889.97
TOTAL.	16,621.17

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003

<b>TABLA A.15 ESPECIFICACIONES GASOLINA PEMEX PREMIUM.</b>	
Peso Especifico 20/4°C	0.7247
Dest D-86 TIE	37
10%	65
50%	103
90%	143
95%	163
Dest. D-86 TFE	188
PVR.	8.5
Azufre total	0.0232
Prueba doctor.	NEG.
Corrosión al cobre	1-A
Numero de octano F-1 (RON).	96.3
Numero de octano F-2 (MON)	88.4
Índice de octano	92.35
Color visual	NINGUNO
Comp. MTBE	8.310
Comp. TAME.	4.743

\*Datos de procesamiento Ref. Tula 2003



**ANEXO B**

**COMPARACIÓN DE EQUIPOS PRINCIPALES DE LAS DIFERENTES TECNOLOGÍAS POR INDICE RIME.**

	HDT DE LA DEST. CAT.	HDP LECHO FIJO B. P.	HDT DE NAFTA CONVENCIONAL	SCANFINING	OCTGAIN	S. ZORB SRT	UOP ISAL	PRIME G+	SULFURO X
COLUMNA DE DESTILACIÓN	1	1	1				1		
COLUMNA DE EXTRACCIÓN		1						1	1
COLUMNA DE ABSORCIÓN						2		1	
COLUMNA DE DESORCIÓN						1		1	
COLUMNA DE APAGADO				1	1	1			
COLUMNA DE RECUPERACIÓN DE ABSORBENTE						1		1	
REACTORES	1	1	1	1	1	1	1	1	
INTERCAMBIADORES DE CALOR	1	5	1	2	1	2	1	1	
BOMBAS	2	2	2	2	3	4	4	3	6
COMPRESORES	1	1	1	1	1		2	1	
FILTROS								2	
COLUMNAS SEPARADORAS		1		1	1			1	
AGOTADOR	1		1	1	1		1		
CALENTADOR	2	1	2						
EYECTOR		1							
COLUMNA DE RECUPERACIÓN DE SOLVENTE									1
TORRES DE LAVADO									1
TOTAL DE EQUIPOS CRÍTICOS	9	14	9	9	9	12	10	13	9

HDT Hidrotratamiento

HDP Hidroprocesamiento

Nota:

- Cabe señalar que el HDT convencional de la nafta catalítica y el HDT catalítico son procesos que utilizan reactores en serie que de manera especial afecta el análisis técnico; además de utilizar lechos fluidos de alto costo de operación y de mantenimiento



- El proceso de lecho fijo a baja presión es un proceso que se desarrollo anteriormente y que de el se han venido optimizando el proceso de manera que algunos que se presentan en la tabla anterior son copia de el, solamente variándole el tipo de catalizador y a condiciones de operación menos críticas.
- Se eliminan del análisis de tecnologías aquellas que tienen mayor número de equipos críticos.

Con base a la tabla anterior se toma en cuenta las tecnologías que tienen el menor resultado de equipos críticos para el proceso.

### A.B.1 TABLA DE RESULTADOS POR INDICE RIME

Equipo / Tecnología	SCANFINING		OCTGAIN		SULFURO X	
	No. equipo	Ind. RIME	No. Equipo	Ind. RIME	No. Equipo	Ind. RIME
Columnas de extracción	0	0	0	0	1	100
Columna de apagado	1	100	1	100	0	0
Reactores	1	100	1	100	0	0
Intercambiadores de calor	2	112	1	56	0	0
Bombas	2	48	3	72	6	220
Compresores	1	90	1	91	0	0
Filtros	0	0	0	0	0	0
Columnas separadoras	1	100	1	80	0	0
Agotador	1	100	1	80	0	0
Columna de recuperación de solvente	0	0	0	0	1	100
Torre de lavado	0	0	0	0	1	100
<b>Total</b>	9	650	9	578	9	520

Como resultado se obtiene que las tecnologías de menor incertidumbre para la operación de las tecnologías son:

TECNOLOGIAS	INDICE RIME	CALIFICACIÓN PARA AHP
Tecnología Sulfuro X.	520	10
Tecnología Octgain.	578	9
Tecnología Scanfining.	650	8
Tecnología UOP Isal.	710	6
Tecnología S ZORBT SRT.	782	5
Tecnología Prime G+.	795	4
HDP de lecho fijo baja presión	818	2



1. Tecnología sulfuro X.
2. Tecnología Octgain.
3. Tecnología Scanfining.
4. Tecnología UOP Isal.
5. Tecnología S ZORBT SRT.
6. Tecnología Prime G+.
7. HDP de lecho fijo baja presión.

