



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
(U-24000) UBICADA EN LA REFINERÍA "GRAL. LÁZARO CÁRDENAS".**

MINATITLÁN, VER.

TESIS

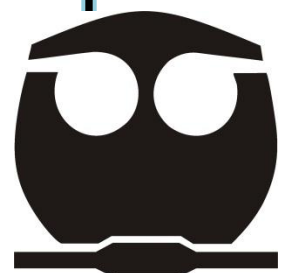
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

EMMANUEL ARTURO SILVA GONZÁLEZ

MÉXICO, D.F.

2011





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: **Profesor: MANUEL VÁZQUEZ ISLAS**

VOCAL: **Profesor: CELESTINO MONTIEL MALDONADO**

SECRETARIO: **Profesor: PEDRO ROQUERO TEJEDA**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MARTÍN RIVERA TOLEDO**

2° SUPLENTE: **Profesor: ELISA FABILA MONTOYA**

SITIOS DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS. CONJUNTO E. FACULTAD
DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA.**

REFINERÍA “GRAL. LÁZARO CÁRDENAS”. MINATITLÁN, VERACRUZ.

ASESOR DEL TEMA:

CELESTINO MONTIEL MALDONADO _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

JOSE LUIS AGUIRRE CONSTANTINO _____

SUSTENTANTE:

EMMANUEL ARTURO SILVA GONZÁLEZ _____

En memoria de Sonia Ríos Flores, cuya vida fue cruelmente cegada. Lamentablemente, una de las tantas vidas que ha cobrado el absurdo momento que vivimos en mi amado país...Ojalá su alma encuentre paz, al igual que nuestra familia. Descansa en paz, tía.

Dedicatorias

A mis padres: Por brindarme la vida, por sus sacrificios en todos estos años y por su apoyo incondicional a lo largo de ellos. Gracias a ustedes soy quién soy y he podido cumplir esta gran meta. Ha sido un privilegio ser su hijo...simple y sencillamente los amo, jamás lo duden.

A mi madre:

-Por ser la persona más sabia que jamás conoceré. Por todo el esfuerzo realizado para apoyarme en todos mis objetivos, pese a las grandes adversidades que hemos vivido como familia (enormes diría yo). Y sobre todas las cosas por ser MI MA e irme dando tantas lecciones inteligentes a lo largo de estos 22 años. Te amo.

A mi padre:

-Por siempre hacerme ver el lado alegre de la vida y dibujarme una sonrisa en el rostro. Por todo el esfuerzo para apoyarme en todos mis objetivos, pese a las grandes adversidades que hemos vivido como familia (en especial tú). Y sobre todas las cosas, por enseñarme que siempre hay que luchar y no dejarse vencer por nada, ni por la muerte misma... Gracias por ser mi PA y preferir regresar de ese túnel oscuro en vez de ir hacia la luz. Te amo.

A mis hermanos Yami y Ni:

-Por tantas lecciones que me han dado desde que aparecieron en mi vida. Por ser lo suficientemente sensatos como para aguantarme pese a la diferencia de edad. Y finalmente por ser los angelitos que siempre me recuerdan que jamás hay que dejar de ser niños, ni mucho menos dejar de preguntarse el porqué de las cosas. Los amo con todo el corazón a ambos.

Agradecimientos

Al Ing. José Luis Aguirre Constantino. Ya que sin su valiosa ayuda este trabajo jamás hubiera visto la luz. Muchas gracias por esas valiosas lecciones de vida y por tantas veces que “me tiro al piso y me siguió pateando”.

Al Ing. Jorge Núñez Alba. Por habernos dado la oportunidad, a mis compañeros y a mí, de pasar ese mes de prueba en la refinería de Minatitlán, el cual marcó el inicio de una gran experiencia profesional en PEMEX-REFINACIÓN.

Al Ing. José Luis Chávez Ortega, líder del proyecto de reconfiguración de la refinería de Minatitlán. Por darnos la oportunidad, a mis compañeros y a mí, de haber estado un mes entero viviendo la evolución en la construcción de las plantas nuevas.

A todos los ingenieros y futuros operadores de planta que nos brindaron sus conocimientos y experiencias en la refinería de Minatitlán.

A Yazmín González (Yazz). Por enseñarme a querer de esta manera, por todos los lindos momentos (y los malos también) compartidos hasta ahora y sobre todo por mostrarme tantas cosas que antes no estaba dispuesto a compartir con nadie.

A mis tíos: Elizabeth, Raúl y Carlos. Por todo el cariño y sobre todo las lecciones directas o indirectas, buenas o malas, que he aprendido de ustedes a través de estos años.

A mi abuela, Concepción (Concha). Por todo el cariño y tantas lecciones de vida que me ha mostrado estos años.

A mis compañeros de toda la carrera: Alejandra López (Ale), Daniel Hernández (Don), Erick Montes (Sr. Erick), Geovani Laurrabaquio (Gio), Lucía López (Lucy), Raúl Hinojosa (Raulito), Roberto Jiménez (Betillo), Sandra Martínez (Sandrilú), Sergio Ancheyta (Cheko) y Víctor Lázaro(Lázaro) ...Gracias por compartir desveladas, exámenes para vampiros, “quemados de burros”, campeonatos de fútbol, largas y divertidas (a veces más largas que divertidas) caminatas en “campamentos”, proyectos sin solución (como el de Balances de materia), clases surrealistas (como las de Ing. Económica), estancias profesionales en Minatitlán (donde sufrimos inundaciones y condiciones precarias, pero aprendimos a ser ingenieros, ¿verdad Cheko y Raulito?), juegos de “gato” v.s MATLAB en plena clase de control (¿Qué demonios es un diagrama de Nyquist? jajaja.) y hasta por la creación de esa leyenda de la navaja que espantó a más de uno (¿cierto, Betillo?). ¡Gracias a cada uno (a su manera) por ser parte de mi paso por la universidad con momentos tan memorables!. Juro que jamás olvidaré todo lo que he vivido a su lado.

A Arturo Sánchez (R2D2). Por ser mi amigo de entera confianza en estos años y demostrarle la amistad a alguien tan poco creyente como yo. Gracias especiales a tus padres (Sra. Leonor y Sr. Arturo) y hermanos (Stephany y Victor), por haberme abierto de par en par las puertas de su hogar en tantas ocasiones y sobre todo por tratarme como de su familia en uno de los momentos más difíciles por los que he atravesado... ¡Y también por ese pozole tan sabroso que hace tu mamá!

A Daniel Alberto Hernández (Don). Por ser también mi amigo de entera confianza (que conste que te pongo después de Arturo, porque si no, sé qué se enojará) y hablarme de la asertividad (es en serio, no es broma, me ha servido mucho). Es un placer haber tocado contigo en Azul Cobalto (jajajajaja) y espero que se vuelva a repetir. En fin, gracias por haber sido mi compañero en tantas aventuras (¡Y las que nos faltan!). Gracias también a tu madre por consolarme aquella noche de octubre, con lo del carro y la pérdida de mi 1era tesis.

A la divina comedia de la prepa: Yazmín Medina (La Doña), Diana Yazmín (Dy), Tania (OGD), Yazmín Karina (Luciyazz), Miriam (¡Vecinal!), Araceli (Arita). ¡Gracias por contribuir a que aquél chico uraño y desconfiado llegara a ser ingeniero!...Y muchísimas gracias por compartir una de las etapas más lindas de mi vida...seguro fue genial, porque aún mantenemos bastante contacto. ¡Las quiero! (obviamente, más a Yazz) .

A todos mis amigos de la prepa: Andrés (Guadarrama), Carlos, Emma, Heber, Josefina, Luis (Rayas) y Miguel (Velázquez). Por todos los grandes momentos de la prepa: "El ¡No veo!", El "círculo de la muerte", La niña de la "Comer", las inolvidables tardes de videojuego con "El Don" de plaza Río y demás actos chuscos... ¡Espero que se sigan repitiendo por muchos años más!

A Lilia Ojeda (Pato). Porque sé que a pesar de que pasa un año neptuniano entre cada vez que te veo, cada que lo vuelvo a hacer siempre veo a aquella niñita de la primaria con su mochila de reloj. ¡Gracias por ser mi amiga tantos años! .

Finalmente, gracias a todos los antes mencionados. Ha sido un enorme gusto compartir este pequeño instante de espacio-tiempo con ustedes...de todos los mundos posibles, he de decir que esta trayectoria de probabilidades a la que llamamos presente y pasado no la cambiaría por ninguna otra.

Contenido

1. Resumen	12
2. Introducción.....	13
2.1. Objetivo general.....	14
2.2. Objetivos particulares.....	14
3. Marco Teórico	15
3.1. Panorama mundial	15
3.2. Situación actual del Diesel-UBA en México.....	18
3.3. Situación actual del SNR	20
3.4. Proyecto de Reconfiguración de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”	23
3.5. Aspectos generales del petróleo y su refinación.....	25
3.6. Aspectos generales del diesel.....	27
3.7. Hidrotratamiento	31
3.8. Hidrodesulfuración.....	36
3.8.1. Especies de azufre contenidas en el diesel	37
3.8.2. Química de la HDS Ultra-profunda	40
3.9. Aspectos generales de la simulación de procesos.....	43
3.9.1. Simuladores de procesos comerciales.....	46
3.10. Generalidades de la U-24000.....	50
3.10.1. Sección de Reacción.....	54
3.10.2. Sección de Lavado con DEA.....	57
3.10.3. Sección de Compresión y Recirculación de Gas.....	59
3.10.4. Sección de Agotamiento.....	63
3.10.5. Sección de Regeneración de amina.....	67
4. Caso de estudio (Metodología)	71
4.1. Consideraciones generales en la generación del esquema de simulación.....	71
4.1.1. Corrientes de corte.....	72
4.1.2. Métodos de cálculo termodinámico aplicados a la simulación	74
4.1.3. Caracterización de la carga y efluente del reactor mediante HYSYS (<i>Oil Manager</i>)	77

4.1.4.	Caracterización de la carga y efluente del reactor mediante ASPEN PLUS HYDROTREATER.	84
1.1.	Sección de Reacción	88
1.1.1.	Consideraciones para establecer el modelo del reactor R-24001.	89
1.1.2.	Consideraciones para la obtención de un esquema de reacción.....	96
1.2.	Sección de Fraccionamiento.....	109
1.2.1.	Consideraciones para la solución de la Torre Estabilizador (T-24002).	110
1.3.	Sección de Compresión y Recirculación de gas.	115
1.4.	Sección de Endulzamiento.	117
1.5.	Análisis de sensibilidad del esquema generado para la U-24'000.	120
2.	Resultados y discusión al esquema de reacción y al análisis de sensibilidad.	122
2.1.	Perfil de Temperatura del R-24001.	122
2.2.	Perfiles de composición a lo largo del reactor R-24001.	124
2.3.	Condiciones de los sub-productos	131
2.4.	Evaluación de las corrientes de corte.....	133
2.5.	Análisis de sensibilidad.....	137
2.5.1.	Caso 1-A y 2-A. Efecto de la temperatura de entrada al reactor R-24001 en los perfiles de consumo de H ₂ y de temperatura del reactor.	137
2.5.2.	Caso 1-B y 2-B. Efecto de la relación H/HC de entrada al reactor R-24001 en los perfiles de consumo de H ₂ y de temperatura del reactor.....	140
3.	Conclusiones y observaciones para trabajos posteriores.....	144
4.	Referencias/Bibliografía.....	147
5.	Apéndices.....	151
5.1.	Mecanismos y parámetros cinéticos de compuestos modelo de azufre.....	152
	Benzotiofeno (Van Parijs, 1986).....	152
	Dibenzotiofeno (Froment, 1996).....	154
	4,6-DMDBT (Chen, 2004).....	156
5.2.	Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Reacción.....	159
5.3.	Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Fraccionamiento.....	161
5.4.	Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Compresión.....	165
5.5.	Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Endulzamiento.....	167
5.6.	DFP's de Ingeniería Básica vs. DFP's de esquema de simulación.....	170

Índice de figuras

DIAGRAMA 1. DIAGRAMA DE BLOQUES DE LAS DIFERENTES SECCIONES DE LA U-24000.	53
DIAGRAMA 2. ÁRBOL DE DECISIONES PARA LA ELECCIÓN DE PAQUETES TERMODINÁMICOS.	75
DIAGRAMA 3.-MODELO DE UNA ETAPA DE EQUILIBRIO EN UN EQUIPO SEPARADOR LÍQUIDO-VAPOR	111
ILUSTRACIÓN 1. ESTRUCTURA GENERAL DE UN COMPLEJO ASFALTÉNICO.	34
ILUSTRACIÓN 2. MECANISMOS DE REACCIÓN DE HDS DE ALQUIL-DIBENZOTIOFENOS. (STANISLAUS, 2010)	41
ILUSTRACIÓN 3. ESQUEMA DE LOS CORTES Y TIPOS DE HC CORRESPONDIENTES A LOS PSEUDO- COMPONENTES PETROS / GAP'S	87
ILUSTRACIÓN 4. CONFIGURACIÓN TÍPICA DE UN REACTOR HDS.	90
ILUSTRACIÓN 5. CICLO INTERNO DE LA TORRE ESTABILIZADORA (T-24002)	114
ILUSTRACIÓN 6. CICLO EXTERNO DE LA TORRE ESTABILIZADORA (T-24002)	115
ILUSTRACIÓN 7. ESQUEMA DE SIMULACIÓN PARA LA TORRE LAVADORA (T-24001)	118
ILUSTRACIÓN 8. ESQUEMA DE SIMULACIÓN PARA LA TORRE ENDULZADORA DE GASES (T-24071)	118
ILUSTRACIÓN 9. CICLO EXTERNO DE LA TORRE REGENERADORA DE AMINA (T-24072)	119
ILUSTRACIÓN 10. CICLO INTERNO DE LA TORRE REGENERADORA DE AMINA (T-24072)	119
ILUSTRACIÓN 11. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PERFIL DE TEMPERATURA A LO LARGO DEL REACTOR R- 24001.	123
ILUSTRACIÓN 12. ESQUEMA DE REACCIÓN DEL BT	152
ILUSTRACIÓN 13. ESQUEMA DE REACCIÓN DEL DBT.	154
ILUSTRACIÓN 14. MECANISMO DE REACCIÓN DEL 4,6-DMDBT.	157
GRÁFICA 1. COMPARATIVA DE CONSUMO DE H ₂ EN COMPUESTOS MODELO SULFURADOS V.S CONSUMO REAL.	98
GRÁFICA 2. DISTRIBUCIÓN DE AZUFRE EN CARGA AL REACTOR R-24001.	104
GRÁFICA 3. RESULTADOS DE LA ITERACIÓN DE LOS COEFICIENTES D.	105
GRÁFICA 4. DISTRIBUCIÓN DE COEFICIENTES CORRESPONDIENTES AL H ₂ S DE LAS REACCIONES EFECTUADAS EN EL R-24001.	105
GRÁFICA 5. PERFIL DE CONSUMO DE H ₂ EN EL PRIMER LECHO DEL R-24001	125
GRÁFICA 6. PERFIL DE CONSUMO DE H ₂ EN EL PRIMER LECHO DEL R-24001	125
GRÁFICA 7. PERFIL DE CONSUMO DE H ₂ EN EL PRIMER LECHO DEL R-24001	125
GRÁFICA 8. PERFIL DE CONSUMO EN EL PRIMER LECHO DE LOS PSEUDO-COMPONENTES DE CARGA AL REACTOR (CTES).	126
GRÁFICA 9. PERFIL DE CONSUMO EN EL SEGUNDO LECHO DE LOS PSEUDO-COMPONENTES DE CARGA AL REACTOR (CTES).	127
GRÁFICA 10. PERFIL DE CONSUMO EN EL TERCER LECHO DE LOS PSEUDO-COMPONENTES DE CARGA AL REACTOR (CTES).	127

GRÁFICA 11. PERFIL DE GENERACIÓN DE LOS PSEUDO-COMPONENTES EFLUENTES DEL REACTOR (PETROS) EN EL PRIMER LECHO.	128
GRÁFICA 12. PERFIL DE GENERACIÓN DE LOS PSEUDO-COMPONENTES EFLUENTES DEL REACTOR (PETROS) EN EL SEGUNDO LECHO.	129
GRÁFICA 13. PERFIL DE GENERACIÓN DE LOS PSEUDO-COMPONENTES EFLUENTES DEL REACTOR (PETROS) EN EL SEGUNDO LECHO.	129
GRÁFICA 14. PERFIL DE GENERACIÓN DE H ₂ S EN EL 1° LECHO CATALÍTICO	130
GRÁFICA 15. PERFIL DE GENERACIÓN DE H ₂ S EN EL 2° LECHO CATALÍTICO	130
GRÁFICA 16. PERFIL DE GENERACIÓN DE H ₂ S EN EL 3° LECHO CATALÍTICO	131
GRÁFICA 17. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ CON RESPECTO A LA T _{ENTRADA} DEL R-24001 (1° LECHO)	138
GRÁFICA 18. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ CON RESPECTO A LA T _{ENTRADA} DEL R-24001 (2° LECHO)	138
GRÁFICA 19. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ CON RESPECTO A LA T _{ENTRADA} DEL R-24001 (3° LECHO).	139
GRÁFICA 20. PERFILES DE CONSUMO DE TEMPERATURA CON RESPECTO A LA T _{ENTRADA} DEL R-24001 (3° LECHO).	139
GRÁFICA 21. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ AL VARIAR LA RELACIÓN H/ HC (1° LECHO)	141
GRÁFICA 22. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ AL VARIAR LA RELACIÓN H/ HC (2° LECHO)	142
GRÁFICA 23. PERFILES DE CONSUMO DE H ₂ AL VARIAR LA RELACIÓN H/ HC (3° LECHO)	142
GRÁFICA 24. PERFILES DE TEMPERATURA DEL REACTOR R-24001 CON RESPECTO AL CAMBIO EN LA RELACIÓN H/ HC.	143
TABLA 1. CLASIFICACIÓN “TOP 100 DE AZUFRE EN DIESEL” (IFQC, 2010)	17
TABLA 2. UBICACIÓN, CAPACIDAD Y FECHA DE CONSTRUCCIÓN DE LAS 6 REFINERÍAS QUE COMPONEN EL SNR.	20
TABLA 3. ESCALA DE CLASIFICACIÓN DE CRUDO EN BASE A SU °API	25
TABLA 4. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS 3 TIPOS DE CRUDOS MEXICANOS.	26
TABLA 5. CLASIFICACIÓN DE LAS PRINCIPALES CORRIENTES PRODUCTO DE UNA REFINERÍA.	27
TABLA 6. CALOR DE HIDROGENACIÓN DE ALGUNOS COMPUESTOS INSATURADOS (ALLINGER NORMAN, 1970)	35
TABLA 7. COMPUESTOS DE AZUFRE TÍPICOS Y SUS CORRESPONDIENTES CORRIENTES DE PROCESO, PARA COMBUSTIBLES.	40
TABLA 8. CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA A LA PLANTA Y DEL EFLUENTE DEL REACTOR.	51
TABLA 9. ESPECIFICACIONES DE DIESEL-PRODUCTO.	51
TABLA 10. ESPECIFICACIONES DE SUB-PRODUCTOS DE LA PLANTA.	52
TABLA 11. VALORES INICIALES DE LAS CORRIENTES DE CORTE, SEGÚN LA INGENIERÍA BÁSICA DE LA PLANTA.	73
TABLA 12. CONDICIONES DE APLICACIÓN DE LA CORRELACIÓN DE GRAYSSON-STEED.	76
TABLA 13. COMPONENTES ACEPTADOS POR EL PAQUETE DBR AMINE.	76
TABLA 14. LÍMITES DE SOLUBILIDAD PARA LA APLICACIÓN DEL PAQUETE DBR-AMINE.	77
TABLA 15. PROPIEDADES DE BULTO CALCULADAS POR HYSYS.	78
TABLA 16. PM CALCULADO VS. PM REPORTADO PARA LA CORRIENTE DE ENTRA AL R-24001.	82
TABLA 17. PM CALCULADO VS. PM REPORTADO PARA LA CORRIENTE EFLUENTE DEL R-24001	83
TABLA 18. PROPIEDADES DE BULTO CALCULADAS MEDIANTE ASPEN PLUS HYDROTREATER.	85
TABLA 19. DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS PRESENTES EN LA CARGA AL REACTOR R-24001.	85

TABLA 20. PROPIEDADES DE BULTO PARA EL CORTE DE FONDOS, GENERADO POR ASPEN PLUS HYSROTREATER.	86
TABLA 21. PROPIEDADES DE BULTO PARA EL CORTE DE DESTILADO.	87
TABLA 22. PROPIEDADES DE BULTO PARA EL CORTE DE NAFTA PESADA.	87
TABLA 23. RESUMEN DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA RESOLVER EDO'S	94
TABLA 24. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.	95
TABLA 25. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL R-24001	95
TABLA 26.RESULTADOS DE LAS CORRIDAS REALIZADAS CON BT, DBT Y 4,6-DMDBT	97
TABLA 27. ESQUEMA PRIMIGENIO DE REACCIÓN.	99
TABLA 28. TEMPERATURAS REPORTADAS TRAS LA EVALUACIÓN DE LOS COEFICIENTES <i>D</i> .	106
TABLA 29. PORCENTAJES DE ERROR DE LOS FLUJOS MOLARES OBTENIDOS.	106
TABLA 30. ESQUEMA DE REACCIÓN USADO PARA LA SIMULACIÓN DEL R-24001.	108
TABLA 31. VARIABLES A DECLARAR PARA LA RESOLUCIÓN DE LA TORRE ESTABILIZADORA T-24002.	114
TABLA 32. CONDICIONES DE OPERACIÓN DECLARADAS PARA LOS COMPRESORES C-24001 Y C-24002.	116
TABLA 33. VARIABLES MANIPULADAS Y MEDIBLES EN EL ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.	120
TABLA 34. COMPARATIVA ENTRE LA INGENIERÍA BÁSICA DE LA PLANTA Y EL CASO DE ESTUDIO.	123
TABLA 35. FLUJO DE H ₂ DE APAGADO POR LECHO CATALÍTICO.	124
TABLA 36. COMPARATIVA ENTRE LA CORRIENTES DE CORTE EFLUENTE DEL REACTOR Y LA CALCULADA MEDIANTE EL ESQUEMA DE SIMULACIÓN GENERADO.	134
TABLA 37.COMPARATIVA ENTRE LA CORRIENTES DE CORTE DE H ₂ DE RECIRCULACIÓN Y LA CALCULADA MEDIANTE EL ESQUEMA DE SIMULACIÓN GENERADO	135
TABLA 38. COMPARATIVA ENTRE LA CORRIENTES DE CORTE DIESEL PRODUCTO Y LA CALCULADA MEDIANTE EL ESQUEMA DE SIMULACIÓN GENERADO	135
TABLA 39.COMPARATIVA ENTRE LA CORRIENTES DE CORTE AMINA POBRE Y LA CALCULADA MEDIANTE EL ESQUEMA DE SIMULACIÓN GENERADO	136
TABLA 40.COMPARATIVA ENTRE LA CORRIENTES DE CORTE RECIRCULACIÓN A LA TORRE T-24002 Y LA CALCULADA MEDIANTE EL ESQUEMA DE SIMULACIÓN GENERADO	136
TABLA 41. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL DBT.	156
TABLA 42. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL 4,6-DMDBT	158

Abreviaturas

AP: Punto de anilina (*Aniline Point*).

BPD: Barriles por día.

BME: Balances de Materia y Energía.

CA: Porcentaje de carbón en anillos aromáticos.

CN: Porcentaje de carbón en anillos nafténicos.

CP: Porcentaje de carbón en parafinas.

DEA: Di-etanolamina.

DI: Índice de Diesel, (*Diesel Index*).

EBRs: Reactores de lecho expandido (*Expanded Bed Reactors*).

EDO: Ecuación Diferencial Ordinaria.

EDP: Ecuación Diferencial Parcial.

FBRs: Reactores de lecho fijo (*Fixed Bed Reactors*).

GS: Grayson-Streed.

HC: Hidrocarburos.

HDT: Hidrotratamiento.

HYD: Hidrogenación.

L.B: Límite de Batería.

LCO: Light Cycle Oil.

Mbpd: Miles de barriles por día.

MBRs: Reactores de lecho móvil (*Moving Bed Reactors*).

Mdb: Miles de barriles.

mdd: Millones de dólares estadounidenses.

MDEA: Metil- Di-etanolamina.

MEA: Mono-etanolamina.

Mmdb: Millones de barriles.

NBP: Punto Normal de Ebullición (*Normal Boiling Point*).

Ppm: Partes por millón (peso).

PSA: Adsorción por presión cambiante (*Pressure Swing Adsorption*).

Relación H/HC: Relación Hidrógeno/Hidrocarburo.

SBRs: Reactores de lecho percolador (*Slurry Bed Reactors*).

SNR: Sistema Nacional de Refinación.

SRGO: Straight Run Gasoil.

Tanque K.O. (Knock Out): *Tanque de agotamiento.*

TBP: Punto Real de Ebullición (*True Boiling Point*).

TBR: Reactor de lecho escurrido (*Trickle Bed Reactor*).

TEA: Tri-etanolamina.

UBA: Ultra Bajo Azufre.

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México.

WABT: Temperatura ponderada promedio de lecho (*Weight-Average Bed Temperature*).

1-M-3-MCHB: 1-Metil-3-metilciclohexilbenceno.

4,6-BPH: 4,6-Bifenil.

4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno.

4,6-THDBT: 4,6-Tetrahidroditetrahidrodibenzotiofeno.

1. Resumen

El presente trabajo versa sobre la elaboración de un esquema de simulación que busque representar lo mejor posible el funcionamiento de la planta hidrodesulfuradora de diesel (U-24000), ubicada en la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas del Río” en Minatitlán, Veracruz. Esta nueva planta tiene como base de diseño la obtención de diesel producto de 10ppm de azufre como máximo y es resultado de la convergencia de dos mega-proyectos emprendidos por PEMEX-REFINACIÓN: El proyecto de mejora en la calidad de combustibles y La reconfiguración del esquema de refinación del SNR.

Para alcanzar un resultado satisfactorio en la generación de dicho esquema de simulación, se contó únicamente con la información contenida en la ingeniería básica de la planta: DFP's, balance de materia, bases de diseño, descripción del proceso y la evaluación de catalizadores en planta piloto. Cabe mencionar que hasta el momento de la entrega de este documento, la planta HDS de diesel aún no entra en operación normal, por lo que no se cuenta con información real de ella. Por ello, este trabajo pretende ser sólo una guía preliminar del comportamiento esperado de la planta de proceso tras su puesta en marcha.

En el afán de lograr este objetivo primordial, se tuvo que proceder a la generación de un esquema de simulación que contemplara los pseudo-componentes señalados en los documentos de ingeniería básica, lo cual represento subir el grado de dificultad del trabajo, debido al elevado número de pseudo-compuestos estipulados (35 para caracterizar la carga al reactor y 26 para definir su efluente) y a su naturaleza química (HC/Aminas).

Finalmente, debido a que el reactor R-24001 representa el equipo crítico de este esquema, se realizó un análisis de sensibilidad que determinara el nivel de flexibilidad del esquema de reacción planteado. Así mismo, todas las corrientes de corte planteadas fueron contrastadas con los resultados obtenidos para verificar su reproducibilidad.

2.Introducción.

Actualmente las legislaciones ambientales a nivel mundial son cada vez más duras, especialmente en cuanto al contenido de azufre en los combustibles. Esto derivado de que este elemento se transforma casi totalmente en óxidos de azufre SO_2 y SO_3 , que junto con una serie de factores meteorológicos contribuyen al problema de lluvia ácida.

Para alcanzar estas nuevas especificaciones, especialmente en el diesel, se han implementado procesos de hidrodesulfuración profunda catalítica, mediante los cuales se reduce la concentración de compuestos sulfurados presentes en el corte al hacerlos reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador en condiciones convenientes de operación.

Las especificaciones mundiales de contenido de azufre en diesel se han ido reduciendo drásticamente en las últimas dos décadas y la normatividad mexicana no es la excepción, por ello el 30 de enero de 2006 la SEMARNAT publicó la **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005**, en la que establece que a partir de enero de 2009 PEMEX-REFINACIÓN está obligado a abastecer a las zonas metropolitanas de Guadalajara, Monterrey y la Ciudad de México de diesel-UBA con menos de 15ppm de azufre; mientras que para el resto de la república mexicana fija como fecha septiembre del mismo año.

Esta nueva norma obligó a PEMEX-REFINACIÓN a replantear la ingeniería básica de la Unidad Hidrodesulfuradora de diesel contemplada en el proyecto de Reconfiguración de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas del Río” para poder cumplir la especificación. E incluso dicha re-ingeniería, contiene como base de diseño sobrepasar la especificación para producir diesel-UBA de 10ppm de azufre.

En el presente trabajo se busca desarrollar un esquema de simulación representativo de la U-24000, el cual sirva como guía a futuros operadores de esta planta y para poder observar las repercusiones de cambios en las condiciones de operación normal dentro de esta.

2.1. Objetivo general.

Generar un esquema de simulación representativo de la Unidad de Hidrodesulfuración de Diesel (U-24'000), ubicada en la refinería Lázaro Cárdenas en Minatitlán, Ver. que reproduzca fidedignamente los datos proporcionados por el balance de materia de la Ingeniería Básica de dicha planta.

2.2. Objetivos particulares.

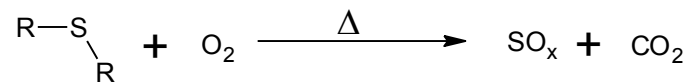
- Contrastar los resultados obtenidos en la simulación con los datos reales señalados en el balance de materia de la Ingeniería Básica de la planta.
- Establecer un esquema de reacción válido para efectuar la simulación del reactor R-24001, con la finalidad de obtener los flujos molares por componente, la temperatura de salida y el balance de hidrógeno señalados en la Ingeniería Básica de la planta.
- Acotar el funcionamiento del esquema de simulación propuesto, tras analizar los efectos producidos en el reactor R-24001 ante cambios en las condiciones de operación señaladas en el documento de balance de materia.

3.Marco Teórico

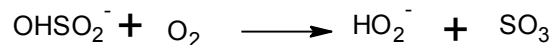
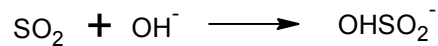
3.1. Panorama mundial

Hoy por hoy, la humanidad es totalmente consciente del impacto ambiental que representa su mera existencia en el planeta y ante esta nueva conciencia de que toda acción tiene su respectiva repercusión, se han comenzado a plantear acciones globales que traten de disminuir la magnitud de la contaminación producida por el hombre.

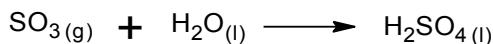
Uno de los problemas de contaminación más graves que aquejan a las grandes ciudades es la lluvia ácida. Este fenómeno meteorológico comienza dentro de los motores de combustión interna, donde los compuestos sulfurados contenidos en los combustibles fósiles son oxidados, dando como resultado la formación de SO_x que son liberados a la atmósfera (Seinfeld & Pandis, 1998).



El gas que conduce mayoritariamente a la acidificación del agua de lluvia es el dióxido de azufre (SO_2), el cual se oxida mediante el siguiente mecanismo de reacción en la atmósfera en presencia del radical hidroxilo.