El tiempo estimado para completar el estudio varia de dos a seis horas, dependiendo del sitio de operación de las unidades.

### A.B.2 EVALUACION TECNOLÓGICA POR MAQUINA CRITICA

TECNOLOGÍA	Esc riesgo crit.	Esc. Proceso crit.	Esc. de operación	Esc. P y R crit	Escala
Equipos de proceso	HCR	PCR	Int. Mec.	PHCR	PHCR
<b>HDT DESTILACIÓN CATALITICA</b>					
Reactores	5	4	4	A54	80
Agotador	3	2	3	B32	18
Torres fraccionada	4	3	4	A43	48
Separador horizontal	4	3	4	A43	48
Intercambiador de C	2	1	2	C21	4
Compresor	4	4	4	A44	64
Calentador	5	4	4	A55	80
Bombas	1	1	1	D11	1
Acumulador	2	2	1	D22	4
Purificador de hidrogeno	3	2	3	B32	18
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>365</b>
<b>HDP lecho fijo Baja P</b>					
Reactores	4	4	4	A44	64
Torre fraccionada	2	4	4	A24	32
Horno	4	4	4	A44	64
Separador de alta	3	3	2	C33	18
Separador de baja	2	3	2	C23	12
EA (1)	4	3	1	D43	12
EA(2)	4	2	1	D42	8
EA(3)	2	2	1	D22	4
EA(4)	2	2	1	D22	4
EA(5)	3	2	1	D32	6
Compresores	4	4	4	A44	64
Bombas 6	2	1	3	B21	36



Acumulador	2	2	3	B22	12
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>336</b>
<b>HDT NAFTA</b>					
Reactores	4	4	4	A44	64
Torre fraccionada	4	4	4	A44	64
Hornos	5	4	4	A54	80
Purificador	1	2	3	B12	6
Separador de alta	3	3	2	C33	18
Separador de baja	2	2	2	C22	8
Cambiadores de calor 4	3	2	1	D32	6
Compresores	5	4	4	A54	80
Bombas 6	1	1	3	B11	3
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>329</b>
<b>SCANFINING</b>					
Cambiador de calor	2	3	3	B23	18
Separador vertical	1	4	2	C14	8
Agotador	1	4	2	C14	8
Separador horizontal	1	3	3	B13	9
Enfriador	1	3	3	B13	9
Reactor	2	4	4	A24	32
Compresores	2	4	4	A24	32
Bombas	1	1	3	B11	3
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>119</b>
<b>OCTGAIN</b>					
Reactor	2	4	4	A24	32
Columna de destilación	2	4	4	A24	32
Separador horizontal	1	3	3	B13	9
Compresor	2	4	4	A24	32
Pre calentador	2	3	4	A23	24
Bombas	1	2	3	B12	6
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>135</b>
<b>S ZORB SRT</b>					
Compresores	5	4	4	A54	80
Reactor	5	1	4	A51	20
Enfriador	4	3	2	C43	24
Absorbedor	5	4	3	B54	60
Regenerador	5	4	3	B54	60



Bombas	3	2	3	B32	18
Tanques	1	1	1	D11	1
Cambiadores de calor	2	3	2	C23	12
Desorbedor	5	4	3	B53	60
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>335</b>
<b>UOP ISAL</b>					
Reactor	2	4	4	A24	32
Columna de desrtilación	2	4	4	A24	32
Separador	1	2	2	C12	4
Mezclador	1	1	2	C11	2
Compresores de refrigeración	2	4	4	A24	32
Bombas	2	2	3	B22	12
Calentador	2	4	4	A24	32
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>146</b>
<b>PRIME G+</b>					
Reactor	3	4	4	A34	48
Columna de destilación	3	4	4	A34	48
Absorbedor	3	4	3	B34	36
Desorbedor	3	4	3	B34	36
Filtro	2	2	1	D22	4
Separador	1	2	2	C12	4
Cambiador de calor	1	3	2	C13	6
Compresores	3	4	4	A34	48
Calentador	3	4	4	A34	48
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>278</b>
<b>SULFUR X</b>					
Extractor	3	4	4	A34	48
Columna de lavado	2	3	4	A23	24
Columna de recuperación	3	4	4	A34	48
Separador	1	2	1	D12	2
Acumulador	1	2	1	D12	2
Columna de destilación	3	4	4	A34	48
Bombas	1	2	3	B12	6
<b>RIESGO TOTAL POR OPERACIÓN</b>					<b>178</b>