De esta forma se genera el trióxido de azufre, el cual al entrar en contacto con las gotas de agua en las nubes, forma ácido sulfúrico que posteriormente se precipita en forma de lluvia de nuevo hacia la tropósfera.



Cada año, alrededor de 70 toneladas de SO_2 son emitidas a la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles con alto contenido de azufre. Por ello

en las últimas dos décadas, a fin de minimizar los efectos negativos a la salud y al medio ambiente, las normas ambientales han minimizado gradualmente los niveles de azufre permitidos en los combustibles. Este nuevo proceder podría considerarse uno de los grandes adelantos en cuanto a la protección del medio ambiente, ya que la lluvia ácida ha llegado a devastar algunas áreas boscosas en países tan distantes como lo son la República Checa y Canadá, poniendo de manifiesto que se trata de un problema mundial y no sólo local.

La gasolina y el diesel representan entre el 75 y el 80% de los combustibles producidos en las refinerías, por lo que obviamente representan los petrolíferos que mayor cantidad de azufre aportan al problema de la lluvia ácida.

A partir de 2003 la comunidad europea estableció nuevas normas regulatorias en las que los límites de azufre en gasolina y diesel se establecían entre los 30-50 ppm con lo que se marcó un referente en este ámbito de las regulaciones ambientales y nació el término UBA (Ultra Bajo Azufre) para designar a esta nueva generación de combustibles.

Cada año el Centro Internacional de la calidad en los combustibles (*International Fuel Quality Center, IFQC*) emite una lista de los 100 países mejor posicionados a nivel mundial en base a los límites permitidos de azufre en su diesel. Esta clasificación se realiza en base a tres aspectos:

1. Los límites máximos permisibles de azufre especificados en las normas de cada país.
2. Los límites de azufre locales/regionales de normalización (especificaciones de cada ciudad o estado).
3. El año de implementación de las normas vigentes (actualizaciones y mejoras).

Posición	País	Cambio
1	Suecia	+0
2	Alemania	+0
3	Japón	+0
4	Finlandia	+0
5	Dinamarca	+0
5	Hungría	+0
5	Luxemburgo	+0
5	Holanda	+0
9	España	+0
40	Canadá	-1
41	Estados Unidos	-1
50	Chile	-3
53	China	-2
53	India	+7
58	Rusia	-3
59	México	-3
61	Colombia	-3
64	Costa Rica	+3
80	Brasil	-5
86	Argentina	-5

Tabla 1. Clasificación "Top 100 de azufre en diesel" (IFQC, 2010)

Esta clasificación le asigna una calificación a cada país a partir de los antecedentes del año anterior. Esto es, cuando se le da una calificación positiva a una nación es debido a que tuvo mejoras en cuanto a los criterios usados para evaluar, mientras que si se le imputa una calificación negativa se debe a que no cumplió alguna meta propuesta (infraestructura instalada, legislaciones ambientales, etc.) para dicho período.

Como se puede observar, los primeros lugares de la tabla son ocupados por naciones europeas debido a sus duras legislaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre en diesel. Por ejemplo, desde 2003 Suecia es el único país en

el mundo que tiene total disponibilidad de diesel con 0ppm de azufre en todo su territorio bajo el nombre de EcoPar.

A media tabla, podemos observar a tres de las cuatro economías emergentes que actualmente se representan mediante el llamado bloque BRIC (Brasil, Rusia, India y China) debido a que su política ambiental no representa gran importancia para sus gobiernos. El caso de México es muy similar, ya que como se verá a continuación, la falta de seriedad del gobierno mexicano en materia ambiental ha arrastrado al país a un estancamiento en este rubro, debido a la falta de compromiso en el cumplimiento de los plazos que el mismo estado se ha fijado para implementar una nueva legislación ambiental.

3.2. Situación actual del Diesel-UBA en México

Debido a la tendencia mundial de adoptar normas cada vez más estrictas en materia ambiental y a la presión de ONG's para atender los problemas de contaminación del país, fue necesario que se legislara una mejora en la calidad de los combustibles en México; particularmente en lo que se refiere a su contenido de azufre, por lo que en enero del 2006 el gobierno mexicano publicó la Norma Oficial Mexicana **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005** en sustitución de la **NOM-086-ECO-1994**. En esta nueva norma ambiental se establece como fecha límite enero del año 2009 para que PEMEX suministre diesel de ultra bajo azufre (UBA) ,de 15ppm de azufre, en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, mientras que para el resto del país se da como límite hasta septiembre del mismo año.

Debido a problemas económico-operativos y principalmente a la falta de infraestructura para producir el volumen requerido, PEMEX-REFINACIÓN no ha podido cumplir con la norma y a la fecha únicamente garantiza el suministro de diesel UBA en la zona de la frontera norte del país, así como para algunos proyectos de transporte urbano como son el METROBUS, RTP (Martínez, 2008) y MEXIBUS en la ZMVM y el MACROBÚS en la Ciudad de Guadalajara (Vega, 2008).

La falta de capital representa el principal problema para la paraestatal, ya que se requiere de una fuerte inversión para poder impulsar el suministro de diesel UBA en todo el territorio nacional. En la actualidad alrededor del 15% del diesel UBA es importado de India, así como de otros mercados internacionales mientras que el resto es producido en el país.

Para tratar de remediar este problema de falta de infraestructura, PEMEX-REFINACIÓN se encuentra realizando importantes inversiones para la producción de combustibles UBA, para que de esta forma, en el marco del proyecto denominado “Combustibles Limpios” se permita dar cumplimiento a la NOM-086.

La ejecución de este proyecto contempla la construcción de ocho plantas de post-tratamiento catalítico de gasolinas y cinco plantas hidrosulfuradoras de diesel, así como la instalación de diversas plantas complementarias y la modernización de 18 plantas de destilados intermedios. Actualmente las empresas ICA (México) y Saipem (Italia) realizan trabajos en todo el Sistema Nacional de Refinación (Rodríguez, 2010) para modernizar las plantas existentes y así PEMEX-REFINACIÓN pueda contar con diesel UBA suficiente para cubrir la demanda nacional.

Cabe mencionar que este proyecto de mejoramiento en la calidad de los combustibles se lleva a cabo en paralelo con el resto de las reconfiguraciones de las refinerías y la construcción de la nueva refinería “Bicentenario”; por lo que el capital financiero para la ejecución de estos proyectos se eleva en demasía.

Finalmente, debe señalarse que el plan original de trabajo contemplaba tener hacia el 2012 toda la producción nacional de diesel y gasolina con bajos niveles de azufre, pero recientemente las proyecciones han cambiado y se espera que estos proyectos estén concluidos en 2014 (*Secretaría de Energía (SENER), 2010*), ya que por citar un ejemplo, apenas en el periodo enero-junio de 2010 se firmaron los contratos de las Ingenierías Básica y Básica Extendida para las unidades hidrosulfuradoras en cinco refinerías (la Refinería de Cadereyta ya cuenta con una de ellas) del SNR.

A continuación se establecerá el contexto bajo el cual se hizo necesaria la construcción de la unidad HDS de diesel (U-24000); partiendo de una visión

general de los proyectos de mejoramiento de combustibles que PEMEX-REFINACIÓN ha venido implementando desde hace unas décadas.

3.3. Situación actual del SNR

El Sistema Nacional de Refinación (SNR) está constituido por 6 refinerías, con la siguiente capacidad de procesamiento de crudo:

Refinería	Ubicación	Capacidad de Procesamiento (mbpd)	Año de construcción.
<i>“Héctor Lara Sosa”</i>	Cadereyta, N.L.	275	1979
<i>“Francisco I. Madero”</i>	Ciudad Madero, Tamps.	190	1958
<i>“Ing. Antonio M. Amor”</i>	Salamanca, Gto.	245	1950
<i>“Miguel Hidalgo”</i>	Tula, Hgo.	315	1976
<i>“Gral. Lázaro Cárdenas”</i>	Minatitlán, Ver.	185	1956
<i>“Ing. Antonio Dovalí Jamie”</i>	Salina Cruz, Oax.	330	1979

Tabla 2. Ubicación, Capacidad y fecha de construcción de las 6 refinerías que componen el SNR.

Estas seis refinerías fueron diseñadas para una carga de crudo ligero y bajo el esquema de refinación usado en las refinerías estadounidenses: Alta demanda de gasolinas, Mediana demanda de destilados intermedios y baja demanda de gasóleos.

Durante al menos 2 décadas dicho suministro de crudo se vio totalmente garantizado debido a la explotación del complejo Cantarell. Dicho complejo generó en el periodo de 1979-2006 las dos terceras partes del petróleo que se produjo en

territorio nacional y presentó su pico de producción en el mes de diciembre de 2003 al promediar 2.21 Mdb. Lamentablemente, a inicios de 2004 el complejo Cantarell comenzó un proceso natural de declinación en su producción, el cual se vislumbra irreversible por la reducción de presión en el yacimiento; dicho declive en la producción se presenta en la figura 1 (PEMEX, 2008)

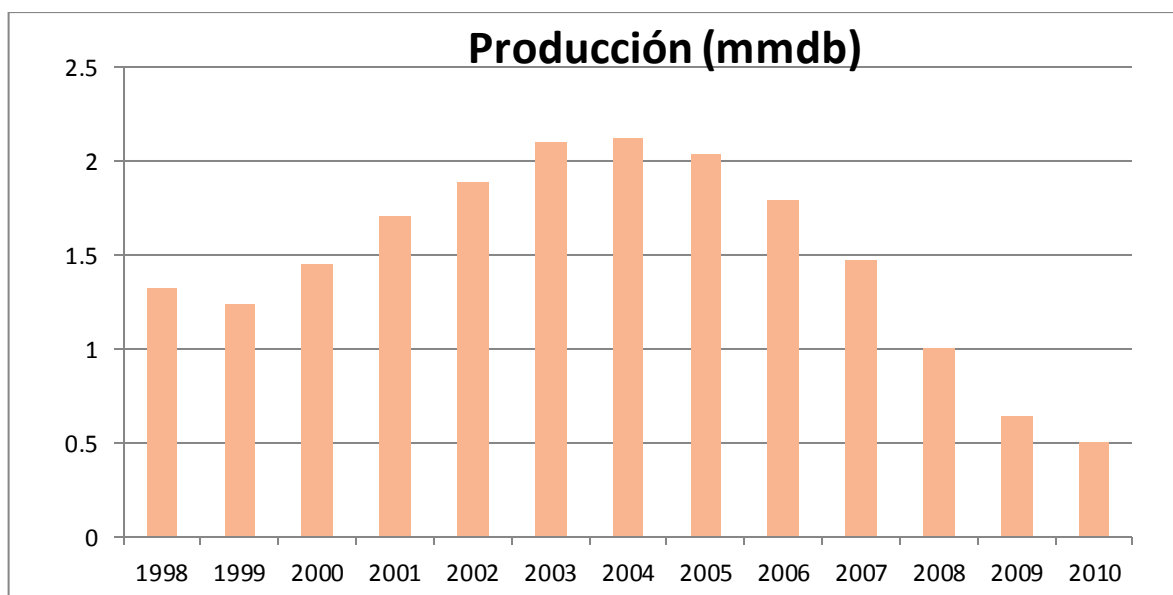


Figura 1. Producción promedio anual del Activo Cantarell periodo 1998-2010.

Cabe mencionar que oficialmente, el complejo Cantarell está integrado por cinco campos: Akal, Sihil, Nohoch, Chac y Kutz los cuales presentan diversos grados de agotamiento. No obstante, en ocasiones se agregan o restan los datos de producción de los campos Takín y Poc por lo que a menudo el balance de producción en el activo es algo variable. (Rodríguez I. , 2007)

Obviamente el decaimiento en la producción del activo Cantarell ha provocado una problemática en las finanzas públicas del país, debido a la disponibilidad de crudo para exportación. Adicionalmente a este problema, también se suma el de la calidad del crudo ya que en la actualidad el mayor yacimiento productor es Ku-Maloob-Zaap, que produjo en 2010 un promedio de 839'000 bpd contribuyendo al 33% de la producción nacional. Una característica

de los campos de KMZ es que cada pozo presenta una diferente viscosidad; Ku tiene una de 22° API mientras que Maloob y Zaap tienen 12° API respectivamente.

Es aquí donde surge el nuevo reto que el SNR debe de afrontar, ya que en este momento la disponibilidad de crudo pesado supera a la de crudo liviano como carga a las refinerías nacionales. Y es que el crudo tipo Maya proveniente de Cantarell tiene un API de 21°, mientras que la mezcla de crudo KMZ promedia los 14° API, lo cual conduce a serios problemas operativos.

Estas complicaciones de operatividad se deben principalmente a las condiciones más severas a las que deben ser sometidos los equipos de proceso que no están diseñados para soportarlas, ya que al tener de alimentación un crudo cada vez más pesado se requiere mayor severidad en el proceso de refinación que lleve a la elaboración de productos de mayor valor agregado. (Campbell, 2010)

Este grave problema de tipo de crudo llevo a que el año pasado PEMEX planteara exportar crudo súper-ligero, bajo la premisa de que al mezclar el crudo pesado con el de importación se podrá maximizar el rendimiento a destilados ligeros (gasolinas, principalmente) en todo el SNR.

Una acción para afrontar estas problemáticas por PEMEX-REFINACIÓN fue poner en marcha el proyecto de Reconfiguración del SNR en 1997, con el objetivo de encarar principalmente el del cambio de tipo de carga a procesar y de maximizar el rendimiento a productos de mayor valor agregado dentro de la cadena productiva de las refinerías. Este magno proyecto contempla el cambio en el esquema de refinación del país agregando plantas que incluyen los llamados “procesos de fondo de barril” que aumentan el rendimiento de destilados pesados a ligeros con lo que la rentabilidad de las refinerías también se eleva.

A la fecha sólo se han concluido los trabajos en las refinerías de Cadereyta y Madero, mientras que en la de Minatitlán aún se realizan trabajos debido a que acarrea un atraso de entrega de la obra de más de dos años.

3.4. Proyecto de Reconfiguración de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”

En mayo del 2003, en el marco de los proyectos de Reconfiguración del SNR y del proyecto complementario de Combustibles limpios el gobierno de la República anuncia los planes para iniciar la reconfiguración de la refinería “Gral. Lázaro Cárdena”, cuyo alcance contempla la construcción de once nuevas plantas de proceso:

- ✓ Servicios Auxiliares
- ✓ Aguas Amargas
- ✓ Planta Combinada Maya (U-10000)
- ✓ Planta HDS de Diesel (U-24000)
- ✓ Planta FCC #2
- ✓ Planta Generadora de Hidrógeno
- ✓ Planta HDS de gasóleos
- ✓ Planta Recuperadora de Azufre
- ✓ Planta de Alquilación y Planta Regeneradora de DEA
- ✓ Planta de Coquización Retardada
- ✓ Planta HDS de Naftas de Coquización

Al momento de dicho anuncio, se contemplaba un presupuesto de 1'600 millones de dólares para la construcción de las nuevas plantas que se planeaban terminar en 2007. En ese primer instante, el incremento de los precios internacionales del acero obligó al re-planteamiento de la obra. Para 2007 que se retomó el proyecto, este se presupuestó en 3'100 mdd lo cual representaba un aumento de casi 100% en base a lo que hubiese costado la obra en 2003 (Pulido, 2011).

Con este problema de alza de precios se proyectaba que el término del proyecto se diera en 2009, pero de nuevo se tuvieron problemas financieros atribuidos por las contratistas a la crisis creada por la banca internacional, lo cual retrasó todo el proyecto. Aunados a estos problemas financieros, también se

pueden agregar irresponsabilidades contractuales de las contratistas así como una mala gestión técnico-presupuestal de la obra a cargo de PEMEX-REFINACIÓN ya que se han tenido periodos de tiempo en los que los recursos gestionados a través del esquema PIDIREGAS para el pago a las contratistas han sido insuficientes para cubrir el monto, por lo cual los trabajos han tenido que parar en varios lapsos de tiempo.

La principal problemática de PEMEX-REFINACIÓN en este proyecto ha radicado en la falta de capacidad de ejecución del personal para desarrollar la ingeniería necesaria, lo cual es de fundamental importancia, dado que el desarrollo de la ingeniería básica es fundamental para evitar en el futuro retrasos y sobre-costos durante el desarrollo de una obra. Con una buena fase de planeación, es posible reducir al mínimo los acontecimientos inesperados y repetir los errores del pasado, como ya había ocurrido en la reconfiguración de la refinería de Cadereyta, en donde el proyecto no logró alcanzar los estándares que se habían plantado en su alcance y fue sujeta a una demanda internacional por parte de la empresa que realizó la obra, ya que no se tuvo control sobre el desarrollo del proyecto.

Este esquema de sub-contratación por parte de PEMEX-REFINACIÓN le ha traído diversos problemas debido a la falta de homogeneidad de calidad, avance, compromiso e incluso de idioma entre las diversas empresas. Adicionalmente, para el caso de la reconfiguración de la refinería de Minatitlán se planteó en los documentos iniciales que las empresas mexicanas tuvieran una mayor participación, teniendo como experiencia el proyecto de Cadereyta y la demanda interpuesta, pero en la práctica la participación de empresas mexicanas ha sido muy reducida. Para los seis paquetes que integran la obra, los concursos de licitación fueron ganados por las empresas Samsung (Corea), Dragados (España), Mina-Trico (España), Ebramex (consorcio de una empresa española, una brasileña y la constructora mexicana Río San Juan) e ICA-FLUOR (Una fusión tecnológica entre la empresa constructora mexicana ICA y la firma estadounidense de ingeniería FLUOR).

Actualmente el inconveniente de la obra reside en que los seis paquetes en los que fue dividida la obra no han logrado integrarse para iniciar la fase de pruebas de la reconfiguración, ya que algunas empresas ya han finalizado sus trabajos , pero otras no, por lo cual no se han logrado interconectar para verificar el funcionamiento del programa de ejecución.

3.5. Aspectos generales del petróleo y su refinación.

El petróleo es una mezcla de diversos compuestos químicos y entre varias propiedades, estos se diferencian principalmente por su volatilidad. Partiendo de esta diferencia de volatilidades, al calentar una muestra de petróleo se evaporarán primeramente los componentes más ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular) y en orden sucesivo los componentes más pesados (de estructura más compleja y mayor peso molecular).

La industria petrolera clasifica el crudo de acuerdo a su gravedad API (parámetro internacional del “American Petroleum Institute”), indicando que tan ligero o pesado es este con respecto al agua. La escala API se define a partir de la siguiente ecuación, en base a la gravedad específica del crudo:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Sg} - 131.5$$

Con esta escala se ha creado la siguiente clasificación:

Petróleo	Densidad (kg/m ³)	Gravedad (°API)
<i>Extra pesado</i>	>1.0	10.0
<i>Pesado</i>	1.0-0.92	10.0-22.3
<i>Mediano</i>	0.92-0.87	22.3-31.1
<i>Ligero</i>	0.87-0.83	31.1-39
<i>Superligero</i>	<0.83	>39

Tabla 3. Escala de clasificación de crudo en base a su °API

En México esta clasificación basada en la gravedad API arroja una tipificación compuesta principalmente por tres clases de crudos:

Características	Maya	Istmo	Olmeca
<i>Gravedad API</i>	21.3	33.1	38.7
Análisis elemental			
<i>Carbón</i>	83.96	85.4	85.91
<i>Hidrógeno</i>	1.8	12.68	12.8
<i>Oxígeno</i>	0.35	0.33	0.23
<i>Nitrógeno</i>	0.32	0.14	0.07
<i>Azufre</i>	3.57	1.45	0.99
<i>Relación H/C</i>	1.687	1.782	1.788
<i>Níquel</i>	53.4	10.2	1.6
<i>Vanadio</i>	298.1	52.7	8

Tabla 4. Análisis elemental de los 3 tipos de crudos Mexicanos.

Cómo se puede observar, el crudo tipo Maya presenta la mayor concentración de heteroátomos, lo cual dificulta su procesamiento y aprovechamiento. Es por ello que las condiciones de severidad en un proceso de refinación dependen en gran medida del tipo del crudo con el que se disponga de alimentación.

Una refinería moderna debe de ser una planta industrial altamente integrada y compleja, cuya tarea principal es la de producir eficientemente altos rendimientos de productos con un alto valor agregado a partir de una alimentación de aceite crudo de composición variable. Empleando diferentes procesos fisicoquímicos como la destilación, extracción, reformado, hidrogenación, cracking y mezclado una refinería convierte crudo en combustibles altamente valiosos. Los productos principales son gas, gasolina, combustible para avión (jet fuel) y diesel,

ceras, lubricantes y precursores petroquímicos para la cadena de BTX (Benceno-Tolueno-Xileno).

Las refinerías son un sistema de varias unidades (o plantas) interconectadas entre sí; de ahí su gran grado de complejidad, ya que en esta cadena productiva el efluente de una planta es la carga de la siguiente por lo que una falla en especificación o calidad de una corriente producto puede ir acarreado problemas a través de la cadena de refinación hasta representar un serio problema al final de esta¹.

A continuación se presenta una tabla con la clasificación de las principales fracciones de hidrocarburo obtenidas en una refinería:

Fracción	Intervalo en punto de ebullición [°C]	Distribución aproximada de hidrocarburos presentes en la fracción
Gas	Debajo de 32.2	C ₁ a C ₅
Nafta Ligera	32.2 a 93.3	C ₅ a C ₇
Nafta Pesada	76.7 a 204.4	C ₆ a C ₁₂
Queroseno	176.7 a 287.8	C ₁₂ a C ₁₈
Combustóleo	198.9 a 326.7	C ₁₅ a C ₁₈
Gasóleo	Más de 260	C ₁₆ a C ₂₁
Residuo primario	Más de 300	C ₂₀ en adelante

Tabla 5. Clasificación de las principales corrientes producto de una refinería.

3.6. Aspectos generales del diesel.

El diesel es considerado como un tipo de *fuel oil* (aceite combustible) obtenido de la destilación fraccionada de crudo entre los 200 y 350°C a presión

¹ En el anexo 1 de este trabajo se ha ilustrado esto mediante un diagrama de bloques de una refinería con esquema complejo.

atmosférica, resultando en una mezcla de cadenas de carbono que típicamente contiene entre 8 y 21 átomos de carbono por molécula. Considerado también como un gasóleo ligero, el diesel está compuesto principalmente por compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Su uso se orienta principalmente como combustible para motores, tales como camionetas de carga de servicio ligero y pesado, autobuses de servicio urbano, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción (trascabos, grúas, aplanadoras, tractores, etc.).

Desde el punto de vista de un esquema de proceso en una refinería, el diesel es una mezcla de corrientes formada por el diesel extraído directamente de la unidad de destilación atmosférica (*straight run*), el aceite cíclico ligero proveniente de la unidad FCC, el diesel de hidrocraqueo y el gasóleo ligero procedente de la unidad de coquización retardada. (I.V. Babich, 2003)

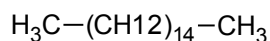
El diesel producido en las unidades FCC y de coquización contiene aproximadamente un 2.5% peso de azufre. Ambos efluentes de diesel tienen un número de cetano muy bajo (alrededor de 20) así como una alta densidad y un contenido elevado de aromáticos y poli-aromáticos (entre el 80-90%). En consecuencia estas corrientes, además de ser hidrosulfuradas, deben ser sometidas a procesos con altas presiones y temperaturas que requieren de catalizadores sumamente caros para poder mejorar su respectivo valor agregado.

Este combustible debe poseer ciertas características que son las que le dan su calidad como combustible. Tales como:

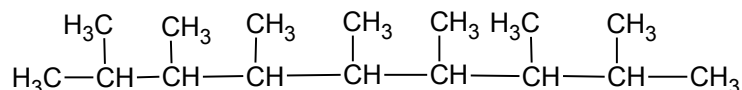
Número de Cetano.

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano proporciona una medición para la calidad de ignición del diesel.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos:



Cetano



Heptametilnonano

El n-hexadecano posee un período corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; por su parte el heptametilnonano tiene un período largo de retardo y se le ha asignado un índice de 15.

Dicho índice de cetano es equivalente al porcentaje por volumen de cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible a probar mediante el método que establece la norma ASTM D-613.

Punto de enturbiamiento (punto de nube).

Indica la temperatura a la que empiezan a precipitar ciertos compuestos parafínicos y demás materia insaponificable. Es una medida muy importante a tener en cuenta cuando se usa el motor en un clima frío ya que esta precipitación causa taponamientos en los filtros de combustible de los vehículos. Este es un problema muy recurrente en Europa, por lo que las refinerías han tenido que incorporar un lecho catalítico de des-parafinado en los reactores de HDS profunda de diesel.

Lubricidad.

Es la cualidad de un líquido para proporcionar una lubricación adecuada para prevenir el desgaste entre dos superficies en movimiento. Los combustibles con un bajo contenido de azufre tienden a tener una lubricidad menor, por lo que muchas veces se recurre al uso de aditivos en el diesel producto para poder aumentar este importante parámetro.

Es de notarse que en 2008 PEMEX-REFINACIÓN comenzó a recurrir al uso de biodiesel como agente para recuperar lubricidad en el diesel UBA producido en la refinería de Cadereyta, N.L.

Curva de Destilación.

Esta curva nos indica la temperatura máxima a la que debe de evaporarse un combustible a una condición de presión y temperatura dada para efectuar la medición; de ahí que existan varias metodologías para obtener esta curva dependiendo del tipo de producto a caracterizar, los ensayos comúnmente más usados son:

TBP. Para petróleo crudo

ASTM-D86. Para naftas, queroseno y gasóleos ligeros.

ASTM-D1160. Para gasóleos pesados y crudos reducidos

Punto de anilina (AP).

Es una medida de aproximación al contenido de aromáticos presentes en el combustible. Está definido como la temperatura más baja a la cual el aceite es completamente miscible en un volumen igual de anilina. La anilina es un compuesto aromático por lo que los compuestos aromáticos contenidos en el combustible son más miscibles en ella que las parafinas, con lo que a mayor volumen usado de anilina en la prueba mayor será el contenido de compuestos aromáticos dentro de la muestra de diesel. Por lo tanto, a alto contenido de aromáticos el número de cetano se verá reducido.

Índice de Diesel (DI).

Este índice indica la calidad de ignición del combustible. Se ha encontrado una correlación aproximada para el número de cetano de este combustible a nivel comercial, obtenido por la siguiente ecuación (Cookson D., 1993):

$$ID = \frac{AP(^{\circ}F) \cdot API(60^{\circ}F)}{100}$$

Normalmente El DI y el número de cetano se sitúan en valores cercanos de 50, un valor menor a este representaría una mala combustión con un alto contenido de humo emanando del escape de un vehículo.

3.7. Hidrotratamiento

Actualmente, cualquier esquema de refinación involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción de crudo con hidrógeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (presión entre 50-200 kg/cm² y temperatura entre 30-430°C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, pre-tratar la alimentación a conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales.

En general, el tratamiento de una corriente con hidrógeno se puede clasificar en 3 tipos:

- **Hidrotratamiento.-** Proceso por el cual se reduce el tamaño de las moléculas y es posible remover especies como S, N, O, Ni, V y Fe.
- **Hidrorefinación.-** Proceso en el cual se reduce el peso molecular de pequeñas cantidades de la alimentación (menor al 10%).
- **Hydrocracking.-** Proceso en el cual se reduce el peso molecular del 50% o más de la alimentación.

En el proceso global de HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales, nitrógeno y oxígeno). Por lo tanto, el conjunto de reacciones complejas en el HDT comprende las siguientes reacciones:

Reacciones de Hidrogenólisis

Hidrodesulfuración (HDS).

Conduce a la eliminación de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión en H₂S y a otros hidrocarburos. En el corte de diesel la presencia de azufre viene dada en forma de mercaptanos, di sulfuros y compuestos tiofénicos.



Generalmente las reacciones de HDS se comportan de la siguiente forma:

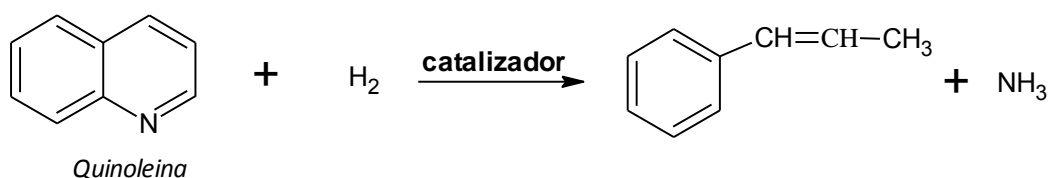
- a) Presentan un consumo de H₂ particularmente más elevado si la alimentación es rica en compuestos tiofénicos. Por lo que en los últimos años ha habido un desarrollo significativo en la elaboración de catalizadores que puedan paliar esta situación.
- b) Presentan H₂S como producto de reacción y son exotérmicas.
- c) En condiciones de operación típicas presentan un avance de reacción completo.
- d) Desde el punto de vista cinético, su rapidez de reacción se incrementa con la temperatura y con la presión parcial de H₂.
- e) Debido a que los compuestos tiofénicos más refractarios están contenidos mayoritariamente en los cortes más pesados del diesel estos son más difíciles de remover, consumen más H₂ y a su vez representan reacciones más exotérmicas.

El grado de dificultad para remover el azufre del hidrocarburo viene expresado por el esquema 1. Que se presenta a continuación.

Hidrodesnitrogenación (HDN)

La reducción de nitrógeno es de vital importancia para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son la principal fuente de formación de coque en las unidades de FCC e inhiben las reacciones de desintegración ya que los compuestos nitrogenados se absorben fácilmente en los sitios ácidos de las zeolitas usadas como catalizador. Cabe

mencionar que los compuestos nitrogenados de mayor presencia en el corte de diesel son las aminas y los compuestos de piridinas.



Cabe indicar que estas reacciones también representan un consumo de H₂ en el respectivo balance, mientras que arrojan como producto de reacción amoniaco. Además poseen una menor rapidez de reacción que las reacciones de HDS y al igual que ellas se caracterizan por ser exotérmicas y completas en condiciones típicas de operación.

Hidrodesoxigenación (HDO)

Estas reacciones normalmente no se consideran importantes, debido a las bajas concentraciones de oxígeno en los aceites pesados. Los compuestos oxigenados más encontrados en el diesel son los ácidos nafténicos y los fenoles.



De forma general la hidrogenación de los compuestos oxigenados responde a las siguientes características:

- a) Consumen H₂

- b) Producen H₂O
- c) Son reacciones exotérmicas
- d) Ocurren más fácilmente que las de HDN.

Hidrodesmetalización (HDM)

Debido a su fuente de extracción, el crudo contiene trazas de níquel y vanadio en forma de compuestos organometálicos de alto peso molecular que incrementan su presencia con el punto de ebullición.

El mayor reto que se tiene en este campo del HDT es la desactivación rápida de los catalizadores como producto de la acumulación de los sulfuros de metales pesados en la superficie del catalizador y consecuentemente el bloqueo de los sitios y poros activos. Esto llega a ser un proceso muy difícil de explicar debido a la elevada cantidad de complejos de hidrocarburos que contienen heteroátomos como V y Ni (Rayo., 2006)

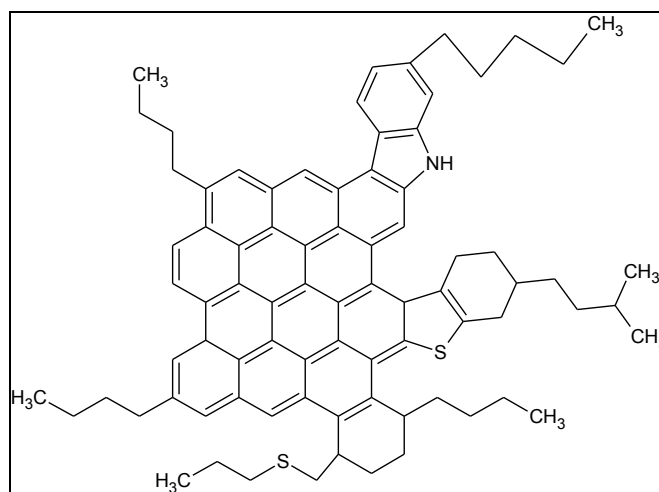
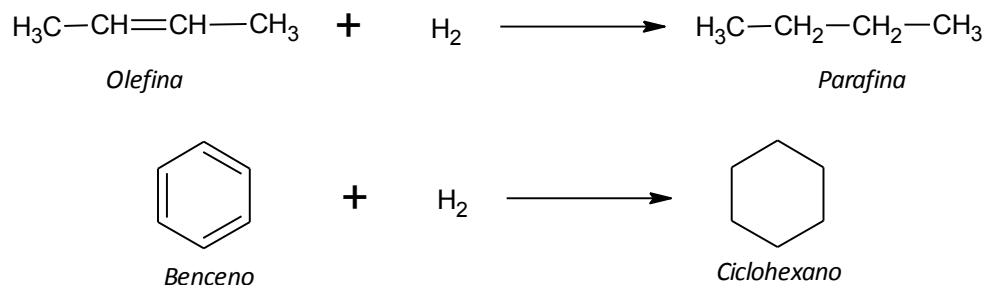


Ilustración 1. Estructura general de un complejo asfáltico.

Reacciones de Hidrogenación

Hidrogenación de compuestos insaturados (HYD).

En el diesel se encuentran compuestos insaturados como olefinas, diolefinas y aromáticos.



Al hidrogenarse estos compuestos insaturados obviamente consumen hidrógeno, por lo que sus respectivas reacciones son exotérmicas. Consecuentemente se favorecen desde el punto de vista termodinámico a bajas temperaturas y alta presión. El calor de reacción típico se muestra a continuación:

Tipo de reacción	Entalpía de reacción
Diolefinas → Olefinas	-26 Kcal/mol
Olefinas → Parafinas	-30 Kcal/mol
Alqueno aromáticos → Alquil-aromáticos	-47 Kcal/mol
Aromáticos → Naftenos	-50 Kcal/mol

Tabla 6. Calor de hidrogenación de algunos compuestos insaturados (Allinger Norman, 1970)

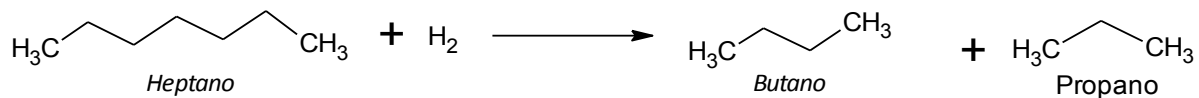
Estas reacciones catalíticas se dan con el objeto de saturar las moléculas aromáticas para obtener hidrocarburos saturados. La importancia de este tipo de reacciones ha ido en aumento desde que se ha observado que las concentraciones de algunos compuestos aromáticos influyen en la contaminación ambiental, además de que estas reacciones inhiben las reacciones de HDS.

Reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK)

Durante el hidrot ratamiento de destilados ligeros e intermedios, puede ocurrir un ligero *hydrocracking*, pero su magnitud es normalmente muy baja. Sin embargo, cuando se procesan cargas pesadas su efecto puede ser muy notorio.

Además, el peso molecular promedio de la alimentación puede ser reducido mediante estas reacciones, lo cual puede suceder sin una pérdida sustancial en el rendimiento de productos líquidos, como en el HDT de destilados ligeros, o con una reducción moderada o severa de peso molecular, en el caso de alimentaciones más pesadas (Ancheyta, 2011).

Las reacciones de *hydrocracking* también pueden ocurrir vía hidrogenólisis en donde los enlaces C-C se rompen.



Las reacciones de HCK mediante hidrogenólisis son indeseables por su alto consumo de H₂, además de que producen compuestos ligeros de cadena corta lo que disminuye los rendimientos del diesel y reducen la pureza del H₂ en el gas de reciclo.

3.8. Hidrodesulfuración.

Coloquialmente, la HDS se considera como el proceso donde una corriente de hidrocarburo (normalmente gasóleos, gasolinas o diesel) es tratada con hidrógeno a alta temperatura y presión con catalizadores especializados para obtener una corriente producto de bajo contenido en azufre. En la cadena de refinación de petróleo es un proceso de vital importancia ya que las fracciones de petróleo contienen diferentes cantidades de azufre en peso según su procedencia, mientras más pesado es un corte, mayor es su contenido de azufre debido a la estabilidad de los compuestos sulfurados. Dicho contenido de azufre en el crudo

varía de 0.1 a 7.5% en peso según el yacimiento del cual se obtenga y este elemento está presente en formas diversas, desde sulfuros hasta nafto-benzotiofenos.

Las reacciones de hidrodesulfuración de compuestos orgánicos son exotérmicas y esencialmente irreversibles bajo condiciones de reacción industriales. Cabe mencionar, que industrialmente estas reacciones tienen lugar en presencia de catalizadores especializados (y otras condiciones como alta concentración de H_2 , altas presiones y temperaturas), por lo que son reacciones catalíticas heterogéneas. Las dos rutas por las cuales tienen lugar son por vía hidrogenación e hidrogenólisis.

Anteriormente, la ruta de hidrogenólisis en las reacciones de HDS era la vía más estudiada en los laboratorios, debido a que las especificaciones de remoción de azufre permitían que sólo una fracción de todos los compuestos de azufre presentes en el diesel fuera removida; mientras que los compuestos sulfurados que eran más difícil de remover con los catalizadores convencionales tenían una muy baja actividad de remoción bajo esas condiciones. Es por ello que para entender la implicación de las nuevas especificaciones en la producción de diesel-UBA es necesario comprender la presencia de los diversos compuestos sulfurados en el corte de diesel y sus respectivas rapidezces de reacción relativas.

3.8.1. Especies de azufre contenidas en el diesel

En la siguiente figura se muestran varios componentes de azufre así como sus respectivas rapidezces de reacción relativas en función de su punto de ebullición (Torrizi S, 2002). Implícitamente, diversos autores han definido la reactividad como la facilidad con la que reaccionan diferentes compuestos de la misma clase, comparativamente entre sí, en condiciones de reacción semejante.

Como se podrá observar en dicha tabla, las estructuras más sencillas son las que tienen una reactividad más alta, debido al mecanismo de reacción mediante el cual ocurre la HDS. Mientras más se va abajo en dicha tabla se puede notar que el

átomo de azufre comienza a quedar impedido por efecto del propio tamaño de la molécula, dificultando su adsorción en la superficie del catalizador y por lo tanto disminuyendo su reactividad.

En base a esto, las moléculas que tradicionalmente son depuestas por catalizadores convencionales de CoMo/Al₂O₃ son clasificadas como azufre de “fácil” remoción. Por otra parte, los compuestos que no son removidos por estos catalizadores, como los alquil-benzotiofenos, han sido encasillados como azufre de “difícil” remoción.

Compuesto orgánico sulfurado	Estructura Química	Constante de Reacción
Mercaptanos	R—SH	
Sulfuros	R ₁ —S—R ₂	
Bisulfuros	R ₁ —S—S—R ₂	
Tiofenos		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		
Alquil-Dibenzotiofenos	 *e.j. 2,4DMDBT	
Naftobenzotiofenos		

Figura 2. Reactividades relativas de diferentes compuestos de azufre

De esta clasificación se puede concluir que para realizar una HDS ultra profunda, por debajo de las 50ppm, es necesario remover los compuestos sulfurados más refractarios (y por lo tanto los menos reactivos), basados en la estructura del DBT. La dificultad de las reacciones de HDS profunda está relacionada con el carácter aromático de los compuestos organosulfurados, así como con el fenómeno conocido como impedimento estérico que tiene que ver con la estructura y tamaño de las moléculas, relacionado a su vez con la dificultad de adsorción. La reactividad de la HDS decrece al aumentar el tamaño de la molécula y varía dependiendo de los grupos sustituyentes.

En la operación de unidades de HDS profunda, la reactividad de las alimentaciones a la planta depende de la cantidad relativa de los compuestos sulfurados presentes. El punto de ebullición de la alimentación, en particular del LCO y del gasóleo de Coker tiene un impacto significativo en las condiciones de operación requeridas para llevar a cabo una HDS profunda.

Como el punto de ebullición de la carga a la planta se incrementa, la concentración de los compuestos aromáticos con el azufre estéricamente impedido aumenta también. Al reducir la especificación del azufre en el diesel producto, los compuestos históricamente impedidos adquieren una mayor importancia en la reactividad global al convertirse en los objetivos a remover.

Compuestos de Azufre	Corrientes de Refinería	Corte de combustible
<i>Mercaptanos. Sulfuros. Di-sulfuros Tiofeno Tiofenos alquilados Benzotiofeno</i>	<i>Nafta (Straight-run), Nafta de FCC, Nafta de coquización.</i>	<i>Gasolina (intervalo de ebullición: 25-225°C)</i>
<i>Mercaptanos BT BT alquilados</i>	<i>Queroseno; nafta pesada; destilados intermedios</i>	<i>Jet Fuel/Turbosina (intervalo de ebullición: 130-300°C)</i>

<i>BT alquilados DBT DBT's alquilados</i>	<i>Destilados intermedios, ACL de FCC, gasóleo de coquización.</i>	<i>Diesel (intervalo de ebullición: 160-380°C)</i>
<i>BNT BT Naftotiofenos</i>	<i>Gasóleos pesados; Gasóleo de vacío; residuos de vacío.</i>	<i>Gasóleos (aceite pesado)</i>

Tabla 7. Compuestos de Azufre típicos y sus correspondientes corrientes de proceso, para combustibles.

De esta forma se puede observar que en el intervalo de ebullición del Diesel podemos encontrar tres tipos de compuestos sulfurados:

- Benzotiofenos alquilados
- Dibenzotiofeno
- Dibenzotiofenos alquilados

Por lo que para llevar a cabo la simulación de la U-24'000 se pueden descartar compuestos de azufre que estén por debajo y por encima de estos tres tipos de azufre. Con esto, se logra una gran simplificación al momento de escoger el/los compuesto(s) que le darán representatividad a la gama de compuestos sulfurados que en la realidad están presentes en la mezcla de alimentación a la planta real.

3.8.2. Química de la HDS Ultra-profunda.

Hacer que la química de la HDS ocurra de manera efectiva depende de la creación de las condiciones propicias para que el catalizador responda con una buena cinética y de la dirección de la termodinámica para asegurar una ventana de operación económicamente factible ya que ambos parámetros están estrechamente relacionados por las limitaciones que significan.

Las reacciones de HDS pueden seguir dos mecanismos de reacción, como se muestra en la figura anterior con el 4,6 DMDBT como ejemplo.

Los mecanismos tradicionales de HDS establecen la extracción directa del átomo de azufre, o hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-S), como el paso

determinante en la rapidez de reacción. Este mecanismo es favorecido por los catalizadores convencionales cuando el requerimiento de azufre en producto es alrededor de 350ppm. A estos niveles requeridos de azufre, las moléculas organosulfuradas más reactiva, son removidas completamente. Tal es el caso de los mercaptanos, sulfuros, di-sulfuros y compuestos tiofénicos.

Tal como se ha mencionado, cuando la especificación de azufre es más estricta, entre 10-50 ppm en producto, entonces la remoción de las moléculas menos reactivas y los DBT's di-substituidos, como el 4,6 DMDBT, se hace necesaria. Estas especies son removidas de manera más efectiva por la vía de un mecanismo de hidrogenación alternativa controlada.

Para que el rompimiento del enlace C-S ocurra, uno de los anillos aromáticos debe hidrogenarse primero. Esta saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula, haciendo que el impedimento estérico del azufre previo se haga más accesible para una adsorción efectiva en el sitio activo y así pueda ocurrir la reacción después. A este respecto, el mecanismo de HDS ultra profunda es muy similar con el mecanismo tradicional de HDN, en donde la pre-hidrogenación precede a la hidrogenólisis.

La conclusión principal en todo esto es que para lograr una HDS profunda se requiere de una hidrogenación parcial sin que el catalizador reduzca su alta actividad para realizar desulfuración directa, ya que tanto el azufre "fácil" como el "difícil" deben ser removidos.

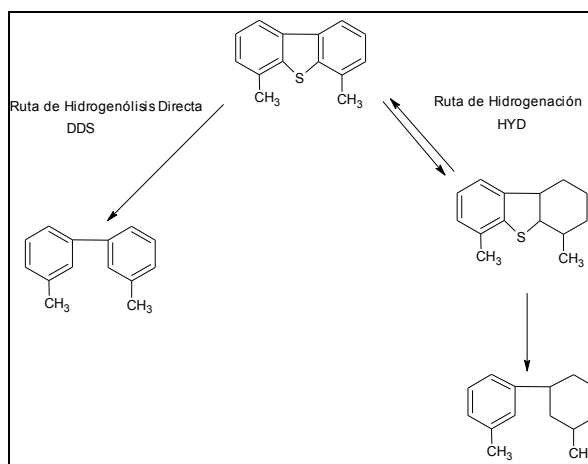


Ilustración 2. Mecanismos de reacción de HDS de Alquil-Dibenzotiofenos. (Stanislaus, 2010)

Las condiciones de operación óptimas para las unidades hidrotratadoras de ultra bajo azufre varían dependiendo de la calidad de la carga, el tipo de catalizador y las limitaciones termodinámicas. Desde el descubrimiento de la presencia de moléculas sulfuradas estéricamente impedidas, las restricciones termodinámicas comenzaron a jugar un papel importante en la HDS ultra-profunda de diesel. Realmente, la remoción de azufre en sí misma no está limitada por su termodinámica, pero la pre-hidrogenación de los anillos aromáticos antes de la remoción del átomo de azufre si lo está (Stanislaus, 2010). Esta hidrogenación es promovida con un decremento en la temperatura y por un incremento en la presión parcial de H₂. Una baja presión de H₂, incrementa la temperatura de reacción a niveles realmente altos que tienen un efecto negativo en la desulfuración de los compuestos poli aromáticos que contienen azufre (DBT's, alquil-DBT's). Esta limitación puede representar un serio problema a temperaturas cercanas a las de funcionamiento de la planta y en condiciones de baja presión de hidrógeno.

Algunos tratados que han tratado de estudiar los efectos de la temperatura en la HDS del 4,6-DMDBT en catalizadores de Co-MO/Al₂O₃ han indicado que a bajas temperaturas (T<340°C) la ruta de hidrogenación es predominante, mientras que a altas temperaturas (380°C) la ruta de desulfuración directa se vuelve significativa. Esto puede ser atribuido a limitaciones termodinámicas en la hidrogenación del 4,6-DMDBT (Farag, 1999).

En otro estudio, se ha demostrado experimentalmente que el modo "preferido" de remoción de azufre del 4,6-DMDBT es de 90% por la ruta HYD a 300°C, mientras que a 380°C la ruta preferida es la de DDS. Este cambio dramático en los mecanismos de reacción en ese intervalo de temperatura está dado por un marcado cambio en el límite de equilibrio termodinámico impuesto al THDMDBT que funge como intermediario en la reacción de HDS (Whitehurst, 1998).

Debido a sus características para la hidrogenación de compuestos aromáticos y al intervalo de presión en que trabaja, el catalizador *CENTINEL GOLD DN-3330* fue elegido por PEMEX-REFINACIÓN para ser cargado en el R-24001 y así alcanzar la especificación requerida de azufre en el diesel producto.

Finalmente, con toda esta información técnica se puede inferir que tanto la cinética como el mecanismo que siguen las reacciones de HDS es única para cada catalizador, debido a la formulación de cada uno de ellos, por lo tanto esta información es de muy difícil acceso dadas las patentes existentes por lo que en este trabajo únicamente se pretende lograr una aproximación en este aspecto mediante diversas fuentes de información especializadas en la catálisis de la HDS.

3.9. Aspectos generales de la simulación de procesos.

La simulación de procesos constituye una rama de la Ingeniería de Procesos y puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso con base en una representación del mismo, mediante modelos matemáticos.

A su vez, la Ingeniería de Procesos se encarga de dos principales tipos de trabajo: La operación de plantas ya existentes y el diseño de plantas nuevas o modificadas. Tanto el diseño como la operación se pueden facilitar mediante la simulación del proceso global o de cada una de sus partes, ya que representa una alternativa mucho más sencilla que la que representaría realizar arbitrariamente cambios en una instalación que opera satisfactoriamente. Adicionalmente, los modelos matemáticos de los procesos se pueden manipular con más facilidad que las plantas reales. Por ejemplo, se puede simular la operación de una planta, fuera de sus intervalos normales con el fin de encontrar las condiciones de operación críticas que pudieran provocar un accidente mayor.

La variedad de aplicaciones de los simuladores de procesos es muy grande. Anteriormente sólo eran empleados por los ingenieros de proceso, pero en la actualidad son manejados, lo mismo, por ingenieros ambientales que por ingenieros de planta. Una clara ventaja en la actualidad es que ingenieros con poca o ninguna instrucción de programación pueden modelar procesos complejos.

En principio, la simulación de procesos puede ser útil en todas las etapas del desarrollo de un proyecto industrial. En las diferentes etapas de un proyecto, puede haber necesidad de realizar simulaciones con diferentes niveles de

sofisticación. La simulación de procesos puede usarse en las siguientes etapas de desarrollo de un proyecto industrial (González, 2006):

- I. Investigación y Desarrollo.- Una simulación sencilla puede usarse para probar la factibilidad técnica y económica del proyecto.
- II. Etapa Crítica en la Toma de Decisiones. Se prueban diferentes alternativas de proceso y condiciones de operación y se toman decisiones. Cuando un proceso es económicamente atractivo, se deben probar diferentes alternativas de tamaño y localización de la planta industrial y determinar condiciones de operación óptima.
- III. Planta Piloto. Simulación con modelos más sofisticados para obtener mejores estimaciones de las condiciones de operación a escala industrial. Las simulaciones son una forma razonable de extrapolar la ejecución y escalamiento de los procesos. Incorporando mecanismos fundamentales en la simulación de procesos, la ejecución de los sistemas puede ser predicha en regiones de operación nuevas y diferentes.
- IV. Diseño. La simulación proporciona todos los datos de proceso requeridos para el diseño detallado de los diferentes equipos.
- V. Simulación de Plantas Existentes. Puede ser muy útil cuando es necesario cambiar las condiciones de operación, o cuando se quiere sustituir materias primas.
- VI. Deseabilidad Económica. Para propósitos de diseño, es usualmente barato usar técnicas de simulación incorporando datos fundamentales del laboratorio en el modelo matemático que puedan servir para construir plantas piloto de diferentes tamaños.
- VII. Caracterización del Proceso. Es una forma conveniente de investigar los efectos de los parámetros del sistema y las perturbaciones del proceso en operación. Usualmente es muy fácil desarrollar aproximaciones alternativas de operación y evaluar esas alternativas con un modelo matemático en lugar de hacerlo por métodos experimentales. Para verificar los resultados

de la simulación usualmente algunos experimentos son realizados, pero solamente los experimentos realmente críticos son necesarios.

La simulación de procesos químicos es una herramienta moderna que se ha hecho indispensable para la solución adecuada de diversos problemas de proceso. Permite efectuar el análisis de plantas químicas en operación y llevar a cabo algunas de las tareas más comunes dentro de la industria química:

- 1) **Experimentación económica.-** Ofrece la posibilidad de estudiar procesos existentes de una forma más rápida, económica y a veces más completa que en una planta real. La simulación puede aumentar o reducir el tiempo real del proceso, haciendo que de esta forma se pueda observar más fácilmente la operación del sistema.
- 2) **Extrapolación.-** Con un modelo matemático adecuado se pueden ensayar condiciones de operación en intervalos extremos que pueden ser imprácticos o imposibles de alcanzar en una planta real.
- 3) **Estudio de conmutabilidad y evaluación de planes de acción.-** Se pueden introducir factores o elementos del sistema y suprimir otros con el fin de ver si las modificaciones son compatibles. La simulación también puede auxiliar en la comparación de distintos diseños y procesos que aún no están en operación.
- 4) Evaluación de alternativas de proceso para reducir el consumo de energía. Por ejemplo, mediante un análisis "pinch", se puede volver más eficiente una red de intercambio de calor.
- 5) **Ensayo de sensibilidad.-** Se puede ensayar la sensibilidad de los parámetros de costos, así como los parámetros básicos del sistema; por ejemplo, un incremento de un 5 por ciento en la fracción de cierto componente en la alimentación podrá tener un efecto mínimo o muy importante sobre el funcionamiento del sistema.

- 6) **Estudio de la estabilidad de sistema.-** Se puede examinar la estabilidad de sistemas y subsistemas frente a diferentes perturbaciones.
- 7) **Optimización de las variables de operación.-** Mediante técnicas matemáticas se pueden encontrar valores máximos o mínimos de las diversas variables que afectan la operación de algún equipo crítico, logrando así un óptimo funcionamiento a esas condiciones.
- 8) **Entrenamiento de operadores e Ingenieros de proceso.-** A través de un esquema de simulación válido se puede lograr el adiestramiento de nuevo personal al iniciar operaciones en una planta nueva, mediante lo cual los operadores pueden ver los efectos que tienen lugar en el funcionamiento global de la planta al hacer un cambio en alguna especificación de cierto equipo de proceso.
- 9) **Análisis de condiciones críticas de operación.-** Con este análisis se puede observar el desempeño de los equipos de proceso al ser sometidos a condiciones atípicas, por lo que se pueden identificar equipos críticos en el proceso.

Bajo estos argumentos, se puede considerar que analizar un proceso mediante el enfoque de la Ingeniería de Procesos es un elemento muy importante para la toma de decisiones en la operación y diseño de plantas químicas

3.9.1. Simuladores de procesos comerciales.

Actualmente la tarea de análisis de proceso representa una herramienta de gran utilidad para el diseño y optimización de procesos químicos por lo que se ha desarrollado una considerable cantidad de software especializado como los siguientes simuladores:

1. **Chemcad** (Chemstations, USA).
2. **Aspen Plus®**, **Aspen HYSYS®** (Aspen Technology, USA).

3. **Design II** (WinSim Inc., USA).
4. **PRO/II** (Simulations Science, USA).
5. **Petro-SIM™** (KBC, Multi-nacional).

La mayoría de estos simuladores están diseñados mayoritariamente para operación en estado estable y pueden expandirse a simulación en estado transitorio (simulación dinámica). Actualmente este tipo de software ya incorpora diversos módulos específicos, que pueden operar por separado o acoplarse entre sí, dependiendo del tipo de proceso que se esté tratando de simular; tal es el caso de operaciones de secado, cristalización, adsorción, absorción, etc.

Los simuladores se pueden dividir en tres tipos:

- a) Por su estructura: Pueden ser fijos o modulares.
- b) Por su modo de trabajo: Pueden ser de diseño o desempeño.
- c) Por sus variables: Pueden ser en estado estacionario o en régimen transitorio o dinámico.

Típicamente la división más usada en la clasificación de los simuladores es por su estructura debido a que las otras dos clasificaciones son poco prácticas. A continuación se darán las características generales de cada tipo de simulador:

Simulador tipo modular

En un simulador del tipo modular cada operación unitaria del proceso es representada por un módulo de cálculo o sub-rutina de programación caracterizada por un procedimiento especial y restringido, este módulo se resuelve de manera independiente y su respectivo orden de cálculo es de acuerdo a la secuencia del proceso. Este tipo de simuladores resuelven las corrientes de recirculación mediante un procedimiento iterativo en donde se suponen valores iniciales de las variables de una o varias corrientes involucradas en el reciclo y se busca la convergencia de los valores de esas variables en el proceso iterativo. A las corrientes a suponer se les conoce como *corrientes de corte* y en la literatura de simulación existen técnicas tanto para detectar recirculaciones en el diagrama

de flujo de un proceso (De La Fuente, 1998), como para determinar el mínimo número de corrientes de corte necesarias en la solución de esos reciclos.

Es de vital importancia, mencionar que el modo modular es el más socorrido por los simuladores de proceso comerciales actuales.

Simulador tipo fijo

Este tipo de simulador agrupa en un solo módulo todas las ecuaciones de balance de un DFP, incluyendo algunas veces también las ecuaciones de cálculo para propiedades termodinámicas, formando un gran conjunto que puede ser resuelto simultáneamente dando como resultado todas las variables involucradas en el proceso. Es decir, consiste en resolver el enorme sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales que constituye el modelo matemático del proceso completo, por algún procedimiento de solución de sistemas de ecuaciones.

Por la estructura que poseen, los simuladores fijos tienden a converger más rápidamente que los modulares. Sin embargo, los simuladores modulares son fáciles de iniciarse con un primer valor porque se ejecutan en la misma secuencia que sigue el diagrama de proceso. Debido a estos pros y contras normalmente los desarrolladores de software especializado ofrecen ambas alternativas en sus productos finales, tal es el caso de Aspentech que comercializa simuladores del tipo modular (HYSYS) y del tipo fijo (Aspen Plus).

Básicamente, todos los simuladores utilizan las siguientes etapas para la resolución del problema de simulación:

1. Fase de entrada / input.

En esta fase se hace un análisis del proceso echando mano de Diagramas de Flujo de Proceso, Diagramas de Tubería e Instrumentación y demás documentos que den información al respecto; logrando de esta forma identificar los equipos, sus conexiones y las recirculaciones del sistema a estudiar.

En la misma etapa también se procede a realizar la caracterización de las corrientes y la identificación de los compuestos que intervendrán en la simulación

usando los diferentes módulos del programa, basándose a su vez en datos alimentados al simulador. En este aspecto existen dos tipos de mezclas con las que se puede trabajar:

- a) Mezclas de composición definida: A partir de ensayos cromatográficos
- b) Mezclas de composición indefinida: A partir de curvas de Destilaciones TBP, ASTM D-86, curvas de densidad, curvas de peso molecular, etc.

Una vez que los datos de caracterización de entrada se han cargado también se procede a verificar que exista una consistencia entre los datos de los que se dispone y los que el simulador arroja.

II. Fase de pre-procesamiento.

Esta etapa consta de la definición y generación de las respectivas matrices de las propiedades físicas, tomando en cuenta la naturaleza de los componentes que se van a incorporar a la simulación para poder definir el método de cálculo de las respectivas propiedades. Para este fin se pueden usar parámetros de interacción entre los componentes (K) o bien puede optarse por los parámetros por *default* que ya incorporan los simuladores en sus bases de datos. Adicionalmente en este paso hay que tomar en consideración la secuencia de cálculo, ya que muchas veces los procesos no se pueden simular en la misma secuencia que en la realidad por lo que hay que recurrir a la determinación de dicha secuencia mediante algún tipo de método.

III. Fase de cálculo.

Esta fase es propiamente en la que el simulador realiza los cálculos en base a la información que se le ha alimentado; en consecuencia también es en la que se deben definir las corrientes de corte, en base a la existencia de recirculaciones en el proceso. Tras la convergencia del ciclo que representarán todas las corrientes de corte se puede establecer formalmente que esta etapa ha terminado.

IV. Fase de salida / output.

En este último paso se observan los resultados arrojados por la simulación, procediendo a su simple cotejamiento o a su ordenamiento a manera de informe para su posterior impresión.

3.10. Generalidades de la U-24000.

La planta Hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000” está diseñada para producir Diesel de Ultra-bajo Azufre de 10 ppm máx. como producto final, teniendo capacidad para procesar 34'000 BSPD de una mezcla constituida por las siguientes corrientes de destilados amargos:

- Diesel proveniente de la Planta Combinada “U-10000” (48.95% vol.)
- ACL procedente de la planta FCC No. 2 (3.12% vol.)
- Gasóleo ligero de la Planta de Coquización Retardada. (47.93% vol.)

Estas corrientes se encuentran caracterizadas experimentalmente, así como el corte de hidrocarburo obtenido a la salida de los reactores de Hidrodesulfuración (*R-24001*) y des-metalización (*R-24002*). Esta información² se muestra a continuación en la tabla 8.

² Contenida en el documento de Ingeniería Básica de evaluación de desempeño en catalizadores.

Tabla 8. Caracterización de las corrientes de entrada a la planta y del efluente del reactor.

	Método	Combinada(L)	ACL(L)	Coker(L)	Producto R-24001
% Vol.		48	3.1	47.9	100
API	ASTM-D4052	31.54	10.31	35.76	37.2
Azufre, % peso	ASTM-5453	2.19	2.95	2.6	0.001
Aromáticos, % peso	ASTM-5186	33.1	90.4	32.2	12
Destilación (°C)					
TIE		258	245	165	124
10		287	268	189	188
30		301	279	208	232
50	ASTM-D86	313	297	236	266
90		348	319	291	327
95		359	330	302	344
TFE		370	340	317	351

La finalidad de la planta es la hidrogenación catalítica de los compuestos azufre, metales, nitrógeno y aromáticos presentes en la carga, para obtener el diesel-producto dentro de las siguientes especificaciones.

<i>Especificación</i>	<i>Diesel</i>
°API	37.0
Azufre, ppm peso	10 máx.
Aromáticos, % vol.	30 máx.
Índice de cetano	48.0 mín.
Destilación, % VL a °C	ASTM D-86
5	229
50	282
95	349

Tabla 9. Especificaciones de Diesel-producto.

Debido al esquema de aprovechamiento que tiene el diseño de la planta, también se tienen otros sub-productos de valor, que tras ser obtenidos, son enviados a otras plantas para aumentar su valor agregado. En la tabla 10 se muestran sus respectivas especificaciones:

Subproducto	Especificación
Nafta Amarga	TFE: 190°C máx. (TBP)
Gas combustible	5 ppm peso máx. de H ₂ S
Aguas amargas	H ₂ S: 4.4% peso NH ₃ : 2.2% peso HC: Trazas
Gas ácido	H ₂ S: 95.0% mol mín.

Tabla 10. Especificaciones de sub-productos de la planta.

La planta está constituida por cuatro secciones:

- ✚ Sección de Reacción.
- ✚ Sección de Endulzamiento (Lavado con DEA y Regeneración de Amina)
- ✚ Sección de Compresión y Recirculación de Gas.
- ✚ Sección de Agotamiento/Fraccionamiento.

En el diagrama de bloques 1 se exhibe una breve representación de estas secciones, ya que en el siguiente apartado de este trabajo se muestran los Diagramas de Flujo de Proceso (DFP's) de las diferentes secciones de la planta; así como la descripción completa del proceso.