Con base a los resultados de la integridad mecánica que se obtuvieron se puede observar que el nivel de criticidad de operación de los equipos para las diferentes tecnologías es de la siguiente manera:



### A.B.3 RESULTADOS DE LA COMPARACIÓN TECNOLÓGICA.

TECNOLOGIAS	INDICE DE INTEGRIDAD MECANICA	CALIFICACIÓN PARA AHP
HDT DESTILACIÓN CATALITICA	365	1
HDP LECHO FIJO BAJA P	336	3
HDT NAFTA	329	4
PROCESO SCANFINING	119	10
PROCESO OCTGAIN	135	9
PROCESO S ZORB SRT	335	3
PROCESO UOP ISAL	146	8
PROCESO PRIME G+	278	5
PROCESO SULFUR X	178	7

### ANEXO C. DEFINICIONES

#### DESTILACION TBP.

Estos datos se obtienen por destilación diferencial con columnas de 15n platos teóricos y L/V de 5, para obtener las temperaturas de ebullición o destilación TBP, junto con la curvas ASTM se pueden caracterizar las corrientes de hidrocarburos (ASTM D-86, residuos ASTM D-1160).

#### FACTOR DE CARACTERIZACION.

El factor de caracterización se considera para expresar el índice del contenido de parafinas, olefinas ,nafténicos o aromáticos, con base a la gravedad API y la temperatura media volumétrica. expresado en la siguiente formula:

$$Kw = \frac{TBP^{1/3}}{\rho_{re}^{60/60 \text{ } ^\circ\text{F}}}$$

TBP = Destilación TBP en R.

#### PRUEBA DOCTOR.

Es un método para determinar le contenido de azufre mercaptánico en productos de petróleo, se aplica a hidrocarburos, en los cuales se requiere las especificaciones de azufre de acuerdo a las nuevas normatividades. (ASTM D- 484).

**BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] **Alberto Moreno Bonett**; “Apuntes de Programación de inversiones y toma de decisiones”; Fac. de Ingeniería. UNAM 2003.
- [2] **Aspen Tech.**, (1994), “ASPEN PLUS MANUAL”, Getting Started Modeling Petroleum Process”, USA
- [3] **A. Avidan, B. Klein, and R. Ragsdale.**, (February 2001), “Improved planning can optimize solutions to produce clean fuels”; hydrocarbon processing.
- [4] **A. Zagoria.**, (February 2003), “ Refinery hydrogen management – the big picture”; Hydrocarbon Processing.
- [5] **Bud Dahlstrom, Kevin Ham, Mirón Becker, Tom Hunk, Larry Lacijan, and Tom Lorsbash.**, (1996), “FCC Reactor Revamp Project Execution and Benefits”. Hydrocarbon Processing
- [6] **Barbiroli, G.** “A new method to evaluate the specific and global advantage of a technology”, Technovation, Vol. 10, No. 2, 1990.
- [7] **Bhaskar M. & Valavarasu G.**, (june 2001) “Mild Hydrocracking of FCC feeds yields more fuels, boosts margins”, Oil & Journal.
- [8] **Bradford L. Bjorklund and David J. Piasecki**; The Lower it Goes, The Tougher it Gets (The Practical Implications of Producing Ultra-Low Sulfur Diesel); UOP LLC; AM-006-16, Illinois 2000.
- [9] **Canada R. John.**, Análisis de la inversión de Capital para Ingeniería y Administración; Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana; 2da Edición; México D.F. 1997.
- [10] **Castellanos J; Cano, J.L.** “Criterios para la evaluación de licenciadores oferentes de la ingeniería básica de proyectos industriales”, Simposio sobre Transferencia de Tecnología, (IMIQ), Oct 16-17 , México, D.F. 1979
- [11] **C. Fredrick; Sulfur reduction.**,. (February 2002), “ What are the options?”, Hydrocarbon Processing.



- [12] Clean fuels-a global issue; Hydrocarbon processing; February 2003
- [13] Combine power options with clean fuels projects; Hydrocarbon processing; February 2001.
- [14] **Cetron, M. J; Bartocha, B. (eds)**. "Technology assessment in a dynamic environment"; Gordon and Breach, N.Y. USA 1973.
- [15] **Criterium Decisión Plus.**, The complete decisión formulation, analysis, and presentation for windows, USA 1999.
- [16] Changing regulations about fuel sulfur have refiners concerned about what might be needed to meet them. UOP 2003.
- [17] **Chatila and Davison**; Processing of oils; Institute francés of petrolé, Paris Francia. 1999.
- [18] Distinguishing online optimization benefits from those of advanced controls; Hydrocarbon processing; June 2000
- [19] **Demetrio Chávez R.**, Caracterización, selectividad y uso de hidrocarburos líquidos y gaseosos; México D.F: 1999.
- [20] **Demetrio Chávez R.**, Valoración tecnológica del petróleo crudo y sus productos; México D.F. 1990.
- [21] **D.W. Hanson, Koch-Glitsch.**,. (August 2000), "Revamped FCC debutanizer yields flexibility with more capacity"; Hydrocarbon Processing.
- [22] **Escobar, T.C. y cols.** "Modelos de jerarquización y selección óptima de proyectos de investigación óptima de proyectos de investigación y desarrollo", Tecnol. Ciencia ed. (IMIQ), Vol. 5, núm. 1, pp. 45-61, México 1990.
- [23] First-principles distillation inference models for product quality prediction; Hydrocarbon Processing; February 2002.
- [24] Fuels For The 21 st Century. UOP. USA. 2001.



- 
- [25] **Giral, J.** “Guía para la selección , negociación y transferencia de tecnología química”; Facultad de Química, UNAM; México 1997.
- [26] **Giral, J.** “Formato de evaluación de proyectos”, Siglo XXI Editores, México, 1983.
- [27] **Geral Parkinson.,** (April 2002), “Diesel and Gasoline desulfurization puts refiners in a Quandary”, Chemical Engineering.
- [28] **Hetman, F.** “social objectives and new desirable technologies”, “Society and the assessment of technology” (OECD) en proceedings of the 4<sup>th</sup> General conference of SAINT, Austria 1972 and Paris France. 1973.
- [29] **Heinemann Heinz and Gabor A. Somorjai.,** Catalysis and surface Science: Developments in –chemical from methanol, hydrotreating of hydrocarbons, Catalyst Preparation, monomers and polymers, photocatalysis an photovoltaics. Ed. Heinz Heinemann, Berkeley California USA. 1992
- [30] **IMP;** Estrategias para el fraccionamiento de crudos pesados, México, D.F. 2002
- [31] Información proporcionada por la Refinería.
- Balance de materia por planta para el año 2003.
  - Consumo de servicios auxiliares por planta para el año 2003.
  - Análisis de laboratorio de crudo y corrientes de gasolina e hidrógeno para el 2003.
- [32] Información y Simulador del mezclado de las gasolina finales en el pool para venta.
- [33] **J. A. Reid and D. R. McPhaul.,** (September 1999),“ Control Contaminants in olefins feedstocks and products (new technologies selectively remove problematic compounds)”, Hydrocarbon processing.
- [34] **J. H. Gray, G. E. Handwerk.** Craqueo Catalítico, Refino del Petróleo, España 1980.