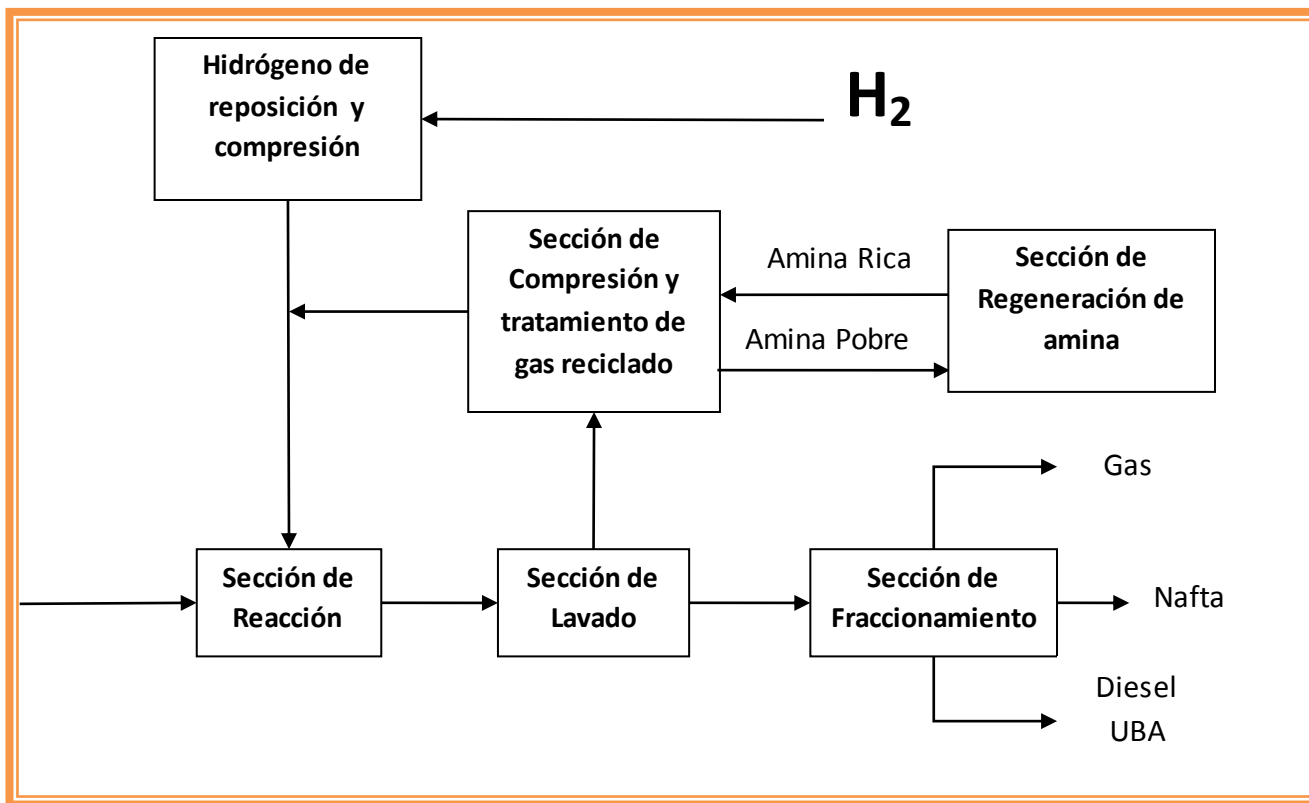


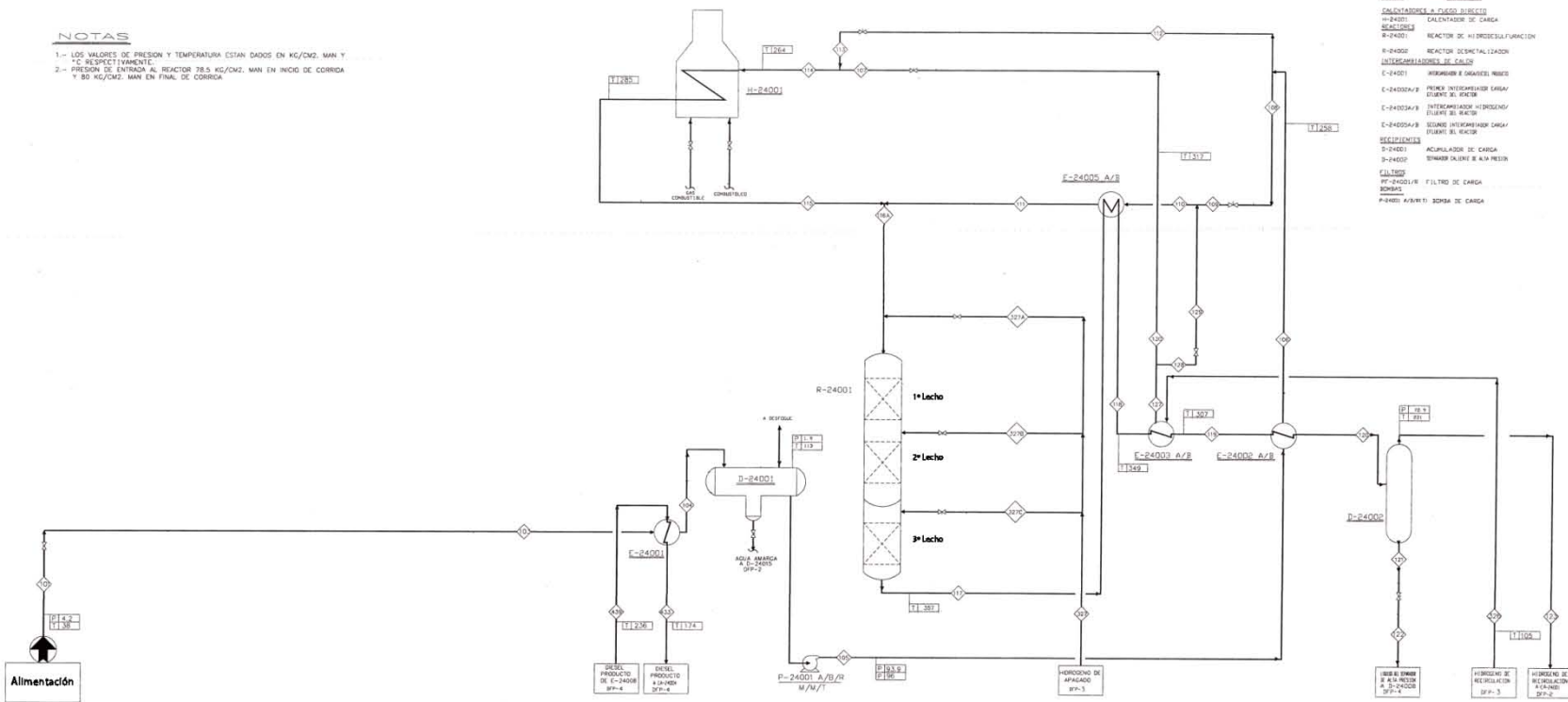
Diagrama 1. Diagrama de bloques de las diferentes secciones de la U-24000.

Sección de Reacción.

3.10.1.

NOTAS

- 1.- LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN KG/CM2, MAN Y °C RESPECTIVAMENTE.
- 2.- PRESION DE ENTRADA AL REACTOR 78.5 KG/CM2, MAN EN INICIO DE CORRIERA Y 80 KG/CM2, MAN EN FINAL DE CORRIERA.



<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO</p> <p>SECCIÓN DE REACCIÓN</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>
		<p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>PROYECTO: TESIS</p> <p>No. DE DIBUJO DFP-1</p>

Como operación normal la corriente de alimentación a la planta se recibe de almacenamiento a una temperatura de 38°C y una presión³ de 4.2 kg/cm² para posteriormente ser calentada en el *Intercambiador Carga/Diesel Producto*(E-24001), donde eleva su temperatura a 113°C y posteriormente se alimenta al *Acumulador de Carga*(D-24001).

Una vez que la corriente principal se encuentra en el *Acumulador de Carga* (D-24001), se separa el agua amarga que pudiera traer consigo, la cual se envía a control de nivel de interfase de la pierna del mismo Acumulador hacia el *Tanque Acumulador de Agua Amarga* (D-24015). Paralelamente, la corriente de carga, libre de agua, se envía mediante la *Bomba de Carga* (P-24001 A/B/R) al *Primer Intercambiador Carga/Efluente del Reactor* (E-24002 A/B), intercambiando calor con el producto de reacción efluente del *intercambiador E-24003 A/B*, donde se eleva su temperatura a 258°C.

Posteriormente, la corriente de hidrocarburos se divide en dos, para que cada una de estas corrientes se mezcle con el hidrógeno proveniente de la coraza del *E-24003 A/B*. La primera corriente de mezcla se alimenta al *Calentador de Carga*(H-24001), donde alcanza las condiciones de reacción. La segunda corriente después de mezclarse con el hidrógeno pasa por el *Segundo intercambiador Carga/Efluente del Reactor* (E-24005 A/B), donde alcanza la temperatura de reacción al intercambiar calor con el efluente del *Reactor de Hidrodesulfuración* (R-24001); una vez que ambas corrientes han alcanzado las condiciones de reacción se mezclan nuevamente y se alimentan al *Reactor de Des-metalización* (R- 24002) a una presión de 81 kg/cm² y una temperatura de 309°C. Este reactor tiene como función la hidrogenación de olefinas, la remoción de sílice y la hidrodesnitrogenación.

Después, la corriente efluente del R-24002 se alimenta al *Reactor de Hidrodesulfuración* (R-24001) previa adición de hidrógeno. Este segundo reactor está constituido por tres lechos fijos de catalizador, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre, nitrógeno y

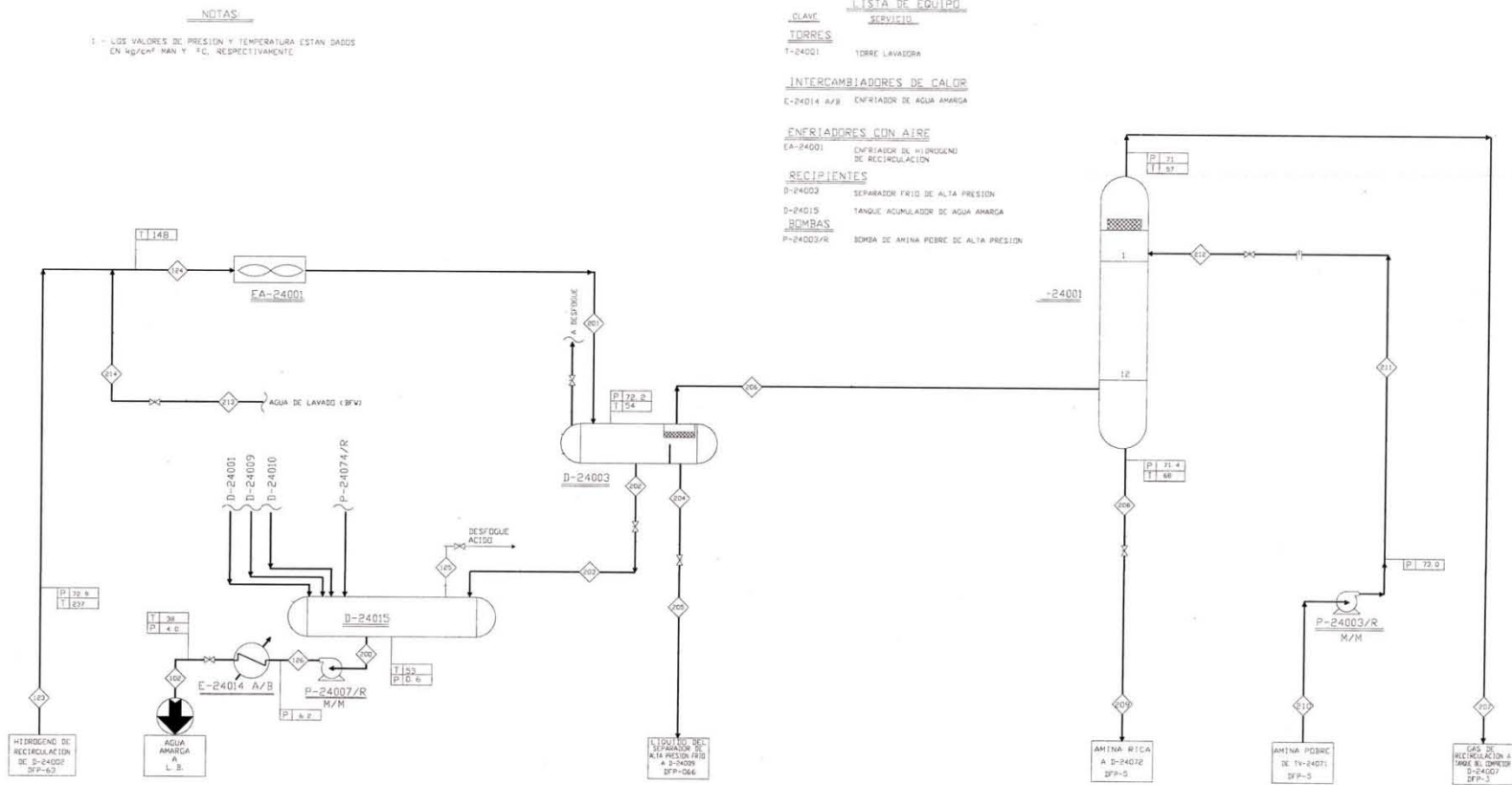
³ Todas las presiones manejadas en la descripción de proceso están referidas a presión manométrica.

aromáticos. Entre el primer y segundo lecho, así como entre el segundo y tercer lecho de catalizador, se inyecta una corriente de hidrógeno de apagado proveniente de la descarga del *Compresor de Hidrógeno de Reposición* (C-24001 A/B/R) y del *Compresor de Hidrógeno de Recirculación* (C-24002), con el objeto de controlar la temperatura en los lechos del catalizador.

El efluente del reactor R-24001 se enfría al transitar por un tren de intercambio de calor; pasando en primer lugar por el E-24005 A/B, donde intercambia calor hasta enfriarse a 334°C con una de las corrientes de H₂/HC de alimentación al reactor de Des-metalización para posteriormente entrar al *Intercambiador Hidrógeno/Efluente del Reactor* (E-24003 A/B), intercambiando calor con el hidrógeno de reposición y recirculación proveniente de los Compresores C-24001 A/B/R y C-24002 (T), saliendo a 307°C.

Finalmente, la corriente principal, intercambia calor en el *E-24002 A/B* con la corriente de carga proveniente de la bomba *P-24001 A/B/R*, llegando al *Separador Caliente de Alta Presión* (D-24002) a 72.9 kg/cm² y 231°C. A continuación, el líquido separado se envía del control de nivel del D-24002 al *Primer Separador de Diesel* (D-24008) de la Sección de Agotamiento y los vapores se envían a la Sección de Lavado con DEA.

3.10.2. Sección de Lavado con DEA.



<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE LAVADO CON DEA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
			<p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>PROYECTO: TESIS</p> <p>No. DE DIBUJO DFP-2</p>

Los vapores provenientes de la Sección de Reacción a 231 °C y 72.9 kg/cm², ricos en Hidrógeno, son enviados al *Enfriador de Hidrógeno de Recirculación* (EA-24001) con una previa inyección de agua de lavado, en este enfriador la corriente se condensa parcialmente para separarse en tres fases dentro del *Separador Frío de Alta Presión* (D-24003), que opera a 72.2 kg/cm² y 54°C. Una vez separadas las tres fases son enviadas a destinos diferentes:

- La fase ligera (hidrocarburos) del tanque es enviada al separador (D-24009) de la Sección de Agotamiento
- La fase acuosa (agua amarga) se envía al *Tanque Acumulador de Agua Amarga* (D-24015), en donde, mediante la *Bomba de Agua Amarga* (P-24007/R) se alimenta al *Enfriador de Agua Amarga* (E-24014 A/B), a fin de alcanzar las condiciones de L.B
- Los vapores se alimentan a la Torre Lavadora, T-24001.

El gas amargo proveniente del D-24003 es alimentado a la torre T-24001, cuya función primordial es la de eliminar el H₂S de la mezcla de gases. Dicho gas entra por la parte inferior de la torre y se pone en contacto con una solución de dietanolamina (DEA) pobre mediante un arreglo a contra-corriente, por lo que la DEA pobre se alimenta por la parte superior de la torre. De esta forma la amina pobre absorbe el H₂S del gas amargo, obteniendo como productos un gas dulce y una amina rica, los cuales salen de la torre por el domo y por el fondo, respectivamente. La T-24001 consta de 12 platos.

La amina rica es enviada al *Asentador de Amina Rica* (D-24072) de la Sección de Regeneración de Amina, para su posterior tratamiento, mientras que el gas dulce, que es básicamente hidrógeno, se manda al *Tanque K.O.* (D-24007) de Succión del Compresor de Recirculación de la Sección de Compresión y Recirculación de Gas, donde se eliminan las trazas de DEA que se pudieran arrastrar en el gas dulce.

Sección de Compresión y Recirculación de Gas.

3.10.3.

NOTAS

1.- LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² MAN Y °C, RESPECTIVAMENTE

LISTA DE EQUIPO

CLAVE SERVICIOS
INTERCAMBIADORES DE CALOR
 E-24020A/B (3) CONDENSADOR DE SUPERFICIE DEL COMPRESOR C-24002
 E-24020 A/B ENFRIADOR DE GAS DE H2O2
 E-24024X ENFRIADOR DE HORIZONAL A PLANTAS NUEVAS

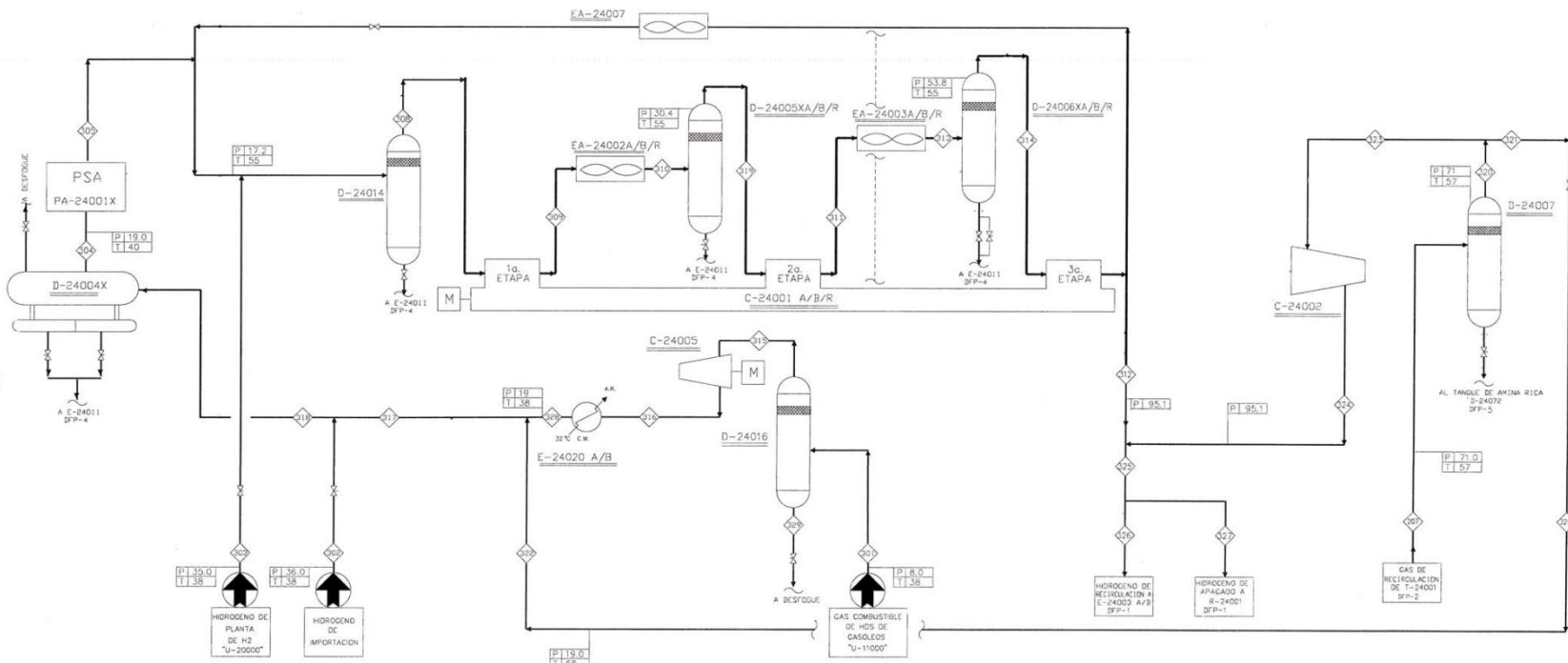
ENFRIADORES CON AIRE
 EA-24002A/B/R (111) ENFRIADOR DE 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 EA-24003A/B/R (111) ENFRIADOR DE 2a ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 EA-24007 ENFRIADOR DE REGULACION DEL COMPRESOR DE REPOSICION

TANQUES

D-24005XA/B/R (111) TANQUE SEP. DE LA 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 D-24006XA/B/R (111) TANQUE SEP. DE LA 2a ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 D-24007 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR DE REGULACION
 D-24014 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 D-24016 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR C-24005

COMPRESORES

C-24001 A/B/R (111) COMPRESOR DE H2 DE REPOSICION
 C-24002 (1) COMPRESOR DE H2 DE REGULACION
 C-24005 (1) COMPRESOR DE H2 DE REGULACION



<p>SIMBOLOGÍA</p>	 <p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p>	<p>LSyOp</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE COMPRESIÓN Y RECIRCULACIÓN DE GAS PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
<p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>			<p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>

La alimentación a esta sección la constituyen tres corrientes de proceso, constituidas por:

1. El hidrógeno proveniente de importación a 38°C y 36.0 Kg/cm².
2. El hidrógeno de la *Planta Hidrodesulfuradora de Gasóleos (U-11000)* entregado a las condiciones de 8.0 kg/cm² de presión y 38°C de temperatura
3. El hidrógeno proveniente de la propia purga de la planta.

Adicionalmente, esta sección de la **U-24000** cuenta con una alimentación de respaldo de hidrógeno procedente de la *Planta Productora de Hidrógeno (U-20000)*, la cual se recibe a control de presión a las condiciones 35.0 kg/cm² y 38°C.

El hidrógeno proveniente de la planta de HDS de gasóleos (**U-11000**) es alimentado al *Tanque K.O. de Succión del Compresor C-24005* (D-24016), donde se eliminan los posibles líquidos de la corriente, enviándose éstos a control de nivel a desfogue. El hidrógeno es comprimido a 19.4 kg/cm² en el *Compresor de H₂ de HDS de Gasóleos (C-24005)* para luego ser enfriado en el *Enfriador de Gas de HDSG (E- 24020 A/B)* a 38°C; posteriormente este hidrógeno se mezcla con el hidrógeno de baja pureza del *Tanque K.O. de Succión del Compresor de Recirculación* (D-24007) y el hidrógeno de importación que se recibe a control de flujo a las condiciones antes mencionadas de L.B. Una vez mezclada, la corriente resultante se envía al *Tanque Coalescedor de la PSA (D-24004X)*, que opera a 19.0 kg/cm² y 40°C, el cual tiene la finalidad de eliminar contaminantes que puedan afectar la operación adecuada de la *Unidad Purificadora de Hidrógeno (PSA)*.

La *Unidad Purificadora de Hidrógeno (PA-24001X)*, tiene como función primordial purificar el hidrógeno que se requiere reponer a la Sección de Reacción debido a su consumo en las reacciones de hidrodesulfuración y desaromatizado. De la unidad purificadora se obtienen dos corrientes, una que corresponde a hidrógeno de alta pureza, la cual se envía como hidrógeno de reposición, mientras

que la segunda corriente efluente de la PSA se envía como gas combustible a la red de gas de la refinería.

El hidrógeno de alta pureza efluente de la *PSA* entra al *Tanque K.O. de Succión del Compresor de H₂ de Reposición* (D-24014), para posteriormente ser alimentada al *Compresor de Hidrógeno de Reposición* (C-24001 A/B/R) que consta de tres etapas con inter-enfriadores y separadores entre la primera y segunda etapa, así como entre la segunda y tercera etapa. Contando con los siguientes equipos:

- *Enfriador de Primera etapa del Compresor de Hidrógeno de Reposición* (EA-24002 A/B/R).
- *Tanque Separador Primera Etapa del Compresor de Hidrógeno de Reposición* (D-24005X A/B/R).
- *Enfriador de Segunda etapa del Compresor de Hidrógeno de Reposición* (EA-24003 A/B/R).
- *Tanque Separador Segunda Etapa del Compresor de Hidrógeno de Reposición* (D-24006X A/B/R).

De la succión de la tercera etapa del compresor de reposición se extrae una corriente de hidrógeno que puede ser enviada a la planta productora de Azufre, a la Unidad de Alquilación o a la planta Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquización; entregándose en Limite de Batería a control de flujo a 35 kg/cm² y 38°C contando con un previo enfriamiento dentro del *Enfriador de Hidrógeno a plantas nuevas* (E-24024X).

Del gas efluente de la última etapa del compresor, que se encuentra a 95.1 kg/cm² Y 137°C, se recircula una corriente *al tanque K.O. de succión del compresor de H₂ de reposición* (D-24014), previo paso por el *Enfriador de Recirculación del Compresor de Reposición* (EA-24007), lo anterior con la finalidad de controlar el flujo de succión del *Compresor de Hidrógeno de Reposición* (C-24001 A/B/R). La corriente restante se mezcla con la descarga del Compresor C-24002, para posteriormente dividirse en dos corrientes, una de ellas se envía al

reactor R-24001 como hidrógeno de apagado y la segunda al intercambiador E-24003 A/B de la Sección de Reacción. Ambas corrientes a las condiciones de 95.1 kg/cm² y 105°C.

En la sección de reacción también se recibe la corriente de hidrógeno de recirculación procedente de la torre T-24001 de la Sección de Lavado con DEA a 71.0 kg/cm² y 57°C, enviándose al *Tanque K.O. de Succión del Compresor de Recirculación* (D-24007). Una parte del vapor efluente de este tanque se envía al *Compresor de H₂ de Recirculación* (C-24002) a fin de alcanzar la presión 95.1 kg/cm², necesaria para su recirculación, y la otra parte de ésta se extrae como purga y se envía a la *Unidad Purificadora de Hidrógeno* (PSA).

La corriente de baja pureza que se obtiene de la PSA a 0.7 kg/cm² y 40°C, se alimenta al *Compresor de Gas de Colas* (C-24003X), para después entrar al *Enfriador de Gas de Colas* (E-24010X); en seguida se alimenta al *Tanque Separador de Arrastre del Gas de Colas* (D-24012X) enviándose el gas a 6.0 kg/cm² y 38°C a la red de gas combustible.

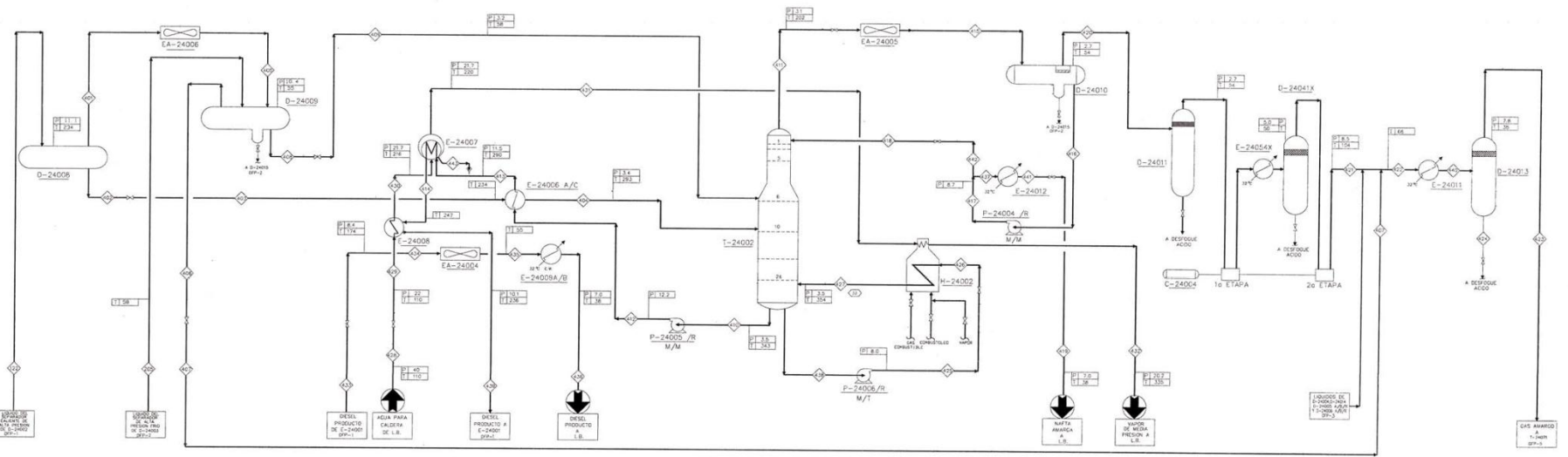
Sección de Agotamiento.

3.10.4.

LISTA DE EQUIPO

CLAVE	SERVICIO	CLAVE	SERVICIO
INSTALACIONES A FLUJO DIRECTO			
M-24002	REMOVOR DE LA TORM ESTABILIZADA	D-24008	PRIMER SEPARADOR DE DIESEL
T-24002	TORNE ESTABILIZADORA	D-24009	SEGUNDO SEPARADOR DE DIESEL
INTERCAMBIADORES DE CALOR			
T-24002	TORNE ESTABILIZADORA	D-24010	SEPARADOR DE REFLUJO DE LA TORM ESTABILIZADA
E-24006 A/C	INTERCAMBIADOR ALIMENTACION/FRIO DE ESTABILIZADORA	D-24011	TORNE ESTABILIZADORA
E-24008	INTERCAMBIADOR DE CALOR	D-24013	TANQUE SEPARADOR A LA ESCALA DEL COMPRESOR DE GAS AMARILLO
E-24008	INTERCAMBIADOR DE CALOR	D-24014	TANQUE SEPARADOR DE LA 16. ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARILLO
E-24008A/B	INTERCAMBIADOR DE DIESEL PRODUCTO	BOMBAS	
E-24011	COMPRESOR DE GAS AMARILLO	P-24004 /R	BOMBA DE REFLUJO DE DIESEL PRODUCTO
E-24012	COMPRESOR DE GAS AMARILLO	P-24005 /R	BOMBA DE DIESEL PRODUCTO
E-24014	COMPRESOR DE LA 16. ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARILLO	P-24008 /R	BOMBA DE RECARGACION AL HORNO
CONDENSADORES			
E-24004	CONDENSADOR DE DIESEL PRODUCTO	C-24004	CONDENSADOR DE GAS AMARILLO
E-24005	CONDENSADOR DE TORM ESTABILIZADORA		
E-24008	CONDENSADOR DE DIESEL		

NOTAS:
1=LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² Y °C RESPECTIVAMENTE.



<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LsyOp</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE FRACCIONAMIENTO</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
			<p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>PROYECTO: TESIS</p>

La función principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros del diesel desulfurado utilizando para este fin la Torre Estabilizadora/ Fraccionadora (T-24002).

La sección recibe como carga el líquido proveniente del tanque *Separador de Alta Presión* (D-24002) de la Sección de Reacción, el cual se expande provocando una separación líquido-vapor que se lleva a cabo en el *Primer Separador de Diesel* (D-24008), que opera a 11.1 kg/cm² y 234°C.