- 
- [35] **Jaimes L., J. L; Sandoval F., L., Torres R., R.**, “Aplicación del método Electra para la selección de un catalizador de hidrodealquilación de tolueno”. Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología, Vol. X, núm. 37, Enero-Marzo1992. p. 35-43. 2
- [36] **John C. Gieseman, Thomas M. Rybarczyk**; Refinery wide implications of Producing Low-sulfur Fuels. UOP LLC, AM-99-44; 1999.
- [37] **James E. Kennedy**; FCC Light Cycle Oil: Liability or Opportunity?; UOP LLC, AM-00-28; 2000
- [38] **Julio Sandoval**; “Apuntes de Ingeniería y estrategias para su estimación”; ESQIE, IPN 1999.
- [39] **L.J, Katogir.**, (February 2001), “Combine power options with clean fuels projects”; Hydrocarbon Processing.
- [40] **Maples E. Robert**; Petroleum Refinery Process Economics; Ed. Pennwell Books; 1 ra edition; Tulsa Oklahoma USA, 1999.
- [41] **Martínez-Gutierrez, M., Aguilar-Rodriguez, E., Salazar-Sotelo, D.**, (1995) “Metodología para la Evaluación Integral de Tecnologías de Proceso en Proyectos de Inversión”, XVI Encuentros Nacional de la AMIDIQ. Mexico.
- [42] **Mark Cullen and Amos Avidam.**, “SulphCo – desulfurization via selective oxidation pilot plant results and commercialization plans; UOP LLC; AM-01-55.
- [43] **Melnick, J.** “Manual de proyectos de desarrollo económico”; Programa CEPAL/AAT (Comisión Económica para América Latina / administración de Asistencia Técnica), TAA/LAT/12/Rev.1. Naciones Unidas, México,1958.
- [44] **M.J. Tsai and R. Keledziej, Kvaerner**; (February 2002), “Consider New Technologies to Replace MTBE”, Hydrocarbon Processing.
- [44] **Moncrief, P. R., and R. Ragsdale.**, (March 2000), “Can the U.S. industry meet the EPA’s low sulfur timetable?”, NPRA Annual Meeting, San Antonio Tx.
- [45] **Monica Peña**; Enfrentando el desafío de la gasolina de bajo azufre; Pemex-IMP; México D.F; Agosto 2002.



- [46] **Nelson P. Martinez, J. Armando Sanchez, and JorgeTejada;** (April 2000), "Meet Gasoline Pool Sulfur and Octane Targets with the ISAL Process", UOP LLC, AM-00-52.
- [47] **Nelson L.W.** Petroleum refinery engineering; New York; Ed. Mc Graw-Hill 1987.
- [48] **Nigel Cross;** Métodos de diseño, Estrategias para diseño; Reino unido; editorial Limusa; México 1999.
- [49] Optimize alkylate production for clean fuels; Hydrocarbon processing; May 2000.
- [50] **PEMEX-REFINACION.**, " Características de las corrientes de proceso", Unidad FCC, Tula Hidalgo. (1997).
- [51] **PEMEX-IMP.**,. Evaluación de tecnologías en la industria de refinación del petróleo; Sept. 1998, México D.F.
- [52] **Porter, A. L; Roper, A.T.;** Mason, T. W; "forecasting and Management of Technology", John Wiley & Sons , Inc. N.Y. USA 1991
- [53] **Petroleos Mexicanos**, "Anuario Estadísticos de PEMEX 2001".
- [54] **PEMEX.**, Estudio técnico económico para el incremento de una planta de Hidrotratamiento en Ciudad Madero; 2000
- [55] **Prada Silvy Ricardo;** (September 2002), "Global refining catalyst industry will achieve strong recovery by 2005", Hydrocarbon Processing.
- [56] Prospección de petrolíferos, 2002-2011; Secretaría de energía, México D.F. 2002.
- [57] **R. J. Glendinning, T.Y. Chan, Licensing and C.D. Fochtman.**(1996) "Recent Advances in FCC Technology maximize unit profitably" National Petroleum's Refiners Association. Annual meeting.