El líquido separado del *D-24008*, se envía a control de flujo en cascada con el control de nivel del mismo tanque, al *Intercambiador Alimentación/Fondos de la Torre Estabilizadora* (E-24006 A/C), saliendo a 293°C para después ser alimentado al plato #10 de la T-24002; en tanto que al vapor es mandado a condensarse parcialmente al pasar por el *Enfriador Final de Gases* EA-24006, para enviarse inmediatamente al *Segundo Separador de Diesel* (D-24009), que opera a 55°C y 10.4 kg/cm², de donde, el líquido separado se envía a control de flujo en cascada con el control de nivel del mismo tanque, como alimentación a la torre *T-24002*, en el plato #6. Mientras que los gases amargos, separados en el D-24009, se mezclan con la corriente de descarga del *Compresor de Gas Amargo* C-24004 a control de presión.

La torre T-24002 opera en el domo a 3.1 kg/cm² y 202°C y en el fondo a 3.5 kg/cm² y 343°C. Los vapores del domo, son enviados al aeroenfriador *Condensador de la Torre Estabilizadora* (EA-24005) donde se condensan parcialmente. La mezcla resultante se recibe en el *Acumulador de Reflujo de la Torre Estabilizadora* (D-24010) en donde se lleva a cabo una separación de fases a 2.7 kg/cm² y 54°C.

Del acumulador D-24010 se separan tres fases:

Hidrocarburos líquidos.- Parte de los cuales se envían como reflujo a la torre mediante la *Bomba de Reflujo de Torre Estabilizadora* (P-24004/R) y el resto se envía a control de flujo como nafta amarga producto a límite de batería a 7 kg/cm²

y 38°C. Esta temperatura se alcanza previamente en el *Enfriador de Naftas* (E-24012).

Agua amarga.- Esta se separa en la pierna del tanque y se envía a control de nivel al *Tanque de Agua Amarga* (D-24015) de la sección de lavado con DEA.

Vapores.- Los vapores se envían al *Tanque de Succión del Compresor de Gas Amargo* (D-24011), donde se elimina el agua y/o hidrocarburos líquidos que se pudieran arrastrar, enviándose éstos a control de nivel a desfogue ácido.

Estos vapores se envían al *D-24011* con la finalidad de proteger el *Compresor de Gas Amargo* (C-24004) al cual se dirigen después los gases; este compresor cuenta con dos etapas de compresión y un proceso de interenfriamiento formado por el *Enfriador de la 1era. Etapa del Compresor de Gas Amargo* (E-24054X) y el *Tanque Separador de la 1era. Etapa del Compresor de Gas Amargo* (D-24041X).

Los vapores de la descarga del compresor *C-24004* a 8.5 kg/cm² y 104°C se unen con los vapores que provienen del tanque *D-24009* para posteriormente enfriarse a 38°C en el *Enfriador de Descarga del Compresor del Gas Amargo* (E-24011) y ser mandados al *Tanque Separador a la Descarga del Compresor de Gas Amargo* (D-24013) que opera a 7.8 kg/cm², donde los líquidos separados se envían a control de nivel a desfogue ácido y los vapores amargos se envían a la *Torre Endulzadora de Gases* (T-24071) de la Sección de Regeneración de Amina.

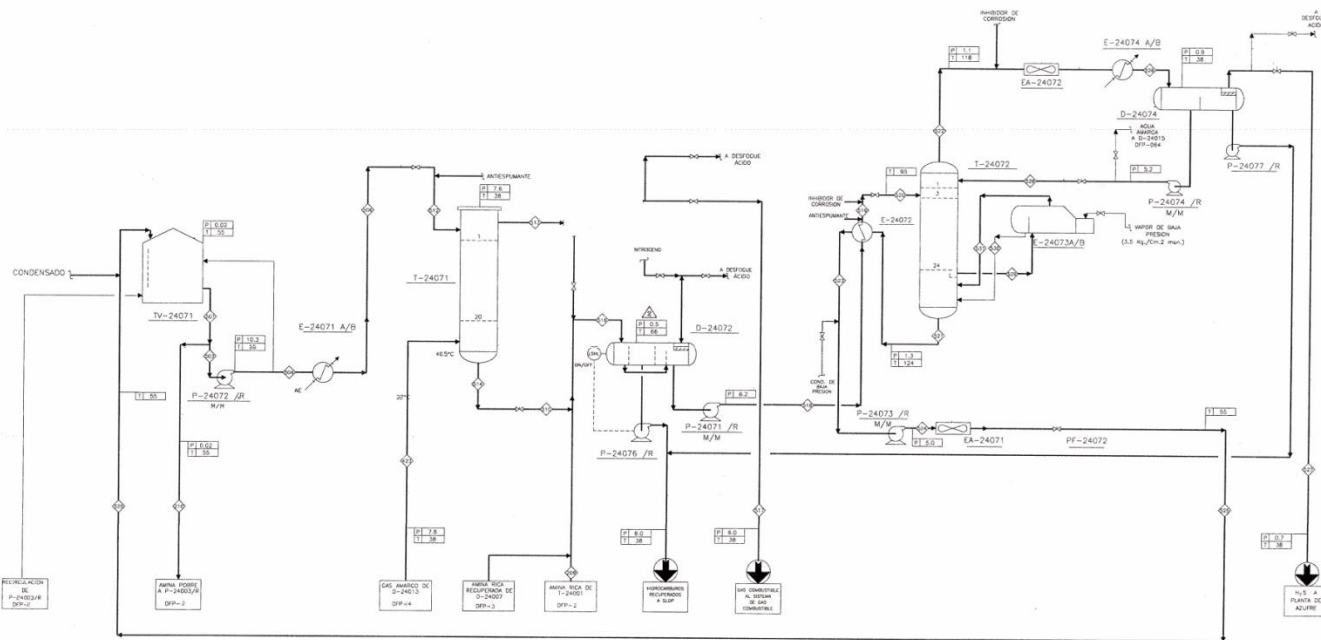
Del fondo de la torre *T-24002* salen dos corrientes de diesel desulfurado. La primera corriente se envía al *Horno-Rehervidor de la Torre Estabilizadora* (H-24002), mediante la *Bomba de Recirculación al Horno* (P-24006/R), a una presión de 8.0 kg/cm² y una temperatura de 343°C. La segunda corriente es el Diesel producto que se envía a control de nivel con la torre en cascada con flujo, a un tren de intercambio de calor para su enfriamiento y envío a límite de batería mediante la *Bomba de Diesel Producto* (P-24005/R), a una presión de 12.2 kg/cm².

El Diesel producto pasa a través del *E-24006 A/C* donde se enfría a 290°C al intercambiar calor con la corriente efluente del *D-24008*. Posteriormente pasa a través del *Generador de Vapor* (*E-24007*), enfriándose a 247°C, después intercambia calor con el agua para caldera en el *Pre-calentador de Alimentación a Generador de Vapor* *E-24008*, saliendo a 236°C. En seguida se envía al *E-24001* de la Sección de Reacción, donde precalienta la corriente de carga a la planta y se enfría a 174°C. Finalmente, pasa a través de los Enfriadores de Diesel Producto, *EA-24004* y *E-24009 A/B*, donde alcanza la temperatura de 38°C necesaria para su envío a L.B., a 7.0 kg/cm² man.

Al agua para caldera proveniente de L.B. a 40 kg/cm² y 110°C, se le envía al *E-24008*, donde el agua alcanza una condición cercana a la saturación (21.7 kg/cm² y 216°C). A la salida del *E-24008* es enviada al *E-24007*, donde la mayor parte del agua pasa a fase vapor y otra parte se envía a drenaje como purga. Finalmente el vapor formado a condiciones de saturación se envía a una de las secciones de radiación del calentador *H-24002* para sobrecalentarlo, alcanzando la condición de 20.2 kg/cm² y 335°C.

Sección de Regeneración de amina.

3.10.5.



N O T A S
 1.- LOS VALORES PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² ABSOL. Y °C, RESPECTIVAMENTE

LISTA DE EQUIPO (4) (6)

ELAB.	SERVICIO
T-24071	INDUZADORA DE GASES REGENERADORA DE AMINA
T-24072	
CAMBIADORES DE CALOR	
E-24071 A/B	ENFRIADOR DE AMINA POBRE
E-24072	INTERCAMBIADOR DE AMINA POBRE/RICA
E-24073 A/B	SEPARADOR DE LA TIENE REGENERADORA DE AMINA
E-24074 A/B	SEGUNDO CONDENSADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA
ENFRIADORES CON AIRE	
EA-24071	ENFRIADOR DE AMINA POBRE REGENERADA
EA-24072	PRIMO CONDENSADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA
RECIPIENTES	
D-24071	SEPARADOR DE GAS SULFIDE
D-24072	SEPARADOR DE AMINA RICA
D-24073 A	SEPARADOR DE CONDENSADO
D-24074	ACUMULADOR DE REFILLO DE LA REGENERADORA DE AMINA
D-24076	TANQUE DE LA FOSA DE AMINA
FOSAS	
F-24071	FOSA DE AMINA
FILTROS	
FF-24071	FILTRO DE CARBONADO DE AMINA POBRE
FF-24072	FILTRO DE CARBON DE AMINA POBRE
FF-24073	POST FILTRO DE CARBON DE AMINA POBRE
FF-24074	FILTRO DE LA FOSA DE AMINA
FF-24075 A/B	FILTRO DE CARBON DE TANQUE DE AMINA POBRE
FF-24076	FILTRO DE CARBON DE LA FOSA DE AMINA
BOMBAS	
P-24071 /R	BOMBA DE AMINA RICA
P-24072 /R	BOMBA DE AMINA POBRE
P-24073 /R	BOMBA DE AMINA REGENERADA
P-24074 /R	BOMBA DE REFILLO DE LA REGENERADORA DE AMINA
P-24075 /R	BOMBA DE LA FOSA DE AMINA
P-24076 /R	BOMBA DE HIDROCARBUROS A SULF
P-24077 /R	BOMBA DE HIDROCARBUROS RECUPERADOS
TANQUES	
Tv-24071	TANQUE DE AMINA POBRE
EJECTORES	
EA-24072	EJECTOR DE LA FOSA DE AMINA

SIMBOLOGÍA NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm ² m.	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E	LsOp	DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE AMINA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"	
			DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN	PROYECTO: TESIS

La Sección de Regeneración de Amina tiene como función eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el gas amargo proveniente de la Sección de Agotamiento mediante un proceso de absorción con una solución de dietanolamina (DEA) al 20% en peso.

El flujo total de amina rica que se trata está constituida por las corrientes que provienen de la *Torre Lavadora* (T-24001) de la Sección de Lavado con DEA, de la *Torre Endulzadora de Gases* (T-24071), así como también las corrientes secundarias del *Tanque K.O. de Succión del Compresor de Recirculación* (D-24007) de la Sección de Compresión y del *Separador de Gas Dulce* (D-24071); una vez que estas corrientes se mezclan, llegan al *Asentador de Amina Rica* (D-24072) que opera a 0.5 kg/cm^2 y 66°C , el cual está dividido por mamparas en tres secciones:

- En la primera sección se separan los vapores con alto contenido de hidrocarburos ligeros y ácido sulfhídrico, enviándose éstos a desfogue.
- En la segunda sección se separan los hidrocarburos líquidos para enviarse a *s/op* en L.B controlando el flujo con la válvula ON/OFF del recipiente.
- Finalmente, la amina rica que se encuentra en el tercer compartimiento se bombea a 6.2 kg/cm^2 con la *Bomba de Amina Rica* (P-24071/R) hacia el *Intercambiador Amina Pobre/Rica* (E-24072).

En el *E-24072*, la amina rica en H_2S se calienta a 95°C al intercambiar calor con la corriente de fondos de la *Torre Regeneradora de Amina* (T-24072), para posteriormente enviarla a control de flujo al plato #3 de la regeneradora.

La *T-24072*, opera en el domo a 1.1 kg/cm^2 y 118°C mientras que en fondo a 1.3 kg/cm^2 y 125°C . Cuando el líquido de la alimentación a la columna entra en contacto con los vapores calientes generados en el *Rehervidor de la Regeneradora de Amina* (E-24073 A/B) se propicia la separación del ácido

sulfhídrico del líquido. El calor suministrado por el rehervidor es proporcionado por vapor de baja presión de 3.5 kg/cm^2 , regresando el líquido y el vapor generado en líneas separadas al fondo de la torre.

Los vapores del domo de la torre, pasan por el *Primer Condensador de la Regeneradora de Amina* (EA-24072), y posteriormente al *Segundo Condensador de Amina Pobre* (E-24074 A/B) donde la corriente se condensa parcialmente y llega al *Acumulador de Reflujo de la Regeneradora de Amina* (D-24074) para separar las fases a 0.9 kg/cm^2 y 38°C .

Una vez separadas las tres fases, el ácido sulfhídrico se envía a la *Unidad Recuperadora de Azufre* a 0.7 kg/cm^2 y 38°C , mientras que el líquido se regresa al domo de la columna T-24072 mediante la *Bomba de Reflujo de la Torre Regeneradora* (P-24074/R). Por su parte, los hidrocarburos líquidos que hayan sido arrastrados se acumulan en el segundo compartimiento del tanque, y se envían a hidrocarburos recuperados en L.B. mediante la *Bomba de Hidrocarburos Recuperados* (P-24077/R), controlando el flujo con la válvula ON/OFF del Acumulador de la torre.

La amina pobre, producto del fondo de la torre T-24072 a 124°C , se enfría a 94°C con la corriente de alimentación a la misma, en el intercambiador E-24072 como ya se mencionó, posteriormente esta se manda al *Enfriador de Amina Pobre Regenerada* (EA-24071), impulsada por la *Bomba de Amina Regenerada*, (P-24073/R) a una presión de 5.0 kg/cm^2 .

La amina pobre ya enfriada se envía al *Tanque de Amina Pobre* (TV-24071), el cual está equipado para recibir la amina fresca de reposición e introducirla a la sección, mediante la *Bomba de Amina Pobre* (P-24072/R), llegando así a las columnas en donde es requerida: T-24071 y T-24001.

A su vez, la corriente de gas amargo proveniente del D-24013 de la Sección de Agotamiento se pone en contacto con la solución de DEA, entrando por el fondo de la *Torre Endulzadora de Gases* T-24071 que opera a 7.6 kg/cm^2 y 38°C , fluyendo a contracorriente con la amina pobre. Al salir por el domo, la corriente

gaseosa entra al *Separador de Gas Dulce* (D-24071), donde se separa el líquido (amina rica) y el gas combustible dulce que se envía a L.B. a 6.0 kg/cm² man. y 38°C.

4. Caso de estudio (Metodología)

4.1. Consideraciones generales en la generación del esquema de simulación.

Primero, cabe recordar que el objetivo principal del presente trabajo versa sobre la reproducibilidad de la información contenida en el balance de materia de la Ingeniería Básica de la U-24000, por lo que con base en esta premisa, la validación de los datos derivados de esta simulación se ha centrado partiendo de dicha documentación, teniendo en cuenta la reproducibilidad efectiva en las 4 secciones que componen la planta.

Como es de notarse, hay equipos representativos en cada una de las secciones, los cuales representan mayor complejidad con respecto de los demás, por lo que se ha decidido profundizar más en la metodología seguida para lograr generar su respectivo esquema. Así, pues para cada sección se han determinado como representativos a los siguientes equipos:

- Sección de Reacción: El reactor R-24001, ya que representa el corazón de la planta y por lo tanto el equipo crítico en la presente simulación.
- Sección de Fraccionamiento: La columna T-24002, debido a que separa el diesel producto de los demás sub-productos de reacción.
- Sección de Compresión: La 1°, 2° y 3° etapa del compresor del C-24001 que provee el hidrógeno de reposición a la sección de reacción.
- Secciones de Endulzamiento: Las torres T-24001, T-24071 y T-24072 que juntas componen un sistema de separación para el H₂S generado el reactor mediante su absorción con DEA.

Siguiendo el curso de la metodología que se presentará a continuación, es de mencionar que tras haber finalizado el esquema de simulación se procedió a la realización de un análisis de sensibilidad de dicho esquema, cuyo objetivo es el de

observar la respuesta del esquema generado a cambios en las condiciones normales de operación del R-24001 con la finalidad de tratar de acotar los intervalos de dichas condiciones en los que el modelamiento de la planta es válido. Estos cambios únicamente han sido medidos en los equipos representativos de cada sección para una revisión práctica.

4.1.1. Corrientes de corte.

En el capítulo de marco teórico se pormenorizó someramente el funcionamiento de los simuladores de proceso como HSYS, de tipo modular, cuya estructura implica la interpretación de los DFP's como un grupo de unidades de proceso, para cada una de las cuales existen sub-rutinas de cálculo o módulos pre-cargados. Dentro de estos métodos, una sub-rutina de cálculo para una unidad de proceso dada calcula las variables de las corrientes de salida de esa unidad de proceso en base al modelo matemático especificado para ese equipo, mediante las variables de la(s) corriente(s) de entrada y los parámetros de esa unidad de proceso. De esta forma, las corrientes de recirculación en el proceso son resueltas mediante un proceso iterativo, en el que se suponen valores iniciales de las variables de una o varias corrientes involucradas en el reciclo y se busca la convergencia de los valores de esas variables en el proceso iterativo. A esas corrientes a suponer se les denomina comúnmente **corrientes de corte** o rompimiento y en la literatura existen algunas técnicas tanto para detectar reciclos como para determinar las corrientes de corte necesarias en la solución de esos reciclos (González, 2009).

Así, al utilizar un simulador modular secuencial para el análisis de un proceso complejo, es importante tomar en cuenta la presencia de corrientes de reciclo y hacer uso de ellas para facilitar la convergencia de los módulos de operación unitarios.

Dado que para la elaboración del presente trabajo se contó con el balance de materia de la Ingeniería Básica, entonces de forma general y como

aproximación, las corrientes recirculadas pueden ser consideradas como corrientes de corte, asignándoles valores aproximados esperados para facilitar la convergencia. Para el caso de estudio se han asignado seis corrientes de corte, que a continuación se presentan.

Tabla 11. Valores iniciales de las corrientes de corte, según la Ingeniería Básica de la planta.

Corriente	Ubicación	Valores iniciales		Tolerancia
117	Efluente del reactor R-24001.	Temperatura [°C]	357.4	0.001
		Presión [Kg/cm ²]	75.99	
		Flujo [K _{mol} /hr]	8583.21	
		Composición ⁴		
418	Retorno de Líquido al domo de la torre estabilizadora T-24002.	Temperatura [°C]	54.53	0.001
		Presión [Kg/cm ²]	4.13	
		Flujo [K _{mol} /hr]	339	
		Composición		
528	Retorno de Líquido al domo de la torre regeneradora de amina T-24072.	Temperatura [°C]	38	0.001
		Presión [Kg/cm ²]	1.84	
		Flujo [K _{mol} /hr]	1592.11	
		Composición		
521	Corriente de amina pobre, proveniente de la T-24072	Temperatura [°C]	123.54	0.001
		Presión [Kg/cm ²]	2.17	
		Flujo [K _{mol} /hr]	7727.77	
		Composición		
325	Corriente de Hidrógeno de compresión	Temperatura [°C]	105.28	0.001
		Presión [Kg/cm ²]	96.13	
		Flujo [K _{mol} /hr]	8753.17	
		Composición		
412	Corriente de Diesel	Temperatura [°C]	344.24	0.001

⁴ Todas las composiciones se encuentran especificadas en el Análisis de resultados, comparativamente con los valores arrojados por el esquema de simulación propuesto.

	proveniente de la torre estabilizadora T-24002.	Presión [Kg/cm ²]	13.23	
		Flujo [K _{mol} /hr]	792.64	
		Composición		

4.1.2. Métodos de cálculo termodinámico aplicados a la simulación

Es de vital importancia señalar que la selección apropiada de los métodos de cálculo para una simulación es una tarea primordial, ya que una selección inadecuada puede minar la precisión de un modelo o incluso, impedir el desempeño correcto de la simulación. Por esta razón existen criterios y técnicas que pueden ayudar a la selección de un método de cálculo que ayude a describir con precisión las propiedades físicas necesarias en una simulación.

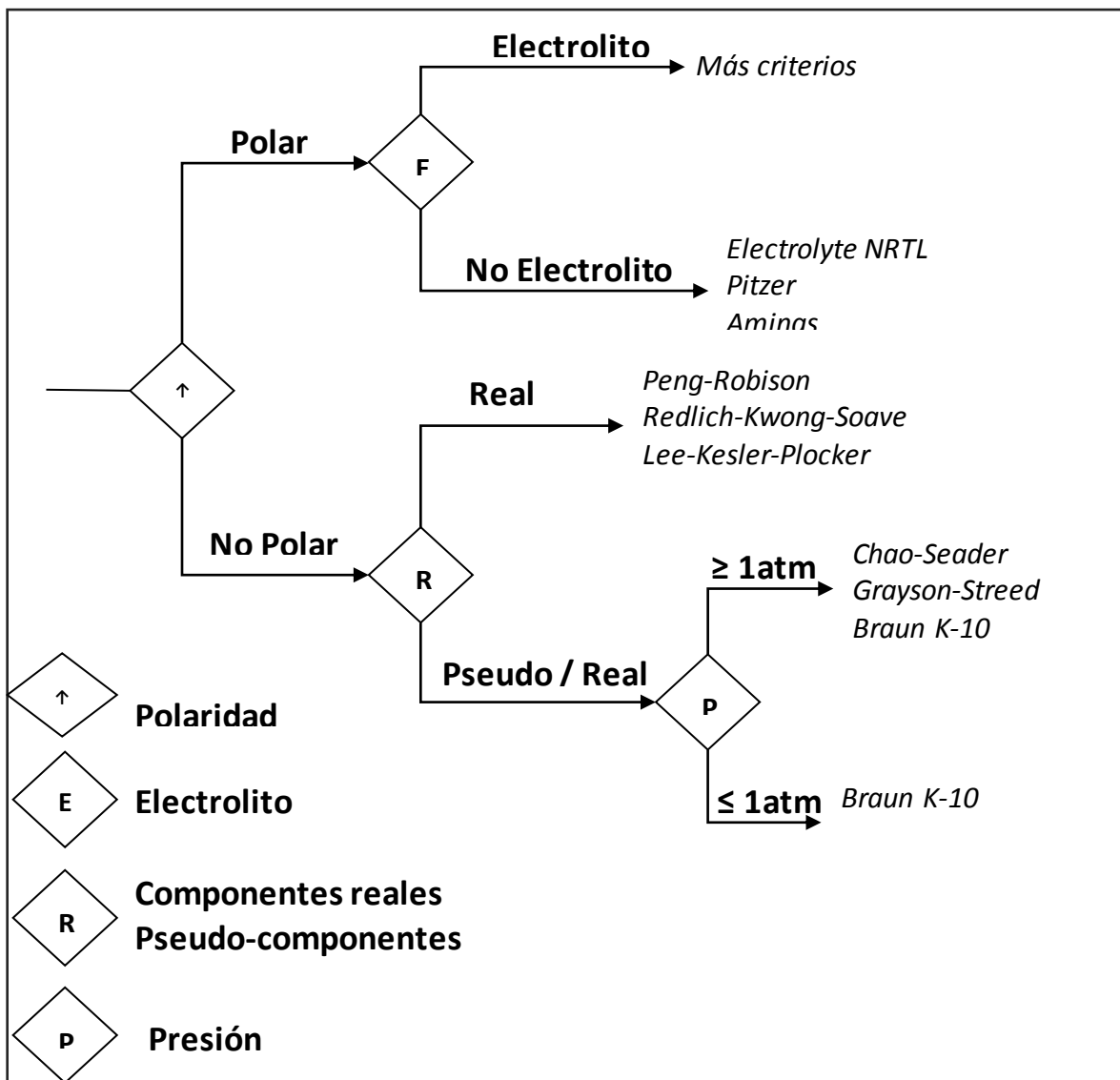
Existen factores de gran peso que deben ser considerados en este laudo, por lo que no existe un método/paquete termodinámico que logre abarcar todos los sistemas posibles a simular. Los cuatro factores principales a considerar para una apropiada selección son:

- La naturaleza de las propiedades de interés
- La composición de la mezcla
- El intervalo de temperatura y presión
- La disponibilidad de parámetros

Para facilitar una correcta decisión de los métodos de cálculo de la termodinámica de una simulación existen diagramas basados en estos cuatro factores, llamados árboles de decisión, los cuales simplifican los pasos de decisión. Así, mediante los criterios mostrados en el **diagrama 2** (Carlson, 1996) se logra evidenciar que para efecto de la presente simulación, la selección no fue muy sencilla.

Esto debido a la gran variedad de especies químicas usadas como componentes en la simulación, las cuales van desde DEA (compuesto polar, no electrolítico), pasando por hidrocarburos ligeros gaseosos (metano, etano, propano, etc...) hasta fracciones de hidrocarburos representadas mediante pseudo-componentes.

Diagrama 2. Árbol de decisiones para la elección de paquetes termodinámicos.



Por esto mismo se tuvo la necesidad de recurrir a dos paquetes termodinámicos, partiendo de otros criterios de decisión proporcionados por el mismo fabricante del simulador empleado. Según esta información, el modelo

Grayson-Streed es altamente recomendado de usar para simular sistemas de cortes de hidrocarburos pesados con un alto contenido de hidrógeno (como en una unidad de HDT); mientras que para sistemas que contienen aminas usadas en el lavado de gas amargo, se recomienda el uso del modelo desarrollado por D.B Robinson y asociados, creado para su propio simulador de plantas de aminas: AMSIM (**DBR Amine**).

Se debe tomar en consideración que la correlación de Grayson-Streed es una extensión del método Chao-Seader con especial énfasis en el hidrógeno, ambos métodos son semi-empíricos, ya que para la realización de sus respectivas ecuaciones se incorporaron datos empíricos en los parámetros que utilizan. A continuación se presentan los intervalos y condiciones de aplicación sugeridas para su uso:

Condiciones de aplicación	
Temperatura (°C)	0-800
Presión (psia)	< 3'000

Tabla 12. Condiciones de aplicación de la correlación de Grayson-Steed.

Para el caso del paquete de cálculo de propiedades de aminas, la base de datos de propiedades físicas y químicas se encuentra restringida a los siguientes componentes:

Clase de componentes	Componentes específicos
Gases ácidos	CO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂
Hidrocarburos	Metano-heptano
Olefinas	C2=, C3=, C4=
Otros	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O

Tabla 13. Componentes aceptados por el paquete DBR Amine.

Por lo que los pseudo-componentes no pueden ser procesados por este método; otra de sus restricciones es referente a los límites de solubilidad de diversas aminas, que se presenta en la siguiente tabla:

Alcanolamina	Concentración (%peso)	Presión parcial de gas ácido (psia)	Temperatura (°C)
MEA	0-30	0.00001-300	25-126
DEA	0-50	0.00001-300	25-126
TEA	0-50	0.00001-300	25-126
MDEA	0-50	0.00001-300	25-126

Tabla 14. Límites de solubilidad para la aplicación del paquete DBR-Amine.

Con esta información y criterios técnicos, la distribución de los paquetes termodinámicos para las diferentes secciones de la planta quedó establecida de la siguiente manera:

- ✚ Sección de Reacción. (Grayson-Streed)
- ✚ Sección de Lavado con DEA. (DBR Amine)
- ✚ Sección de Compresión y Recirculación de Gas. (Grayson-Streed)
- ✚ Sección de Agotamiento/Fraccionamiento. (Grayson-Streed)
- ✚ Sección de Regeneración de Amina. (DBR Amine)

4.1.3. Caracterización de la carga y efluente del reactor mediante HYSYS (*Oil Manager*)

Una vez definidos los métodos de solución termodinámicos para el esquema de simulación, el siguiente paso fue la definición de la alimentación al simulador. Para la determinación de la carga a procesar en la planta de HDS de diesel se utilizaron las caracterizaciones de las corrientes de entrada y salida de dicha planta, contenidas en la **Tabla 8**.

Para el caso de la mezcla de entrada a la planta, la mixtura realizada en el módulo de caracterización de aceites de HYSYS arrojó las siguientes propiedades de bulto:

Propiedad	Valor
API	32.48
Azufre [% peso]	2.43
No. Cetano	57.23
Destilación [°C]	
ASTM-D86	
TIE	173.5
10	201
30	253
50	284
90	333
95	345
TFE	359

Tabla 15. Propiedades de bulto calculadas por HYSYS.

Mientras que para el caso del efluente del reactor, al tener la curva de destilación D-86 definida, se procedió a precisar las temperaturas de corte en el simulador para la generación de los pseudo-componente establecidos por la Ingeniería Básica como PETROS.

Así, partiendo de estas caracterizaciones, se procedió a evaluar los datos correspondientes teniendo como objetivo que la información contenida en el balance de materia se reprodujera exitosamente. Esto es, que se generaran y caracterizaran adecuadamente los 35 pseudo-componentes que representan la mezcla de carga a la planta y los 26 pseudo-componentes que constituyen el efluente del reactor de hidrodesulfuración. Para cumplir con ello, se provino a inferir la mayor cantidad de datos posibles de dicho documento, con lo que se logró obtener una aproximación del peso molecular promedio de la mezcla de entrada y salida del reactor mediante la ponderación de los respectivos flujos de entrada/salida. Esta manera de definir la carga y el efluente al reactor tuvo como consecuencia una mayor dificultad en la simulación, debido a la cantidad de pseudo-componentes generados.

Cabe mencionar que para cada ensayo de hidrocarburo realizado se le indicó al simulador que el contenido de azufre total fuera tomado en cuenta como DBT puro, ya que se decidió usarlo como compuesto representativo de todas las variedades de azufre presentes en el diesel. Con esto se define que el peso molecular de cada pseudo-componente tiene su respectiva aportación por parte del DBT añadido en el ensayo.

Los cálculos para la obtención de un peso molecular promedio de la mezcla de entrada y salida del reactor, se basan en una suposición poco realista, dado que a la entrada de este, los flujos de los pseudo-componentes que se obtendrán como productos (PETROS) prácticamente son despreciables, con lo que se puede obtener un peso molecular promedio de la corriente de entrada (116 A). Así mismo, para poder validar la información obtenida del simulador y lograr una adecuada caracterización de la corriente de salida del reactor (117) se tomó en cuenta que su efluente, contiene flujos prácticamente nulos de los Pseudo-componentes de carga a la planta (CTES), con lo que la validación de los pesos moleculares se efectuó de la misma manera.

Es de recalcar que este postulado ideal fue la única forma de explicar el cambio de peso molecular promedio en el reactor, por lo que su validez real puede ser sujeta a discusión. Por este motivo se procedió a echar mano del sistema de simulación **Aspen Plus Hydrotreater**, con el objetivo de darle un sentido más real a los resultados obtenidos mediante la suposición de la transformación total de la carga a procesar dentro del reactor. Los resultados de dicha aplicación se presentan más adelante, en perspectiva con los datos obtenidos mediante el simulador **HYSYS**.