- 
- [58] **Report Diane.**, (July 2000), "Are spent hydrocracking catalysts listed hazardous wastes?", Hydrocarbon processing.
- [59] Reliability design concepts for the future clean fuels era; Hydrocarbon processing; February 2002; p. 73-76.
- [60] Refinery Hydrogen management the big picture; Hydrocarbon processing; February 2003.
- [61] **Refining Handbook** ; Hydrocarbon Processing; November 2003.
- [62] **Reinhardt, H. J., M. Heisel and H.D. Obermeyer**, "Use of industrial gases in oil refineries," Reports on Science and Technology", Linde AG, May 2000
- [63] Remove H<sub>2</sub>S and C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> from HDS recycle streams; Hydrocarbon processing; May 2001.
- [64] **R.R. Bharvani and R. Henderson.**, (February 2002), "Revamp your hydrotreater for deep desulfurization"; Hydrocarbon Processing
- [65] **R. T. Penning.**, (February 2001), "Petroleum refining: a look at the future", Hydrocarbon processing.
- [66] Revamp your hydrotreater for deep desulfurization; Hydrocarbon processing; February 2002
- [67] **Robert D. Bakewell**; "Theoretical and practical aspects of conceptual estimating"; Cost Engineering, Vol 27/No. 2 ; February 2003.
- [68] **Saaty, T.L., (1994)**, "Fundamentals of Decision Making and Priority Theory with the Analytic Hierarchy Process", Vol. VI, RWS Publications, Pittsburgh
- [69] **Scott W. Shorey, David A. Lomas, and William H. Keesom**; Exploiting Synergy Between FCC and Feed Pretreating Units Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels; UOP LLC; 1999 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas.
- [70] **Secretaria de Energía**, "Programas para mejorar la calidad del aire 2001-2010; " NOM-042-ECOL-1999", México D.F. 2000



[71] **S.N. Maiti and J. Eberhardt**, (June 2001), “How to efficiently plan a grassroots refinery”, Hydrocarbon processing.

[72] **Speight G. James**., Fuel Science and technology handbook, Western Research Institute Laramie, Wyoming; New York USA.1997.

[73] **S. Tovar B.; B. Martinez G.**; Análisis del esquema de procesamiento para la reducción del contenido de azufre en gasolinas de FCC. Revista IMIQ, México D.F. 2003.

[74] **S.W. Shorey, D.A. Lomas, and W.H. Keessom**; (November 2003), “Use FCC Feed pretreating methods to remove sulfur”; UOP Ilc, Hydrocarbon Processing.

[75] **Takashi Hagiwara**; Gasoline Production Technology and Methods, and an Evaluation of Their Economic Viability; Petroleum Energy Center (PEC); Japan 2002.

[76] **T. Barletta and G.R. Martin**., (June 2000), “ Consider comprehensive CPD efforts to cut costs; Hydrocarbon processing.

[77] Treatment or posttreatment, Clean fuels Hydrocarbon processing; October 2002.

[78] **Terry wigglesworth**., (October 2000), “MTBE – where do we go from here?”; Hydrocarbon Processing.

[79] **Ulrich Gokeler**., (February 2002), “ Consider online sulfur measurement for clean fuels”; Hydrocarbon Processing.

[80] **U.S. Environmental Protection Agency**, Hazardous Waste Identification Division, Washington, D.C. 20460 Study of selected Petroleum refining Residuals.

[81] Use better fractionation to manage gasoline sulfur concentration; Hydrocarbon Processing, February 2002.

[82] **Venner S.F**; (Mayo 2000), “EU environmental laws impact fuels´requerimientos”; Hudrocarbon Processing.



[83] What are the options to meet Tier II sulfur requirements?; Hydrocarbon processing; February 2001;p 68-70.

[84] **Weissberg S., M.** “Los programas de cooperación científica y tecnológica internacional en México: un intento de evaluación”. Ciencia y desarrollo CONACYT. México D.F. Julio-Agosto, 1980.

[85] **W.K. Shiflett and L.D. Krenzke.**, (February 2002), “Consider improved catalyst Technologies to remove sulfur”, Hydrocarbon Processing.

[86] **W. Sloley Andrew.**, (February 2001), “Cat Naphtha sulfur management: undercut or not?”, Hydrocarbon processing.

#### OTRAS FUENTES

- <http://www.infoharvest.com/infoharv/techsupport.htm> (Criterium Decisión Plus , Versión 3).
- <http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?sect1=PTO2&Sect2...>(US Patent & Trademark Office).
- [www.axens.net](http://www.axens.net). (Procatalyse Catalyst and adsorbents).
- [www.Oatsprocess.net](http://www.Oatsprocess.net) (OATS and COO Process Guide. 13 december 2002. )
- [www.merichen.Net](http://www.merichen.Net) Gasoline sulfur technology.
- [www.exxonmobil.net](http://www.exxonmobil.net) . ( Scanfining and Octgain process)
- [www.iifp.net](http://www.iifp.net) (Absortion technology for reduction gasoline sulfur).