Siguiendo con el procedimiento, se pudo calcular el porcentaje de error del perfil de pesos moleculares obtenidos con respecto al peso molecular promedio de las corrientes 116A y 117 reportado en el balance de materia, al definir el %error entre la corriente deseada y la calculada por el simulador como un error relativo, dado por la siguiente igualdad:

$$\%error = \frac{abs \{PM_{obtenido} - PM_{deseado}\}}{PM_{deseado}}$$

Con lo que sustituyendo los valores obtenidos para las corrientes de entrada y salida del reactor se tiene:

Corriente 116 A (Entrada):

$$\%error = \frac{abs \left\{ 40.04 \frac{Kg}{Kg_{mol}} - 39.81 \frac{Kg}{Kg_{mol}} \right\}}{39.81 \frac{Kg}{Kg_{mol}}} = 0.56\%$$

Corriente 117 (Entrada):

$$\%error = \frac{abs \left\{ 24.65 \frac{Kg}{Kg_{mol}} - 25.33 \frac{Kg}{Kg_{mol}} \right\}}{25.33 \frac{Kg}{Kg_{mol}}} = 2.69\%$$

Así se logró la siguiente distribución de pesos moleculares en las corrientes de entrada y salida del reactor (116A y 117):

CORRIENTE 116 A. ENTRADA REACTOR		
Componente	Flujo Molar (Kgmol/hr)	Peso Molecular (kg/kgmol)
<i>CTE 329</i>	11.06	125.51
<i>CTE 335</i>	16.00	138.47
<i>CTE 348</i>	9.83	142.96
<i>CTE 361</i>	8.47	147.21
<i>CTE 373</i>	8.11	151.48
<i>CTE 386</i>	8.52	156.35
<i>CTE 399</i>	10.32	161.07
<i>CTE 411</i>	15.08	165.85
<i>CTE 424</i>	31.79	170.61
<i>CTE 435</i>	38.15	175.32
<i>CTE 448</i>	31.02	180.42
<i>CTE 460</i>	27.80	185.64
<i>CTE 473</i>	26.29	190.93
<i>CTE 485</i>	26.26	196.34
<i>CTE 498</i>	28.40	201.88
<i>CTE 510</i>	36.64	207.43
<i>CTE 523</i>	62.59	212.92
<i>CTE 534</i>	48.57	218.57
<i>CTE 547</i>	38.30	224.97
<i>CTE 560</i>	52.83	230.22
<i>CTE 571</i>	59.80	236.47
<i>Hidrógeno</i>	4235.77	2.02
<i>H₂S</i>	0.00	34.08
<i>Metano</i>	45.79	16.04
<i>Etano</i>	10.73	30.07
<i>Propano</i>	4.54	44.10
<i>i-Butano</i>	2.15	58.12
<i>n-Butano</i>	0.00	58.12
<i>i-Pentano</i>	0.00	72.15
<i>n-Pentano</i>	0.00	72.15
<i>H₂O</i>	8.27	18.02
<i>DEA</i>	0.00	105.14
<i>CTE 584</i>	34.13	242.86
<i>CTE 597</i>	29.35	249.31
<i>CTE 609</i>	30.79	255.62
<i>CTE 621</i>	32.31	261.97

CORRIENTE 116 A. ENTRADA REACTOR

	CTE 634	29.07	268.57
	CTE 646	24.71	275.47
	CTE 659	22.50	282.43
	CTE 671	21.64	289.22
	CTE 683	19.43	296.08
	CTE 695	13.68	303.38
	CTE 708	10.50	311.08
	CTE 721	12.37	317.30
	CTE 729	6.72	320.00
	CTE 730	3.24	321.17
	NH ₃	0.00	17.03
	PM calculado		40.04
	PM reportado		39.81
		% error	0.56%

Tabla 16. PM calculado vs. PM reportado para la corriente de entra al R-24001.

CORRIENTE 117. SALIDA REACTOR		
Componente	Flujo Molar (Kgmol/hr)	Peso
		Molecular (kg/kgmol)
PETRO 225	12.90	106.17
PETRO 236	23.24	107.18
PETRO 258	14.30	112.97
PETRO 279	13.54	119.26
PETRO 300	14.97	127.97
PETRO 321	13.43	132.53
PETRO 342	14.36	142.03
PETRO 364	17.52	147.18
PETRO 385	20.76	157.52
PETRO 406	26.52	162.85
PETRO 427	37.25	173.73
PETRO 447	46.87	179.26
PETRO 469	52.44	191.53
PETRO 491	95.22	197.96
PETRO 509	71.49	209.52
PETRO 532	61.67	216.74
PETRO 552	77.82	229.95
PETRO 573	59.95	236.93
PETRO 594	54.27	251.24
PETRO 615	42.58	258.69

<i>PETRO 636</i>	36.42	274.00
<i>PETRO 657</i>	44.92	281.81
<i>PETRO 677</i>	16.44	297.45
<i>PETRO 699</i>	10.16	310.54
<i>PETRO 722</i>	14.83	323.24
<i>PETRO 731</i>	3.68	328.03
<i>Hidrógeno</i>	7388.06	2.02
<i>H₂S</i>	133.72	34.08
<i>Metano</i>	97.89	16.04
<i>Etano</i>	24.41	30.07
<i>Propano</i>	10.99	44.10
<i>i-Butano</i>	5.71	58.12
<i>n-Butano</i>	0.00	58.12
<i>i-Pentano</i>	0.00	72.15
<i>n-Pentano</i>	0.00	72.15
<i>H₂O</i>	16.79	18.02
<i>DEA</i>	0.00	105.14
<i>NH₃</i>	8.07	17.03
<i>PM calculado</i>		24.65
<i>PM reportado</i>		25.33
	% error	2.69%

Tabla 17. PM calculado vs. PM reportado para la corriente efluente del R-24001

Como se podrá notar, el error promedio en ambas corrientes es menor del 3%, con respecto a la información proporcionada en la ingeniería básica de la planta, por lo cual se puede asegurar una correcta caracterización de las dos corrientes para proceder así con el esquema de simulación.

Es precisamente en este punto en dónde la información arrojada por el sistema de simulación **Aspen Plus Hydrotreater** se hace necesaria, en el contexto de explicar los traslapes (“gaps”) entre las corrientes de entrada y salida del reactor, así como la determinación de los tipos de compuestos presentes en ambos casos.

4.1.4. Caracterización de la carga y efluente del reactor mediante ASPEN PLUS HYDROTREATER.

Aspen Plus Hydrotreater es un sistema de simulación para monitorear, planear y optimizar unidades de Hidrotratamiento e hidro-rompimiento. Este sistema de simulación es parte de una nueva generación de modelos de reactores de refinación, los cuales pueden predecir rendimientos y propiedades de productos para una amplia variedad de cargas y condiciones de operación. Dicha flexibilidad se debe a la amplia librería de datos analíticos detallados y a las distribuciones de componentes (fingerprints) para muchas combinaciones carga/producto que contiene este sistema.

Debido a esta flexibilidad, fue posible caracterizar la carga y el efluente del R-24001 a un nivel de detalle mayor que con el módulo de caracterización de crudo contenido en HYSYS (Oil Manager).

Para el caso de la caracterización de la carga, las siguientes propiedades de bulto, por alimentación, son usadas para la calibración del modelo:

- Gravedad API
- Destilación D2887
- Número de Bromo
- Azufre Total (%peso)
- Nitrógeno Total / Nitrógeno Básico (%peso)

Una vez declaradas estas constantes, el modelo por *default* calcula la viscosidad y el índice refractivo. Con todos estos datos el modelo automáticamente puede calcular:

- El porcentaje de carbón en anillos aromáticos (CA)
- El porcentaje de carbón en anillos nafténicos (CN)
- El porcentaje de carbón en parafinas (CP)
- El porcentaje total de parafinas (%peso)
- El porcentaje total de olefinas (%mol)
- El porcentaje total de naftenos (%peso)

Así pues, los resultados para la caracterización de la corriente 116A concerniente a la U-2400, arrojaron las siguientes propiedades de bulto:

Propiedad	Valor
API	32.66
Azufre [%peso]	2.34
No. Cetano	54.4
Destilación [°C]	
ASTM-D86	
TIE	175.8
10	202.6
30	256.1
50	283.5
90	331.3
95	345.9
TFE	360.6

Tabla 18. Propiedades de bulto calculadas mediante Aspen Plus Hydrotreater.

Como se puede apreciar en las tablas 13 y 16, las propiedades de bulto calculadas por ambos programas presentan una desviación muy pequeña entre ellas, por lo que se puede asegurar una homogeneidad en los datos de entrada para ambos casos. Esto, con la salvedad de que el modelo usado por **Aspen Plus Hydrotreater** presenta la siguiente información adicional, con respecto de los tipos de hidrocarburos presentes en la alimentación.

Tipos de hidrocarburos	%peso
CP	15.2473
CN	29.3194
CA	55.4333
Olefinas	16.7712
C1-C5	0.0
C6-430	99.9
430-690	0.1
690-950	0.0
950 Plus	0.0

Tabla 19. Distribución de Hidrocarburos presentes en la carga al reactor R-24001.

Así mismo, para el caso de la corriente producto del reactor, al correr el modelo en un modo de simulación se logra obtener una distribución de cuatro posibles cortes, los cuales son predichos en base al tipo de alimentación de entrada al reactor. A continuación se presentan las características de estos cortes/productos del reactor así como un esquema de los tipos de cortes a los que corresponderían los pseudo-componentes generados en HYSYS, incluyendo la distribución de los diferentes tipos de hidrocarburos por corte.

Fondos	Valor
API	26.71
Gravedad específica	0.8944
Tipos de HC	
CP [%peso]	14.748
CN [%peso]	34.890
CA [%peso]	50.362
Destilación, TBP [°F]	
IP	635.2
5%	674.2
10%	689.3
30%	718.2
50%	766.4
70%	801.8
90%	940.3
95%	1094.3
EP	1149.1
Índice de cetano	40.0
Watson K	11.94
Viscosidad [Cs]	4.42

Tabla 20. Propiedades de bulto para el corte de Fondos, generado por Aspen Plus Hysrotreater.

Destilado	Valor
API	30.34
Gravedad específica	0.8744
Destilación, TBP [°F]	
IP	334.4
5%	426.6
10%	442.0
30%	528.1
50%	569.7
70%	624.4
90%	708.4
95%	717.1
EP	764.6
Punto de congelamiento [°F]	-32.06
Punto de nube [°F]	1.21
Watson K	11.49

Tabla 21. Propiedades de bulto para el corte de Destilado.

Nafta pesada	Valores
API	39.62
Gravedad específica	0.8269
Azufre [ppm]	5.2071
Destilación, TBP [°F]	
IP	174.5
5%	247.3
10%	256.1
30%	281.1
50%	287.1
70%	306.1
90%	364.2
95%	387.8
EP	438.6
RON	91.07
MON	86.76

Tabla 22. Propiedades de bulto para el corte de Nafta pesada.

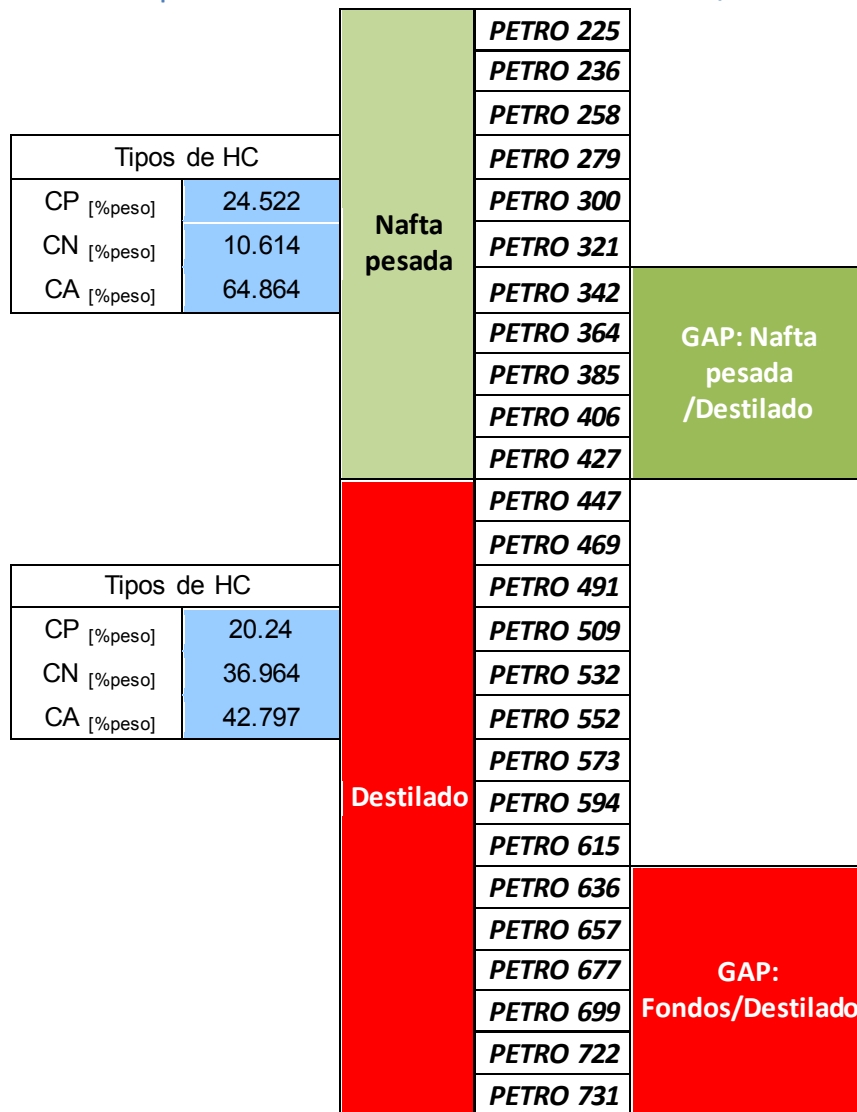


Ilustración 3. Esquema de los cortes y tipos de HC correspondientes a los pseudo-componentes PETROS / GAP's

1.1. Sección de Reacción

Como se estableció anteriormente, esta primera sección de la planta tiene como principal objetivo el hidrotreamiento de la carga mediante su introducción a los reactores de des-metalización (R-24002) y de Hidrodesulfuración (R-24001) para posteriormente enfriarse en un tren de intercambio de calor, rumbo al Separador caliente de alta presión (D-24002) y de ahí dar origen a las demás secciones de la planta.

Estos dos reactores encarnan los equipos más representativos de esta sección de la planta, por lo que su modelamiento requiere de una mayor profundización en su funcionamiento. Es por ello que se simplificó lo más posible el esquema de reacción al excluir por completo las reacciones de hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación e hidrodesmetalización, debido a la poca disponibilidad de información técnica referente al funcionamiento real de la U-24000. Con esta simplificación se eliminó del esquema de simulación el reactor des-metalizador (R-24002⁵) que operará en la planta real. Por esta razón, las únicas reacciones que se han considerado para el modelamiento del R-24001 han sido las de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrocraqueo.

Esta decisión también se apoyó en diversas dificultades técnicas, referentes a cada tipo de reacción:

- Para el caso de las reacciones de HDM; no se cuenta con información detallada de la cantidad de metales presentes en la carga al reactor. Además, la inclusión de compuestos sólidos en la simulación representa una mayor dificultad ya que en la literatura se reportan muy pocos estudios cinéticos realizados con aceites de origen nacional que sirvan para el desarrollo de una simulación.
- En el caso de las reacciones de HDN; el principal problema se presenta con la cantidad de reacciones en el esquema, ya que sería

⁵ Cabe mencionar que el único aspecto considerado sobre este reactor fue el efecto que representa en la temperatura de entrada al R-24001. Esto es un incremento de 30-40°C sobre la corriente de proceso.

muy elevado, con lo que el simulador necesitaría un mayor tiempo de cálculo.

- Finalmente, como ya se mencionó, las reacciones de HDO han sido poco estudiadas en cortes de diesel debido a las bajas concentraciones de oxígeno en los aceites pesados. Adicionalmente, también hay muy pocos trabajos que den una cinética simple para este tipo de reacciones.

1.1.1.Consideraciones para establecer el modelo del reactor R-24001.

Dado que cada unidad de HDT posee una diferente calidad en la carga que se alimenta, cada proceso se vuelve único debido a las reacciones que ocurrirán en su respectivo reactor; en este aspecto el diseño de cada reactor es optimizado de acuerdo con la naturaleza y el intervalo de ebullición de la alimentación a hidrotratar, por lo que las condiciones de reacción y el tipo de reactor (así como sus configuración) se vuelven las características más importantes a considerar. La severidad de las condiciones de reacción dependen del tipo de carga y de la calidad deseada en el producto final, por lo que en general se tiene la siguiente regla empírica: ***“A mayor punto de ebullición en la alimentación, mayor severidad en la reacción”***.

A este respecto se sabe que debido a las reacciones exotérmicas que se llevan a cabo en el R-24001, este guarda un arreglo en el que se introduce Hidrógeno gaseoso de enfriamiento después de cada lecho catalítico con el fin de controlar la temperatura de reacción; dicha configuración se muestra a detalle en la ilustración 3.

Con base en el diagrama anterior, se puede notar que el R-24001 es un reactor de lecho fijo (FBR), cuyo tipo es el más usado comercialmente en las operaciones de HDT.

La configuración de este tipo de reactores en su operación limita su uso para la HDS de corrientes ligeras. Por ejemplo, en el caso de la hidrodesulfuración de naftas, la reacción se lleva a cabo en 2 fases: gas-sólido, debido a que a las condiciones de reacción la nafta se encuentra totalmente vaporizada. Contrariamente, para cargas más pesadas se hacen presentes tres fases: hidrógeno, una mezcla líquido-gas de la alimentación parcialmente vaporizada y el catalizador sólido. Este último sistema de tres fases es característico de los reactores de lecho escurrido (TBR), el cual es un reactor donde las fases líquida y gaseosa tienen un flujo a co-corriente hacia abajo del reactor a través de un lecho fijo de partículas de catalizador mientras las reacciones tienen lugar. El gas es la fase continua, mientras el líquido la fase dispersa.

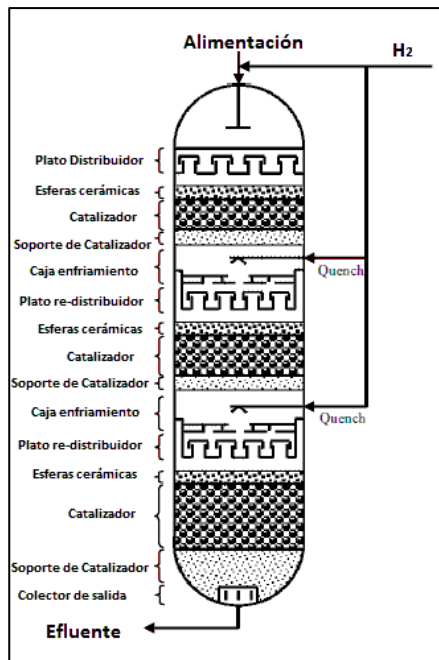


Ilustración 4. Configuración típica de un reactor HDS.

Con esta explicación resulta obvio que el R-24001 en realidad es un reactor TBR, pero debido a la complejidad que involucra el modelamiento severo de este tipo de reactores de tres fases, se hizo necesario optar por modelar el reactor R-24001 como un reactor de flujo pistón considerando las siguientes simplificaciones para el modelo:

1. Flujo pistón a lo largo del reactor.

2. Representación pseudo-homogénea, en donde sólo intervienen las fases líquida y gaseosa.
3. Operación del reactor en estado estacionario.
4. Consideración de un modelo uni-dimensional, en donde no existan gradientes de concentración ni de temperatura en dirección radial (condición isotrópica), sólo en dirección axial.
5. Operación adiabática del reactor.

Para obtener la solución del reactor PFR (perfiles de composición, temperatura, etc.) el reactor tratado con base en un diferencial de volumen. Con cada sub-volumen, la rapidez de reacción es considerada espacialmente uniforme. Por lo que el balance de materia en cada sub-volumen j está dado por:

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN}{dt}$$

Dónde:

t : Tiempo.

F_{j0} : Flujo en la entrada del elemento de volumen dV .

F_j : Flujo en la salida del elemento de volumen dV .

N : Cambio molar

r_j : Expresión de rapidez de desaparición por especie

V : Volumen del reactor.

Ahora, considerando el estado estacionario del reactor, el balance por sub-volumen queda de la siguiente forma:

$$F_j = F_{j0} + r_j V$$

Mediante esta igualdad, el balance diferencial de materia a lo largo del reactor se puede enunciar como⁶:

$$\frac{dC_i}{dL} = \frac{\pi\phi^2\rho_{cat}r_i}{4F_0}$$

Dónde:

L : Longitud del reactor.

F_0 : Suma de todos los flujos volumétricos por componente.

C_i : Cambio en la concentración por especie.

r_i : Rapidez de desaparición por especie.

ϕ : Diámetro interno del reactor.

Mientras que la expresión usada por el simulador para determinar la temperatura del fluido en cada sub-volumen es la siguiente:

$$Q = m\rho C_p(T_j - T_{j+1})$$

Con lo que el balance diferencial de energía a lo largo del reactor se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\pi\phi^2(T_f - T_i) - \sum_{i=1}^n H_i r_i}{4 \sum_{i=1}^n F_i C_{p_i}}$$

Dónde:

L : Longitud del reactor.

F_i : Suma de todos los flujos volumétricos por componente.

C_{p_i} : Calor específico molar.

r_i : Expresión de rapidez de desaparición por especie.

⁶ Nótese que el término $\frac{\pi\phi^2}{4}$ surge de la geometría del reactor, en este caso tubular.

H_i : Entalpía de reacción por componente

T : Temperatura

Existen diversas formas de resolver estas ecuaciones de balance que normalmente representan un sistema de ecuaciones diferenciales acoplado. La tabla 12 resume los principales métodos numéricos empleados en la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias con condiciones iniciales y presenta sus principales características:

Nombre de los métodos	Fórmula relevante	Error		Otras características
		Local	Global	
Ecuaciones no rígidas				
Métodos de Euler				
Hacia adelante	Diferencias hacia adelante	$0(h^2)$	$0(h)$	AI, CF
Modificado	Regla del trapecio	$0(h^3)$	$0(h^2)$	AI,CF,NL
Hacia atrás	Diferencias hacia atrás	$0(h^2)$	$0(h)$	AI,CF,NL
Runge-Kutta				
2° orden	Regla del trapecio	$0(h^3)$	$0(h^2)$	AI, CF
3° orden	Regla de 1/3 de Simpson	$0(h^4)$	$0(h^3)$	AI, CF
4° orden	Regla de 1/3 o 3/8 de Simpson	$0(h^5)$	$0(h^4)$	AI, CF
Predictor-corrector				
2° orden	Runge-Kutta 2° orden			AI, CF
3° orden	Newton hacia atrás	$0(h^4)$	$0(h^3)$	NA, CD
4° orden	Newton hacia atrás	$0(h^5)$	$0(h^4)$	NA, CD
Ecuaciones rígidas				

Métodos implícitos	Diferencias hacia atrás; método Gear	A/NA
Transformación exponencial	Transformación exponencial	AI

Tabla 23. Resumen de métodos numéricos para resolver EDO's

Afortunadamente la subrutina de cálculo para este tipo de reactores se encuentra integrada al simulador HYSYS. En el algoritmo de solución, el simulador va “integrando” a lo largo del reactor, al dividir en 20 sub-volúmenes (por defecto), como una serie de reactores CSTR.

Así que, en consecuencia a las consideraciones tomadas en el modelo del R-24001 se optó por simular los tres lechos catalíticos que en realidad posee el reactor original, por tres reactores PFR con las características propias de cada uno de los lechos que conforman el real. De esta forma, también la caída de presión se supuso lineal a lo largo de los tres lechos, con lo que cada reactor PFR usado para la simulación tiene las siguientes características:

1° Lecho	Longitud [m]	3.986
	Diámetro [m]	4.5720
	Fracción de vacío	0.5
	$\Delta P_{\text{Permisible}}$ [Kg / cm ²]	1.61

2° Lecho	Longitud [m]	5.228
	Diámetro [m]	4.5720
	Fracción de vacío	0.5
	$\Delta P_{\text{Permisible}}$ [Kg / cm ²]	2.112

3° Lecho	Longitud [m]	5.719
	Diámetro [m]	4.5720
	Fracción de vacío	0.5

Adicionalmente a estas condiciones, el algoritmo de cálculo para un reactor PFR en HYSYS exige algunas características del catalizador, las cuales se presentan en la tabla 13, mientras que en la tabla 14 se exhiben las condiciones de operación bajo las que opera el esquema de simulación del R-24001 planteado en esta tesis.

Propiedad	Valor
Diámetro de partícula [m]	0.0013
Densidad sólida [Kg/m ³]	1010
Fracción hueca de empacado de lecho	0.5

Tabla 24. Propiedades del catalizador.

Condición de Operación	Valor
LHSV [hr ⁻¹]	0.71
Relación H ₂ /HC [ft ³ std de H ₂ / Bbl]	3000
ppH ₂ [Kg/ cm ²]	66.8

Tabla 25. Condiciones de operación del R-24001⁷

Finalmente, la definición de reproducibilidad del esquema generado para el reactor R-24001 con el balance de materia se basó en la información proporcionada de la corriente 117 (efluente del reactor); cuyos valores se presentan en los anexos de este trabajo al estar definida como una corriente de corte.

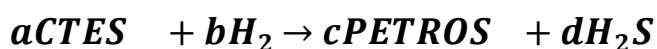
⁷ Antes de entrar a los 3 lechos catalíticos propuestos.

1.1.2.Consideraciones para la obtención de un esquema de reacción.

Elementalmente, la primera complicación fue la falta de un esquema de reacción que asegurara la reproducibilidad planteada en los objetivos de este trabajo, así que se procedió a plantear un esquema a través del cual se pudiera construir una explicación razonable del proceso para después evaluar los resultados y de esta forma irlo adecuando a las circunstancias presentadas. Con este planteamiento inicial, se tomó en cuenta que el esquema iría cambiando conforme el simulador fuera arrojando resultados y estos fueran analizados.

Tradicionalmente, en la simulación de esquemas de reacción de HDS se procede a adicionar compuestos sulfurados modelo a la lista de componentes del simulador, para después mezclarlos con el corte de hidrocarburo y posteriormente establecer las ecuaciones de reacción por separado en el reactor. Por ello, salta a la vista el hecho de que el Balance de materia de la planta jamás mencione que a la entrada del R-24001 exista algún componente sulfurado.

Con lo anterior, se da a notar que para generar el esquema de reacción usado en la elaboración del balance de materia se empleó un esquema de reacción no convencional. Adicionalmente, también es de notarse que únicamente a la salida del reactor se señale el flujo de H₂S generado por efecto de las reacciones llevadas a cabo en su interior, por lo cual se logra inferir que para lograr articular un esquema de simulación representativo del reactor R-24001 es necesario plantear las ecuaciones de reacción de la siguiente forma:



Con este trazado se sugiere que cada uno de los pseudo-componentes generados como carga al reactor tienen un comportamiento dual en las reacciones que ocurren en él: Hidrodesulfuración e Hidrogenación.

Así, también, este comportamiento dual de los pseudo-componentes logra ofrecer una explicación razonable y satisfactoria al cambio en el peso molecular promedio a través del R-24001 ya que, además de la hidrodesulfuración, se

estaría planteando la existencia de una hidrogenación de la corriente de hidrocarburo.

Esta deducción, con respecto del modelamiento del esquema de reacción, surgió gracias a las corridas que se efectuaron con tres diferentes compuestos modelo como componentes de azufre representativos del corte de diesel. Los compuestos seleccionados para este fin fueron Benzotiofeno, Dibenzotiofeno y 4,6-DMDBT⁸.

Los resultados de estas corridas se muestran en la tabla 15, a partir de los cuales se pudo sustentar el surgimiento del nuevo esquema de reacción debido a las siguientes evidencias encontradas:

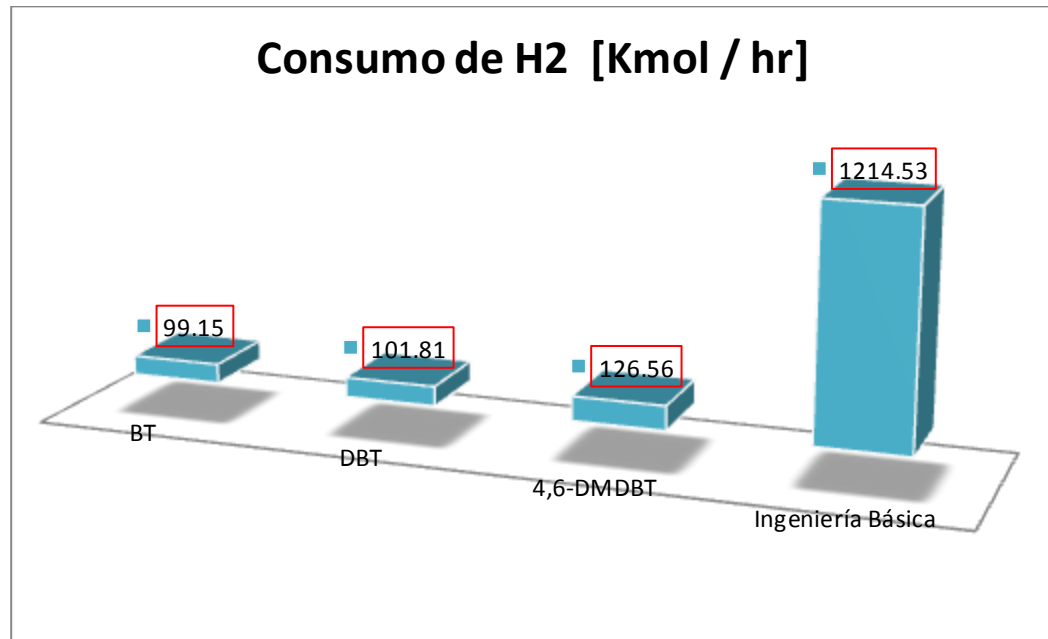
Compuesto Modelo	ppm entrada	ΔT (1°lecho)	ΔT (2°lecho)	ΔT (3°lecho)	ppm salida	H ₂ S generado [K _{mol} /hr]
BT	24'300	5.28	-0.03	0	1	33.95
DBT	24'300	6.9	1.5	0	16.77	25.32
4,6-DMDBT	24'300	8.4	-0.036	0	29.11	21.559

Tabla 26. Resultados de las corridas realizadas con BT, DBT y 4,6-DMDBT

1. Un esquema de reacción tradicional en el que el porcentaje total de azufre de la corriente de entrada al reactor estuviese representada por un compuesto modelo, no lograría generar el cambio de temperatura requerido a lo largo del reactor debido a que las entalpías de reacción no poseen la magnitud suficiente para este cambio.
2. Al modelar las reacciones de esta forma “tradicional” el flujo de H₂S generado a la salida del R-24001 se encuentra muy por debajo del flujo “objetivo” señalado en el balance de materia.

⁸ En la sección de anexos se presentan los parámetros, ecuaciones y mecanismos de cinética usados.

3. Al usar los citados compuestos modelo, el balance de hidrógeno a lo largo del reactor no arroja resultados satisfactorios debido a que el consumo de este es sumamente bajo, con respecto a lo señalado en el balance de materia.



Gráfica 1. Comparativa de consumo de H₂ en compuestos modelo sulfurados v.s consumo real.

Así pues, partiendo de la premisa de que existen 35 pseudo-componentes que funcionan como reactivos mientras sólo 26 pseudo-componentes representan el corte de hidrocarburo a la salida del reactor, se trazó un esquema en el cual existieran reacciones que llevaran al mismo producto mediante dos o más reactivos. Cabe mencionar que para simplificar dicho esquema todas las reacciones se plantearon en paralelo, con lo que se pretende reducir el tiempo de compilamiento y cálculo por parte del simulador.

Este esquema primigenio resultó meramente explicativo debido a que no se incluyó el hidrógeno, que forzosamente actúa en las reacciones.

Tabla 27. Esquema primigenio de reacción.

# Rxn	Reactivo	Peso molecular (Kg / Kg _{mol})		Producto	Peso molecular (Kg / Kg _{mol})
1	CTE 329	125.51	→	PETRO 225	106.17
2	CTE 335	138.47	→	PETRO 236	107.18
3	CTE 348	142.96	→	PETRO 258	112.97
4	CTE 361	147.21	→	PETRO 279	119.26
5	CTE 373	151.48			
6	CTE 386	156.35	→	PETRO 300	127.97
7	CTE 399	161.07	→	PETRO 321	132.53
8	CTE 411	165.85			
9	CTE 424	170.61	→	PETRO 342	142.03
10	CTE 435	175.32		PETRO 364	147.18
11	CTE 448	180.42	→	PETRO 385	157.52
12	CTE 460	185.64	→	PETRO 406	162.85
13	CTE 473	190.93	→	PETRO 427	173.73
14	CTE 485	196.34	→	PETRO 447	179.26
15	CTE 498	201.88	→	PETRO 469	191.53
16	CTE 510	207.43			
17	CTE 523	212.92	→	PETRO 491	197.96
18	CTE 534	218.57			
19	CTE 547	224.97			
20	CTE 560	230.22	→	PETRO 509	209.52
21	CTE 571	236.47			
22	CTE 584	242.86			
23	CTE 597	249.31	→	PETRO 532	216.74
24	CTE 609	255.62	→	PETRO 552	229.95
25	CTE 621	261.97	→	PETRO 573	236.93
26	CTE 634	268.57	→	PETRO 594	251.24
27	CTE 646	275.47	→	PETRO 615	258.69
28	CTE 659	282.43	→	PETRO 636	274.00

29	CTE 671	289.22	→	PETRO 657	281.81
30	CTE 683	296.08	→		
31	CTE 695	303.38	→	PETRO 677	297.45
32	CTE 708	311.08	→	PETRO 699	310.54
33	CTE 721	317.30	→	PETRO 722	323.24
34	CTE 729	320.00	→		
35	CTE 730	321.17	→	PETRO 731	328.03

Al tener un esquema de reacción propuesto, el siguiente paso correspondió a la evaluación de cinéticas de reacción que apoyaran el adecuado modelamiento del R-24001. Esto tomando como condición, que el consumo de los pseudo-componentes de entrada al reactor debía de ser completo, por lo que surgía una gran dificultad con respecto de los parámetros cinéticos ya que como se mencionó, la rapidez de reacción en un reactor PFR varía con respecto a la longitud, dada su dependencia con la concentración, la cual cambia a lo largo del reactor.

El principal problema para la evaluación de cinéticas corresponde a la definición de las reacciones planteadas en este trabajo, ya que ningún estudio define sus reacciones de esta forma. Aun así, tratando de lograr la reproducción de los resultados del balance de materia se evaluaron tanto cinéticas de HDS como de hidrogenación y de hidrorompimiento, entre las que se encuentran las de los siguientes estudios:

- **4-Lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involving hydrogen consumption**, Sadighi S, Ahmad A. *Korean J. Chem. Eng. Eng.*, 27(4), 1099-1108 (2010).
- **Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and counter-currently operated fixed bed reactors**. Cheng Z, Fang X, Zeng R. *Chemical Engineering Science.*, 59, 5465-5472 (2004).

- **Trickle Bed Reactor Model for Desulfurization and De-aromatization of diesel.** Chowdry R. *AIChE Journal.*, 48 (1), 126-135 (2002).
- **Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over comercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalyst: Activity and reaction scheme.** Lecrenay E, Kinya S. *Catalysis Today* 39, 13-20 (1997).
- **Hydrotreating of straight run gas oil-leght cycle oil blends.** Ancheyta J, Aguirar-Rodriguez E. *Applied Catalysis A: General* 180, 195-205 (1999)

Tras la evaluación de cada una de las cinéticas mencionadas, ninguna logró funcionar para fines del armado del esquema de reacción. Por esta razón se optó por establecer una cinética de orden cero y así sortear el inconveniente, ya que bajo esta proposición el cambio en la concentración no afectará la cinética y sólo importará la rapidez con que desaparezcan los reactivos, siempre y cuando esta velocidad de cambio sea lo suficientemente grande como para que a la salida del reactor el avance de todas las reacciones sea del 100%.

Apoyando esta idea, se decidió usar una cinética de orden cero planteada por los investigadores Krishna y Saxena (Krishna, 1988), en la cual emplearon siete agrupamientos correspondientes a diferentes cortes de hidrocarburos:

- Compuestos sulfurados.
- Aromáticos Ligeros
- Aromáticos pesados
- Naftenos ligeros
- Naftenos pesados
- Parafinas.

Estableciendo los parámetros cinéticos con base en la forma de la ecuación de Arrhenius:

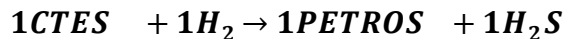
$$K = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

En el citado trabajo (Krishna, 1988) se reportan los siguientes parámetros, al usar un catalizador de NiMo/Al₂O₃ a diferentes corridas de temperatura y a condiciones de presión parcial de H₂ muy similares a las empleadas en la U-24000 para tratar un corte de gasóleo pesado:

Parámetro cinético	Temperatura (°C)			Energía de Activación , E _A (Kcal/mol)
	380	400	420	
Residuo de vacío				
<i>K</i> ₁	0.042	0.147	0.362	48.5
<i>K</i> ₂	0.008	0.022	0.057	44.2
<i>K</i> ₃	0.008	0.020	0.043	38
<i>K</i> ₄	0.041	0.098	0.137	27.3
Gasóleo de vacío				
<i>K</i> ₅	0.018	0.057	0.104	39.5
<i>K</i> ₆	0	0.007	0.016	37.1

De esta forma, se decidió usar la cinética que implica la constante *K*₄, debido a que al evaluarla en el esquema de reacción planteado arrojó un consumo de reactivos del 100% a través de los tres lechos que componen el R-24001, pese a que en el trabajo de Krishna y col. representa la rapidez de conversión del agrupamiento de compuestos aromáticos pesados a parafinas ligeras (Ancheyta, 2005).

Empero, esta simplificación con la cinética de reacción dejó ver otro problema en el modelo propuesto, ya que al probar con numerosos esquemas de reacción ninguno logró arrojar como resultado los flujos “objetivo” establecidos por el balance de materia. Por lo que se determinó que la causa de esta nueva problemática, correspondía al planteamiento de las reacciones de forma uni-molecular:



En estos primeros intentos de lograr un esquema representativo se asumía que un mol de hidrocarburo reactivo reaccionaría estequiométricamente con un mol de hidrógeno para producir a su vez un mol de hidrocarburo producto y otro más de sulfuro de hidrógeno. Esto derivado de asumir que todos los pseudo-componentes CTES contienen azufre en su estructura.

Cómo ya se indicó, esta hipótesis no resultó congruente con los resultados observados, ya que los flujos de H₂, H₂S y de PETROS al final del reactor no fueron los esperados. Por esta problemática, se consideró desarrollar una metodología que ayudara a que el esquema de reacción arrojara los resultados deseados.

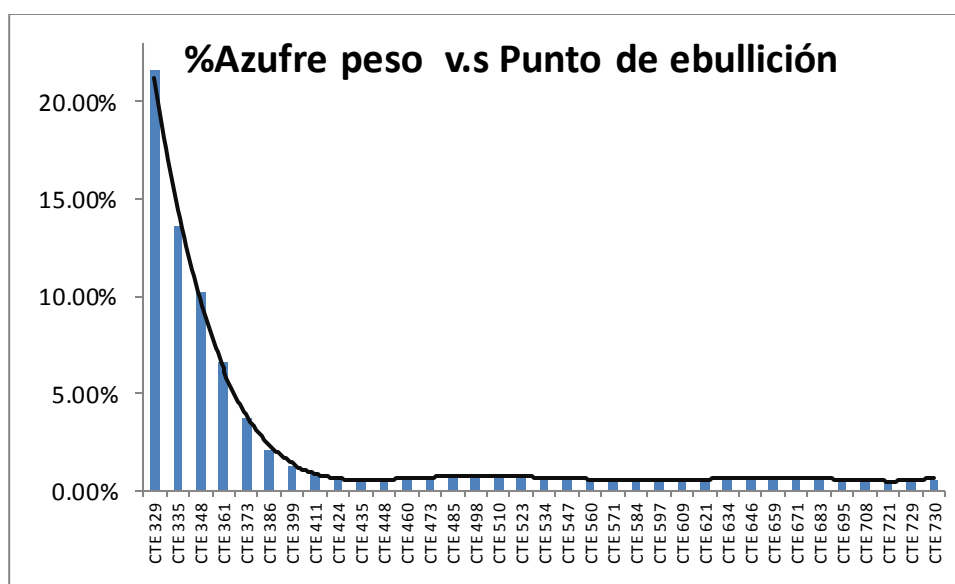
Para este fin, se recurrió nuevamente a la información del balance de materia, del cual se puede inferir que la planta tiene un consumo de 1.5 K_{mol}/hr de H₂ por cada K_{mol}/hr de HC procesado. Por lo que se planteó que la relación estequiométrica del consumo de H₂ y de HC en cada reacción podría ser el mismo, con lo que se procedió a fijar el coeficiente estequiométrico $b=1.5$.

Mediante este postulado y la determinación de los grados de libertad en las ecuaciones de reacción, se pudieron acotar aún más las variables involucradas en el esquema de reacción. De esta manera, recordando que los coeficientes de cada ecuación son 4 variables (a, b, c y d) dependientes entre sí mediante una sola ecuación, se tienen 3 *grados de libertad*, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$GL = v - e$$

Estos tres grados de libertad se pueden reducir mediante las simplificaciones antes mencionadas, tras lo cual se puede tomar en cuenta que para todas las ecuaciones $a=1$ y $b=1.5$. Con lo que se pudo establecer una conexión directa entre los coeficientes c y d mediante la iteración de los valores de c otorgándoles valores a los coeficientes d .

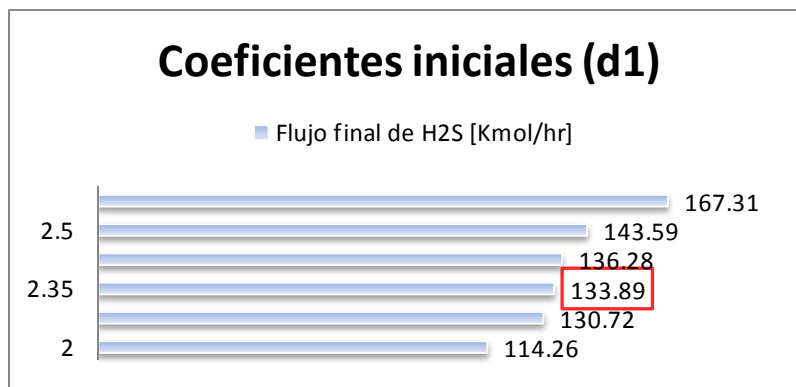
Los valores otorgados a todos los coeficientes d a su vez se lograron acotar debido a la distribución de azufre en los pseudo-componentes CTES, ya que como se puede apreciar en la figura siguiente, la distribución corresponde a una exponencial decreciente, con lo que se logra establecer que los primeros compuestos generaran una mayor cantidad de H_2S debido a su contenido de azufre, por lo que necesariamente los coeficientes d deberían ir disminuyendo en magnitud con respecto del punto de ebullición del reactante.



Gráfica 2. Distribución de Azufre en carga al reactor R-24001.

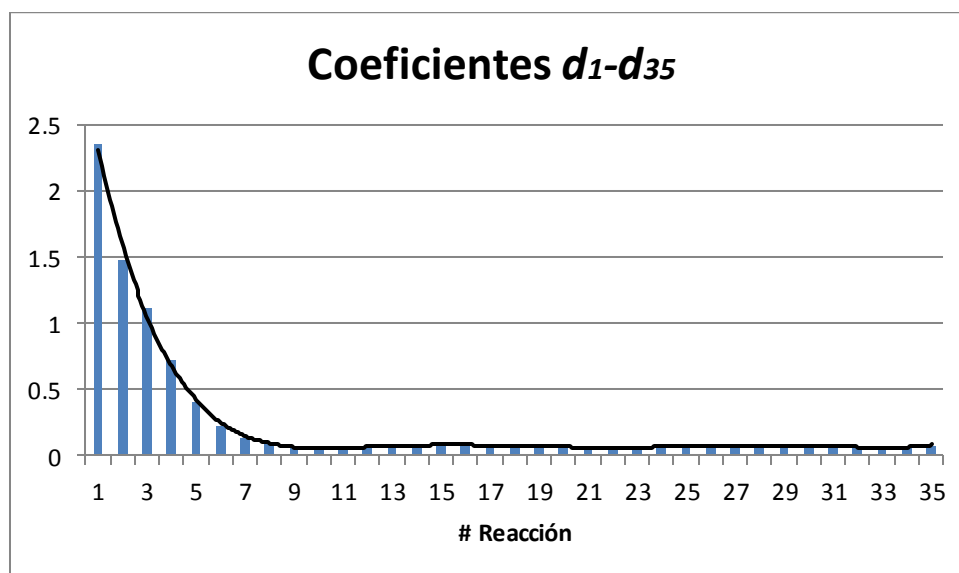
Con base en que esta distribución de azufre determinará la razón a la cual cada pseudo-componente generará H_2S , se estableció un método para encontrar los coeficientes d . Esto mediante la suposición de que al fijar el coeficiente para la primera reacción (d_1), los demás coeficientes se deberán “amortiguar” con la misma tasa que lo hace la distribución de azufre.

Así, se procedió a realizar una serie de corridas buscando que el conjunto de coeficientes d arrojasen como resultado global los 133.71 kg_{mol}/hr como flujo “objetivo” de H_2S . A continuación se presentan dichos resultados.



Gráfica 3. Resultados de la iteración de los coeficientes d .

Como se puede observar en el anterior gráfico, el flujo de H₂S que más se aproximó al “flujo objetivo” fue hallado al fijar como coeficiente inicial $d_1=2.35$, con lo cual se desprende la siguiente distribución de coeficientes pertenecientes al ácido sulfhídrico en las 35 reacciones planteadas para el esquema de reacción.



Gráfica 4. Distribución de coeficientes correspondientes al H₂S de las reacciones efectuadas en el R-24001.

De tal forma que al obtener el conjunto de coeficientes correspondientes al H₂S generado por reacción y tener la condición de que los coeficientes $a=1$ y $b=1.5$ se dejó como valor dependiente el flujo de todos los pseudo-componentes PETROS. Tras lo cual se obtuvieron los resultados mostrados en las siguientes dos tablas, en la tabla 16 se pueden observar los valores a los que llegó la temperatura en cada uno de los lechos del R-24001.

			ΔT
1° Lecho	T entrada [°C]	289.9	0.3
	T salida [°C]	290.2	
2° Lecho	T entrada [°C]	277.9	1.1
	T salida [°C]	279	
3° Lecho	T entrada [°C]	275.1	0.3
	T salida [°C]	275.4	

Tabla 28. Temperaturas reportadas tras la evaluación de los coeficientes *d*.

Adicionalmente, en la tabla de abajo se muestran los flujos de pseudo-componentes PETROS y de H₂ a la salida del R-24001 después de efectuar este experimento.

Tabla 29. Porcentajes de error de los flujos molares obtenidos.

Componente	Flujo Molar [K _{mol} /hr]	Flujo Molar objetivo [K _{mol} /hr]	% error
PETRO 225	11.23	12.90	12.94%
PETRO 236	22.17	23.24	4.61%
PETRO 258	35.60	14.30	149.05%
PETRO 279	27.90	13.54	106.00%
PETRO 300	32.79	14.97	119.06%
PETRO 321	43.66	13.43	225.17%
PETRO 342	44.24	14.36	208.05%
PETRO 364	43.32	17.52	147.17%
PETRO 385	93.00	20.76	347.90%
PETRO 406	100.52	26.52	279.04%
PETRO 427	90.03	37.25	141.69%
PETRO 447	147.06	46.87	213.73%
PETRO 469	100.65	52.44	91.92%
PETRO 491	135.01	95.22	41.79%
PETRO 509	24.68	71.49	65.48%
PETRO 532	23.22	61.67	62.35%
PETRO 552	76.09	77.82	2.23%
PETRO 573	22.96	59.95	61.70%
PETRO 594	9.96	54.27	81.66%

PETRO 615	6.36	42.58	85.07%
PETRO 636	4.71	36.42	87.07%
PETRO 657	4.05	44.92	90.99%
PETRO 677	3.58	16.44	78.23%
PETRO 699	3.42	10.16	66.32%
PETRO 722	4.51	14.83	69.56%
PETRO 731	1.63	3.68	55.61%
Hidrógeno	7273.11	7388.06	1.56%
H₂S	133.89	133.72	0.13%
			103.43%

En la mencionada tabla, se puede observar que con las anteriores suposiciones el único objetivo que se logró cumplir, fue el flujo de salida de H₂S mientras que el balance de hidrógeno, los flujos de los compuestos PETROS y la temperatura a la salida del R-24001 no se lograron obtener. Por lo que se planteó la posibilidad de que el esquema de reacción tuviera reacciones que consumieran y generaran hidrógeno, ya que sería la única forma en la que se podría explicar la problemática de los flujos, así como la temperatura alcanzada en cada lecho.

Con esta nueva hipótesis, respecto a la forma en que ocurren las reacciones, se tuvo que invertir totalmente el esquema original propuesto de tal forma que existiera una mezcla de las siguientes reacciones:

- Reacciones de hidrogenación.- En donde el peso molecular del pseudo-componente producto es mayor al del reactivo.
- Reacciones de hidrocraqueo.- En las cuales el peso molecular del pseudo-componente producto es menos al del reactivo.

Así que con esto se proyecta que el balance de hidrógeno sea el resultado global de reacciones competitivas que consumen y generan hidrógeno, por lo que se hace necesario que para obtener el flujo de hidrógeno “objetivo” a la salida del reactor se tenga un equilibrio favorable para que las reacciones ocurran.

Con estas observaciones se plantearon diferentes esquemas de reacción en los cuales los coeficientes estequiométricos estuvieran dados por las siguientes condiciones:

- Los coeficientes a fueron establecidos de una forma uni-molecular con respecto a los reactivos. Esto es $a_1-a_{35}=1$.
- La distribución encontrada de coeficientes d se mantuvo.
- Los coeficientes b y c se determinaron mediante la dependencia entre sí, gracias a los grados de libertad del sistema de reacción. Por lo que al buscar los flujos “objetivo” de los pseudo-componentes PETROS se iteraron los coeficientes c , con lo que forzosamente los coeficientes b se instituyeron dependientes de los anteriores.

Con este método se iteraron los coeficientes estequiométricos de cada uno de los 25 pseudo-componentes PETROS que engloban el efluente del reactor, utilizando para este fin diferentes esquemas en los que se buscó satisfacer tanto el balance de hidrógeno como los flujos “objetivo” de cada uno de los pseudo-componentes antes mencionados, resultando más satisfactorio el que a continuación se muestra:

Tabla 30. Esquema de reacción usado para la simulación del R-24001.

# Rxn	Reactivo	Producto
1	CTE 329	→ PETRO 731
2	CTE 335	→ PETRO 722
3	CTE 348	→ PETRO 699
4	CTE 361	→ PETRO 677
5	CTE 373	→ PETRO 657
6	CTE 386	→ PETRO 636
7	CTE 399	→ PETRO 615
8	CTE 411	→ PETRO 594
9	CTE 424	→ PETRO 573
10	CTE 435	→ PETRO 552
11	CTE 448	
12	CTE 460	→ PETRO 532
13	CTE 473	→ PETRO 509
14	CTE 485	
15	CTE 498	→ PETRO 491
16	CTE 510	
17	CTE 523	→ PETRO 469*
18	CTE 534	

19	CTE 547		
20	CTE 560	→	PETRO 447
21	CTE 571	→	PETRO 427
22	CTE 584		
23	CTE 597	→	PETRO 406
24	CTE 609		
25	CTE 621	→	PETRO 385
26	CTE 634	→	PETRO 364
27	CTE 646	→	PETRO 342
28	CTE 659	→	PETRO 321
29	CTE 671		
30	CTE 683	→	PETRO 300
31	CTE 695		
32	CTE 708	→	PETRO 279
34	CTE 729	→	PETRO 236
35	CTE 730	→	PETRO 225

Con el anterior esquema se logró la mayor aproximación a los valores “objetivo” de los flujos molares de los pseudo-componentes PETROS y de hidrógeno, así como el menor error en cuanto a la temperatura de salida del reactor. Estos datos se presentan a profundidad en la sección de análisis de resultados.

Una vez obtenido el esquema de reacción que diera el menor error con respecto al balance de materia, se procedió con la simulación de la sección de reacción, cuyos resultados por equipo se muestran en los anexos de este trabajo.

1.2. Sección de Fraccionamiento.

La principal tarea de esta sección es la de separar el corte correspondiente de diesel producto mediante un sistema de tanques separadores y la Torre Estabilizadora (T-24002), la cual está diseñada para obtener un corte de nafta sin estabilizar como sub-producto de las reacciones ocurridas en el R-24001.

Por esto mismo, el equipo más representativo de esta sección es la T-2002 por lo cual se profundizará un poco más en la forma en la que se generó su respectivo esquema de simulación.

1.2.1.Consideraciones para la solución de la Torre Estabilizador (T-24002).

Es bien sabido que las torres de destilación se basan en el equilibrio L-V, considerando que en la fase gaseosa existe una alta concentración de componentes ligeros y en la fase líquida de pesados. El objetivo primordial de estas unidades es la separación de una mezcla compleja, mediante etapas múltiples de contacto entre ambas fases para así obtener algún compuesto de la mezcla (o una fracción de esta) con cierto grado de pureza.

La solución de un problema de separación con múltiples etapas requiere de balances de materia, balances de energía y condiciones adecuadas en cada etapa del proceso. Dichas ecuaciones son a menudo básicas, pero en una operación a contracorriente todas las etapas de una columna se interconectan, originando un sistema de ecuaciones simultáneas no lineales.

Para este tipo de equipo de separación L-V, cada etapa puede ser descrita como se observa en el diagrama 3 (Seader & Henley, 2006).

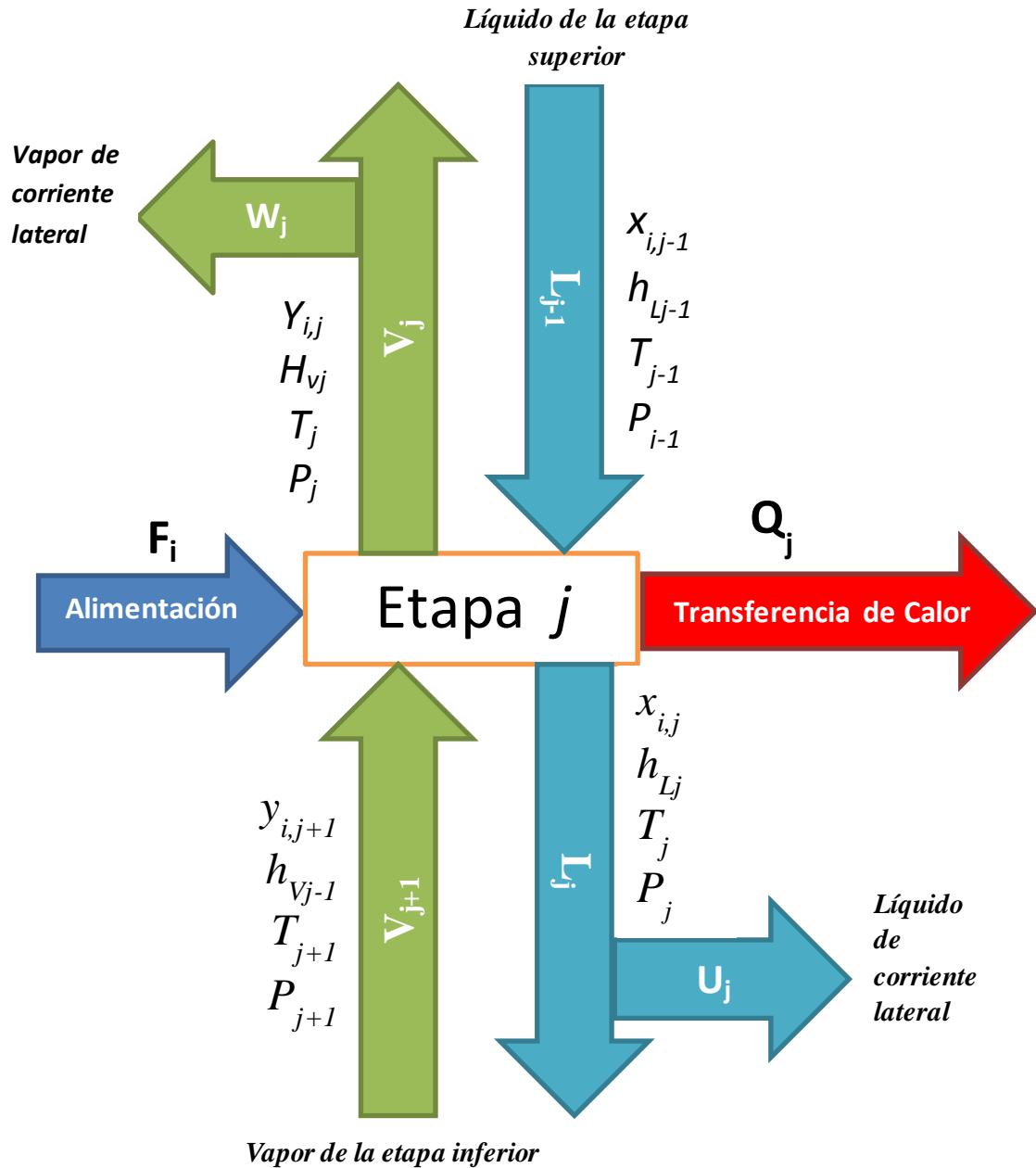


Diagrama 3.-Modelo de una etapa de equilibrio en un equipo separador líquido-vapor

El modelo de cada etapa de equilibrio j puede realizarse mediante un conjunto de ecuaciones, las cuales relacionan las variables que determinan el comportamiento del equipo. Estas ecuaciones son conocidas como MESH:

Ecuación M: Balance de materia para cada componente:

$$M = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0$$

Ecuación E: Ecuación de equilibrio de fases para cada componente:

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0$$

Ecuación S: Sumatorias en cada corriente de fracciones mol de los componentes:

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0$$

Ecuaciones H: Balances de energía en cada plato (Entalpía):

$$H_j = L_j h_{Lj-1} + V_{j+1} h_{Vj+1} + F_j h_{Fi} - (L_j + U_j) h_{Lj} - (V_j + W_j) h_{Vj} - Q_j = 0$$

Dónde:

M: Balance de materia

L: Flujo de líquido

V: Flujo de vapor

F: Flujo de alimentación

U: Salida lateral de líquido

W: Salida lateral de vapor

x: Fracción mol líquida

y: Fracción mol vapor

z: Composición de la alimentación

E: Relación de equilibrio

K: constante de equilibrio

S: relación de suma

H: Balance de energía

h: Entalpía

Q: Carga térmica

i: componente i-ésimo de la mezcla

j: Número de etapa

Así, para un arreglo a contracorriente con N etapas, hay $N(2C+3)$ ecuaciones MESH que deben resolverse.

Para la solución de estas ecuaciones deben tenerse ecuaciones M modificadas, las cuales se obtienen a partir de tomar T_j y V_j como variables de corte, sustituyendo las ecuaciones E en las ecuaciones M, dando como resultado ecuaciones M lineales en la variable de fracción mol líquido ($x_{i,j}$), tal como se muestra a continuación.

$$A_j x_{i,j} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j} = D_j$$

Si estas ecuaciones M modificadas son agrupadas por componente, pueden ser escritas como una serie de matrices tridiagonales independientes donde la variable de cada matriz es x_i en todo arreglo de cascada a contracorriente de N etapas. Es a partir de estas matrices tridiagonales que parten todos los métodos rigurosos de solución para columnas de separación.

Ahora bien, cómo se podrá apreciar en el DFP#⁹ la T-24002 presenta un arreglo bastante singular ya que su re-hervidor es un calentador a fuego directo, que a su vez mantiene un arreglo de termosifón respecto al fondo de la torre; en tanto que parte de la nafta que se obtiene como sub-producto de la misma torre funge como re-circulación hacia el domo de esta.

Por estas circunstancias, fue necesaria la adición de equipo de proceso ajeno al entorno de la columna, con lo que el método de solución predeterminado por HYSYS tuvo que ser cambiado por un método inside-out. Este tipo de método es empleado para casos en los que hay dos ciclos de cálculo: uno al interior de la torre y otro al exterior.

En el caso del ciclo exterior de la torre estabilizadora se tuvo que echar mano de la ayuda de un operador lógico llamado **Recycle**, a través del cual se busca una convergencia entre una corriente supuesta y una calculada por el simulador, a través de una tolerancia impuesta para tal fin. De esta forma, se recurrió a declarar la corriente líquida de retorno al domo de la torre (corriente 418) como una corriente de corte para así simplificar el ciclo externo del método de solución.

⁹ Contenido en los Anexos del presente trabajo.

En consecuencia, para la resolución del ciclo interno de la torre estabilizadora, se tuvieron que declarar las siguientes variables:

Número de etapas	24
DP bomba de recirculación fondo [Kg/cm ²]	4.51
P fondo [Kg/cm ²]	4.48
DP horno [Kg/cm ²]	4.51
Flujo molar recirculación fondo[K _{moli} /hr]	3445
Flujo molar domo [K _{moli} /hr]	460
T retorno fondo [°C]	354

Tabla 31. Variables a declarar para la resolución de la torre estabilizadora T-24002.

De tal forma que el ciclo interno de la torre quedó conformado por los siguientes equipos:

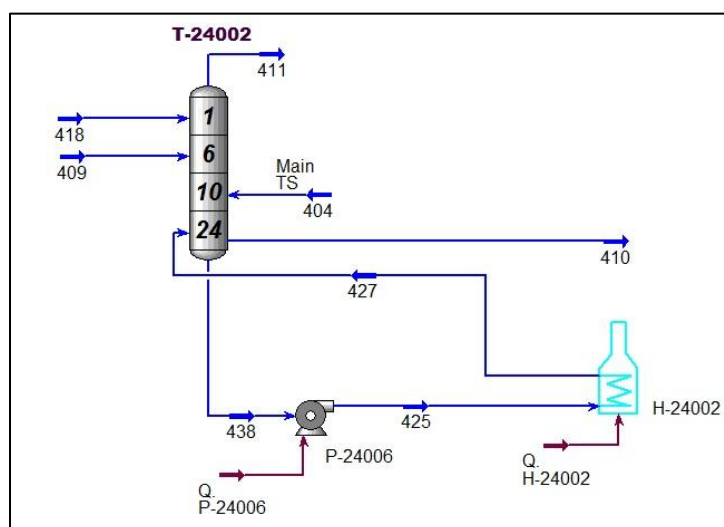


Ilustración 5. Ciclo interno de la Torre Estabilizadora (T-24002)

Mientras que el ciclo externo por estos otros:

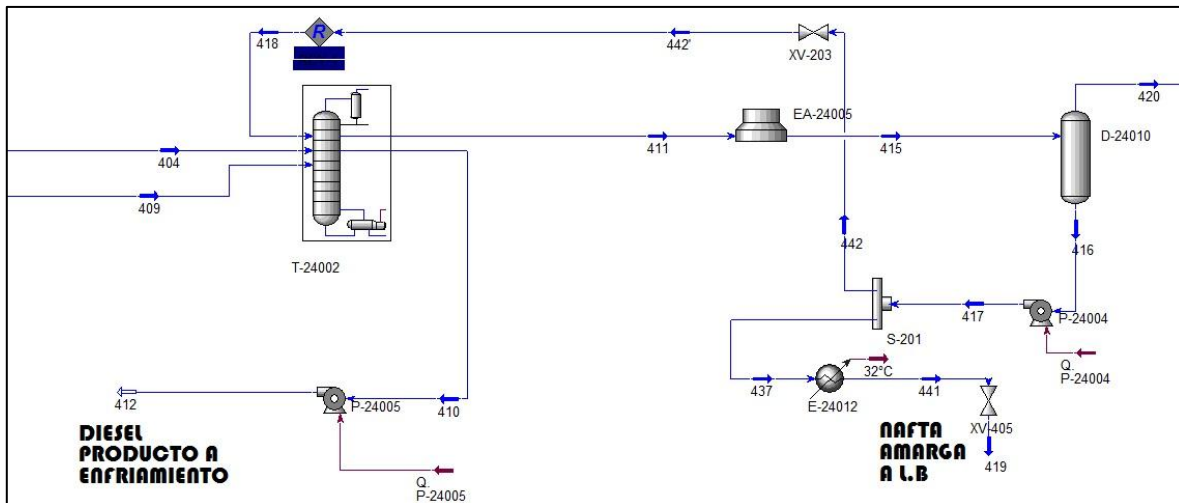


Ilustración 6. Ciclo externo de la Torre Estabilizadora (T-24002)

De esta forma se logró la convergencia de la corriente de corte en el ciclo externo de la torre al iterar la solución para el ciclo interno. Cuyos resultados se muestran en la sección de Análisis de Resultados.

Así, una vez que se llegó a una solución satisfactoria de la Torre estabilizadora, se prosiguió con la simulación de la sección de fraccionamiento, cuyos resultados por equipo se muestran en los anexos de este trabajo.

1.3. Sección de Compresión y Recirculación de gas.

Esta sección de la planta tiene el objetivo primordial de re-utilizar el hidrógeno no consumido en la sección de reacción a través de dos corrientes principales de hidrógeno. Una de ellas es producto directo de la separación de los gases provenientes del separador caliente de alta presión (D-24002) y contiene una pureza de hidrógeno aceptable como para regresar al sistema de reacción a través del compresor C-24002.

Mientras que la segunda, es producto de la unión de varias corrientes pobres en hidrógeno (que contienen otros gases), las cuales son introducidas a la unidad PSA con la finalidad de obtener una pureza de hidrógeno mayor, para finalmente obtener una corriente rica en hidrógeno que es comprimida en las 3

etapas del compresor C-24001 para después reincorporarla al sistema de reacción.

Para este fin, ambos compresores se encuentran interconectados a través de la línea de alimentación hacia el C-24002, ya que antes de entrar a este equipo la línea presenta una división que la dirige hacia la PSA con el fin de reducir el flujo hacia dicho compresor y purificar la corriente de proceso, para después ser enviada hacia el tanque K.O de la 1° etapa del compresor C-24001 [DFP-3].

Para fines del esquema de simulación, los compresores antes mencionados se han especificado de la siguiente manera:

Tabla 32. Condiciones de operación declaradas para los compresores C-24001 y C-24002.

C-24001		
1° Etapa	Tipo	Reciprocante
	Eficiencia adiabática	75%
	ΔP [Kg/cm ²]	13.55
	Relación de compresión	1.74
2° Etapa	Tipo	Reciprocante
	Eficiencia adiabática	75%
	ΔP [Kg/cm ²]	23.71
	Relación de compresión	1.75
3° Etapa	Tipo	Reciprocante
	Eficiencia adiabática	75%
	ΔP [Kg/cm ²]	41.31
	Relación de	1.75

C-24002	
Tipo	Centrífugo
Eficiencia adiabática	75%
ΔP [Kg/cm ²]	25.13
Relación de compresión	0.73

Mediante estas especificaciones se efectuó la simulación de esta sección de la planta, cuyos resultados también se presentan en los anexos de este trabajo.

1.4. Sección de Endulzamiento.

Esta sección de la planta tiene como objetivos principales el lavado con DEA pobre de las corrientes ricas en H₂S, así como la posterior regeneración de la amina en la torre Regeneradora de amina. Todo ello a través del sistema que integran las torres de contacto T-24071 y T-24001 con la mencionada Torre Regeneradora T-24072.

La torre T-24001 está diseñada para la absorción de H₂S de la corriente de gases ricos en H₂ de la corriente 206, cuyo destino es la sección de compresión para su posterior recirculación hacia el reactor R-24001. Esta absorción se promueve mediante el contacto a contra-corriente dentro de la torre con la corriente 212 de amina pobre, por lo cual su respectivo arreglo es el siguiente:

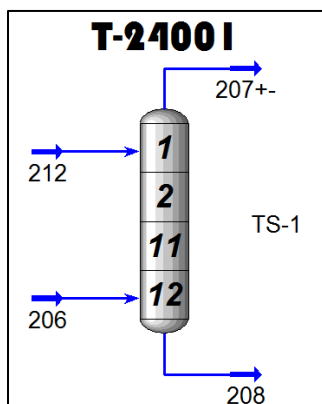


Ilustración 7. Esquema de simulación para la Torre Lavadora (T-24001)

En tanto, la torre T-24071 tiene la finalidad de absorber el H_2S de diversas corrientes aguas abajo del Separador Caliente de Alta presión (D-24001), las cuales convergen en la corriente 423. Dicha absorción se da dentro de la T-24071 a través del contacto a contra-corriente de esta línea con la corriente 512 rica en amina pobre, con lo que su respectivo esquema y variables a declarar se presentan a continuación:

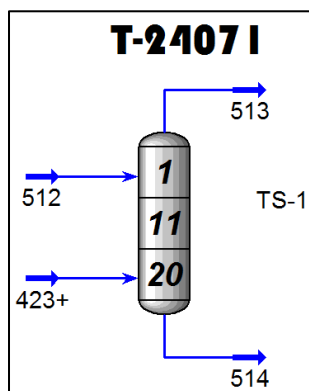


Ilustración 8. Esquema de simulación para la Torre Endulzadora de gases (T-24071)

Para el caso de estas dos columnas (T-24001 y T-24071) únicamente basto con declarar como variables la presión correspondiente del domo y el fondo, así como el número de platos de cada una.

Finalmente, el ciclo de endulzamiento se cierra con la regeneración de la amina rica en H_2S . Para lo cual existe la torre regeneradora de amina (T-24072), en dónde a través del aumento de temperatura en su rehervidor se logra el rompimiento del equilibrio físico por el cual la amina “secuestra”

el ácido sulfhídrico, con lo que la DEA se empobrece de gas amargo para posteriormente ser bombeada al tanque de almacenamiento TV-24071. Así como en el caso de la T-24002, esta columna también presenta un arreglo peculiar, por lo cual su ciclo externo está compuesto por los siguientes equipos.

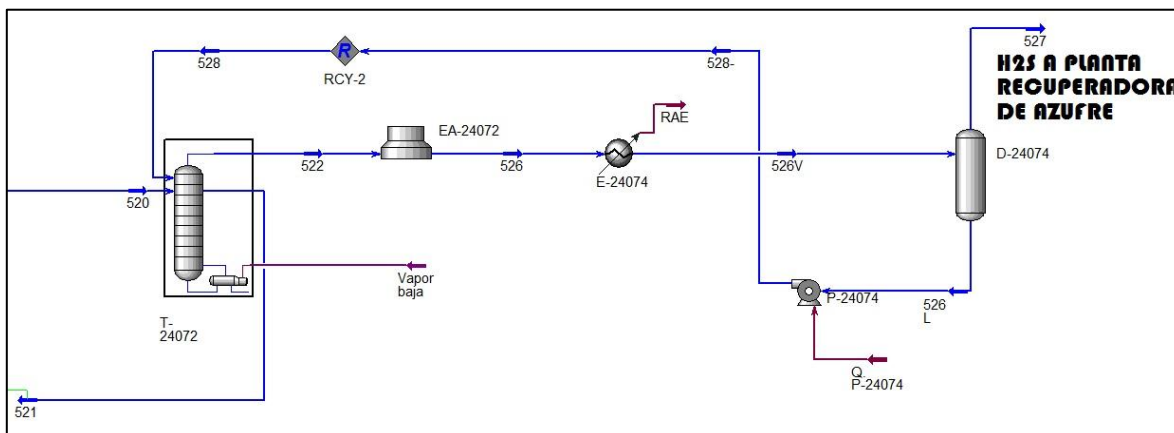


Ilustración 9. Ciclo externo de la Torre Regeneradora de amina (T-24072)

Mientras que el ciclo interno está definido mediante el siguiente arreglo.

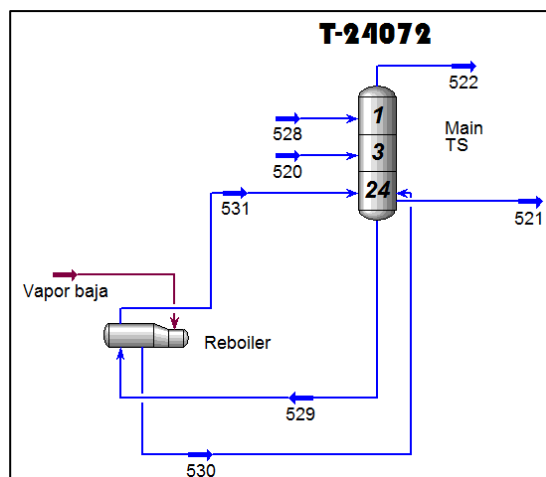


Ilustración 10. Ciclo interno de la Torre Regeneradora de amina (T-24072)

Por lo que al lograr converger este sistema de torres de separación se procedió a la resolución de las demás partes que integran la sección de endulzamiento, cuyos resultados se muestran en el anexo a este trabajo.

1.5. Análisis de sensibilidad del esquema generado para la U-24'000.

Una vez generado el esquema de simulación representativo de la planta HDS de diesel se procedió a realizar un breve análisis de sensibilidad de dicho esquema con respecto a variaciones en dos condiciones de operación fundamentales en el reactor R-24001.

Estas variaciones se han planteado con respecto a las condiciones de operación típicas de un reactor de lecho fijo¹⁰, las cuales son:

- Temperatura de la carga de entrada al reactor
- Relación H₂/HC

Las variables antes mencionadas serán las variables manipuladas directamente, mientras que las variables medibles serán variables de diferentes partes del proceso, lo que permitirá monitorear dichos cambios de forma global. En la tabla 18 Se muestran las variables manipuladas en el proceso y los intervalos en los que éstas serán modificadas, así como también los cambios esperados por estas manipulaciones.

Variable manipulable	Intervalo	Número de puntos
Temperatura de carga al reactor [°C]	300-400	5
Relación H ₂ /HC	5-7	5
Caso	Cambio	
1-A	T _e al R-24001 → F _{salida} R-24001, H ₂	
2-A	T _e al R-24001 → T _s R-24001	
1-B	Relación H ₂ /HC en R-24001 → F _{salida} R-24001, H ₂	
2-B	Relación H ₂ /HC en R-24001 → T _s R-24001	

Tabla 33. Variables manipuladas y medibles en el análisis de sensibilidad.

¹⁰ Las cuales se encuentran definidas en los anexos a este trabajo.

En algunos casos, para observar efectos en el proceso, se debieron cambiar algunas variables que estaban especificadas para lograr una convergencia en la generación del esquema de simulación.

2. Resultados y discusión al esquema de reacción y al análisis de sensibilidad.

Como se ha venido advirtiendo al final de cada apartado del caso de estudio, los resultados de la simulación efectuada se pueden consultar a detalle en los anexos de este trabajo, por lo que en esta sección sólo se tratarán los resultados más importantes. Cabe señalar que los DFP's del esquema de simulación se presentan también en los anexos antes mencionados.

A continuación se analizarán los resultados obtenidos tras la generación del esquema de simulación para la planta HDS de diesel (U-2400). Para después dar paso al análisis de los resultados arrojados por el análisis de sensibilidad realizado en base a la modificación de dos variables de proceso en el reactor R-24001. Para facilitar la discusión, el análisis se efectuará conforme se lleva a cabo el proceso, presentando los resultados de las principales corrientes del sistema y los datos a considerar por parte de los equipos representativos de este.

Los primeros resultados trascendentales, son los concernientes a la sección de reacción, específicamente con el reactor R-24001. Estos datos versan sobre la obtención de perfiles para algunas variables de las que depende fuertemente el sistema.

2.1. Perfil de Temperatura del R-24001.

Para empezar, se obtuvo un perfil de temperatura para el reactor, ya que la Ingeniería Básica de la planta carece de este. Únicamente señala las temperaturas de entrada a cada lecho, pero carece de datos adicionales. El perfil obtenido está basado en la siguiente tabla, que muestra los resultados arrojados por el mejor esquema de reacción propuesto (mencionado en el anterior capítulo) en comparación con la información disponible en el Balance de materia.

		Caso Diseño	Caso de Estudio	ΔT
1° Lecho	T entrada [°C]	327	326.1	37.1
	T salida [°C]	¿?	363.2	
2° Lecho	T entrada [°C]	342	347.8	12.6
	T salida [°C]	¿?	360.4	
3° Lecho	T entrada [°C]	353	355.4	2.1
	T salida [°C]	357.4	357.4	

Tabla 34. Comparativa entre la Ingeniería Básica de la planta y el caso de estudio.

Al graficar estos datos, se obtiene el perfil de temperatura que se muestra a continuación.

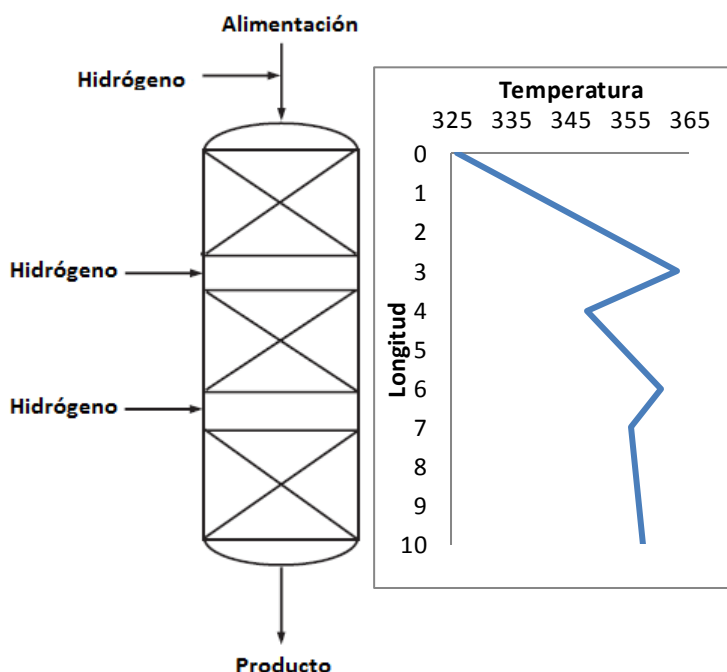


Ilustración 11. Esquema representativo del perfil de temperatura a lo largo del reactor R-24001.

Cómo se puede apreciar, el mayor diferencial de temperatura se da en el primer lecho del reactor, mientras que en el segundo esta diferencia prácticamente se reduce a la mitad. A primera vista este fenómeno parecería obra del arreglo que guarda el sistema de apagado a base de hidrógeno ya que, como se exhibe en la siguiente tabla, los flujos de hidrógeno varían en cada lecho.

Lecho	Flujo de H ₂ de apagado [kg _{mol} / hr]
1°	2128.93
2°	1671.44
3°	569.07

Tabla 35. Flujo de H₂ de apagado por lecho catalítico.

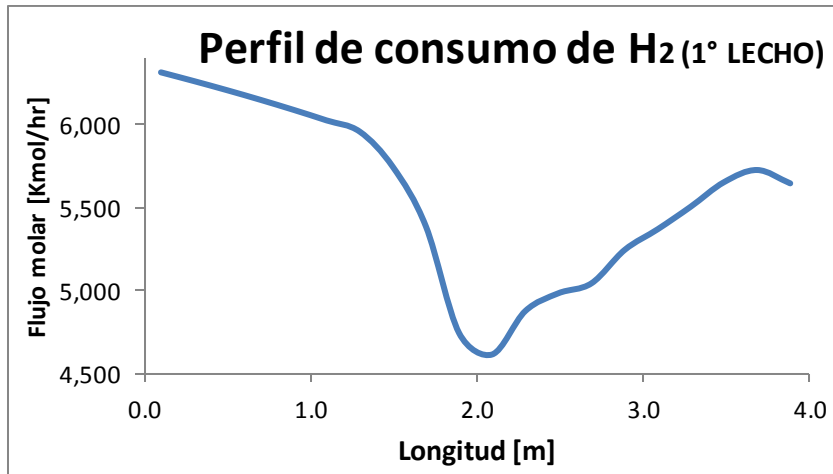
Pero un análisis más detenido del diseño del reactor hace notar el hecho de que el flujo de apagado a la entrada del primer lecho es mayor debido a que con ello se garantiza que la temperatura del lecho no se dispare y por lo tanto la temperatura de entrada a los dos lechos subsecuentes no sea tan grande. Es decir, la mezcla de la carga con el hidrógeno de apagado a la entrada del reactor R-24001 representa una medida de control para la máxima temperatura deseable en cada lecho.

Mediante esta explicación, se puede afirmar que el perfil de temperatura obtenido depende en gran medida de la cinética planteada para el armado del esquema de simulación, ya que esta favorece una alta rapidez de reacción en el primer lecho en comparación con los otros dos. Este hecho es observado en el análisis de los perfiles de consumo y generación de las 35 reacciones planteadas, los cuales se presentan a continuación.

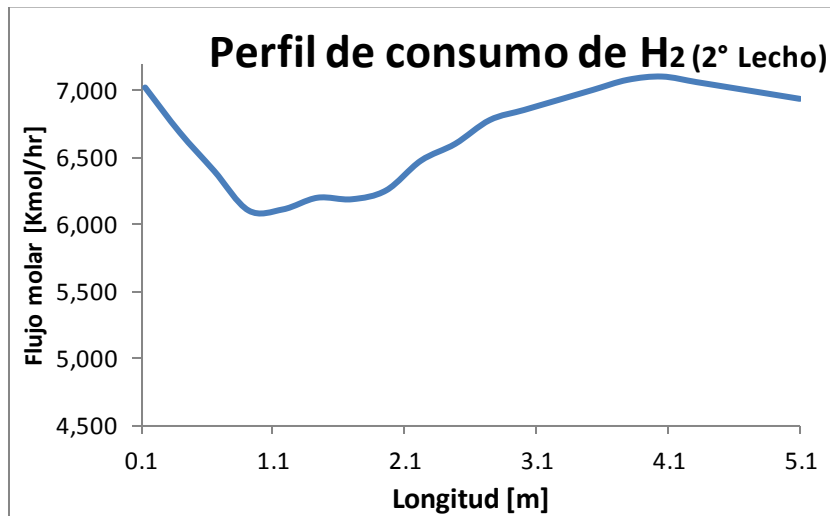
2.2. Perfiles de composición a lo largo del reactor R-24001.

En las gráficas 5, 6 y 7 se aprecia el perfil de consumo de hidrógeno a lo largo del reactor, mostrando claramente el efecto del planteamiento del esquema de reacción como una suma de reacciones que consumen y generan hidrógeno.

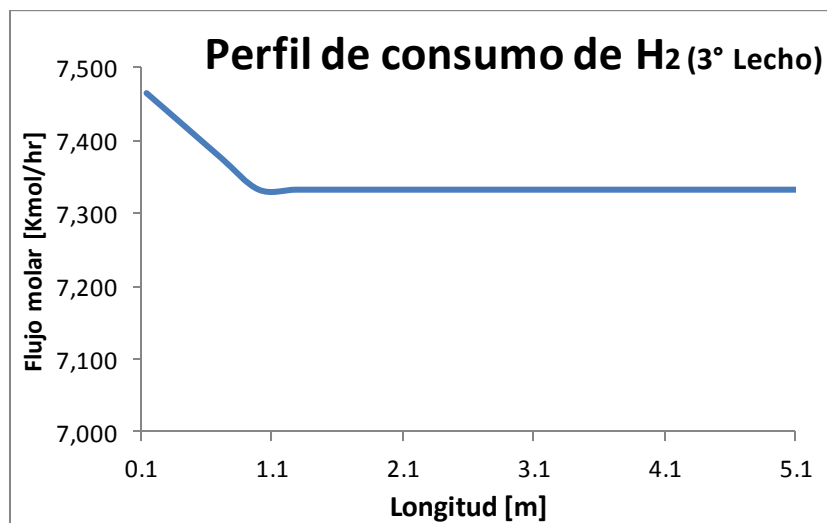
Para los casos del primer y segundo lecho del reactor se observa como hay un gran consumo de hidrógeno en los primeros metros de longitud, para después dar paso a la generación de este; en tanto que para el tercer lecho se ve un marcado descenso en la rapidez de reacción puesto que el perfil muestra que tras un ligero consumo en el primer tramo del estrato este se mantiene constante.



Gráfica 5. Perfil de consumo de H₂ en el primer lecho del R-24001

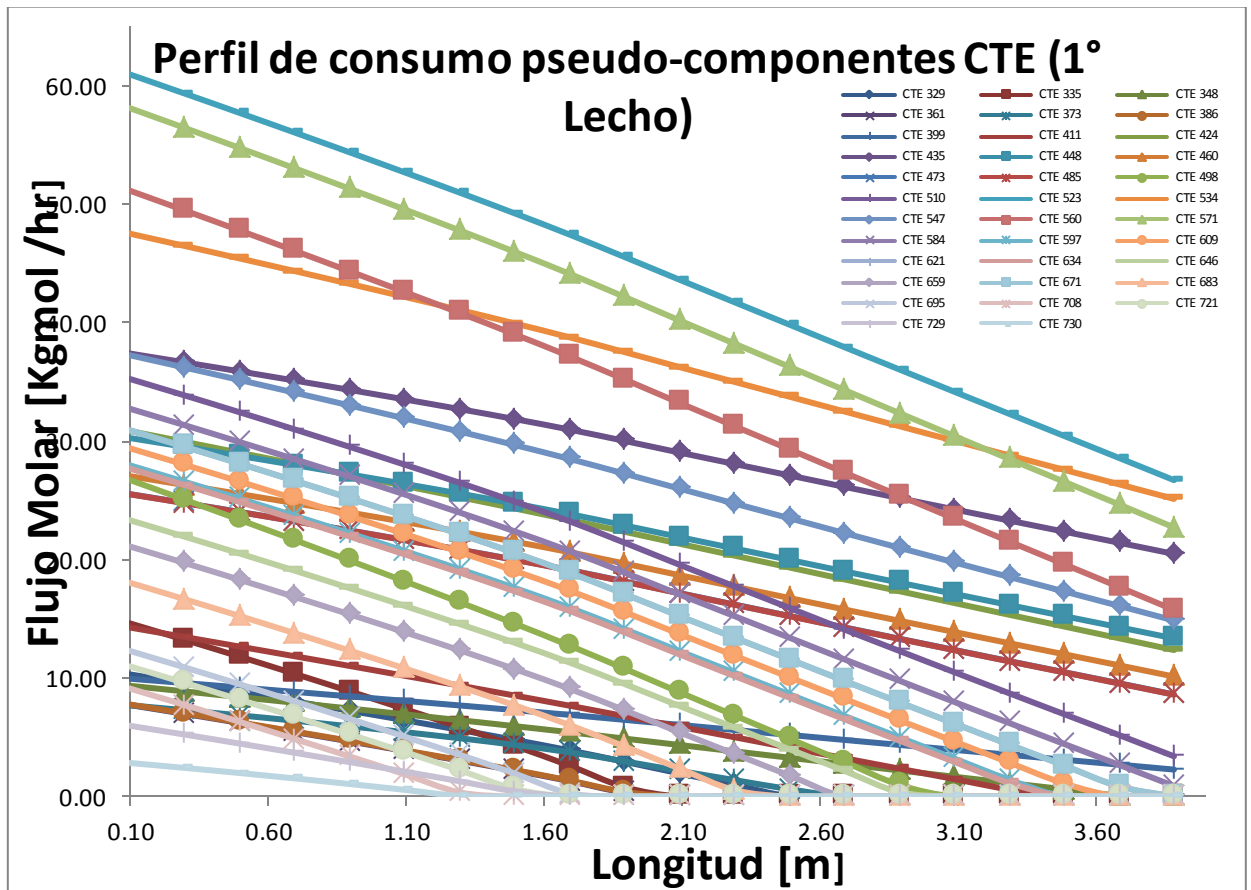


Gráfica 6. Perfil de consumo de H₂ en el primer lecho del R-24001

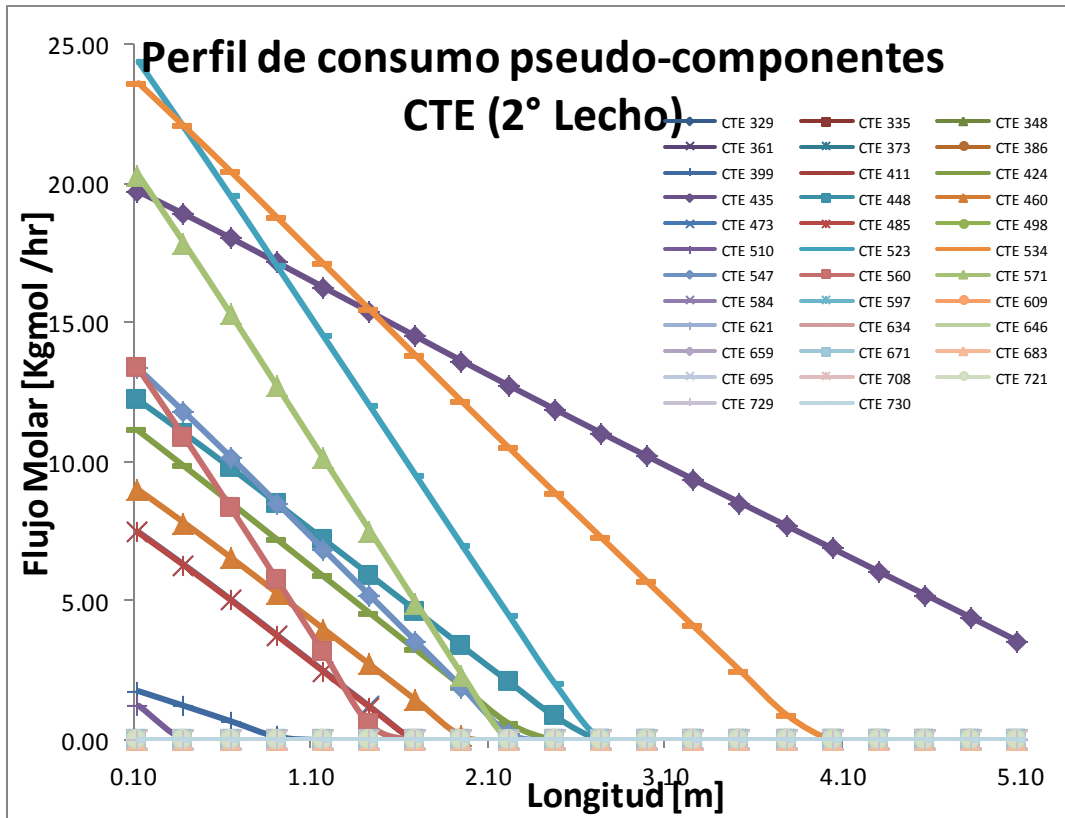


Gráfica 7. Perfil de consumo de H₂ en el primer lecho del R-24001

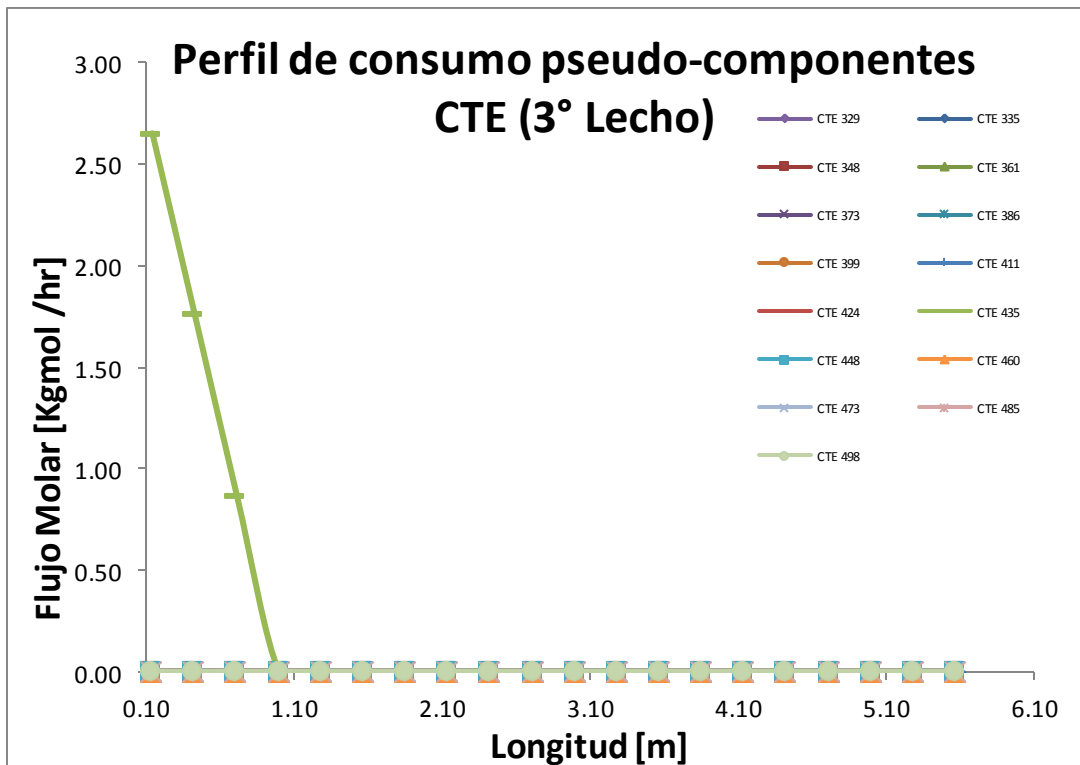
Así mismo, también se logró la generación de los perfiles de consumo para los pseudo-componentes de carga al reactor (CTES), los cuales se presentan a continuación.



Gráfica 8. Perfil de consumo en el primer lecho de los pseudo-componentes de carga al reactor (CTES).



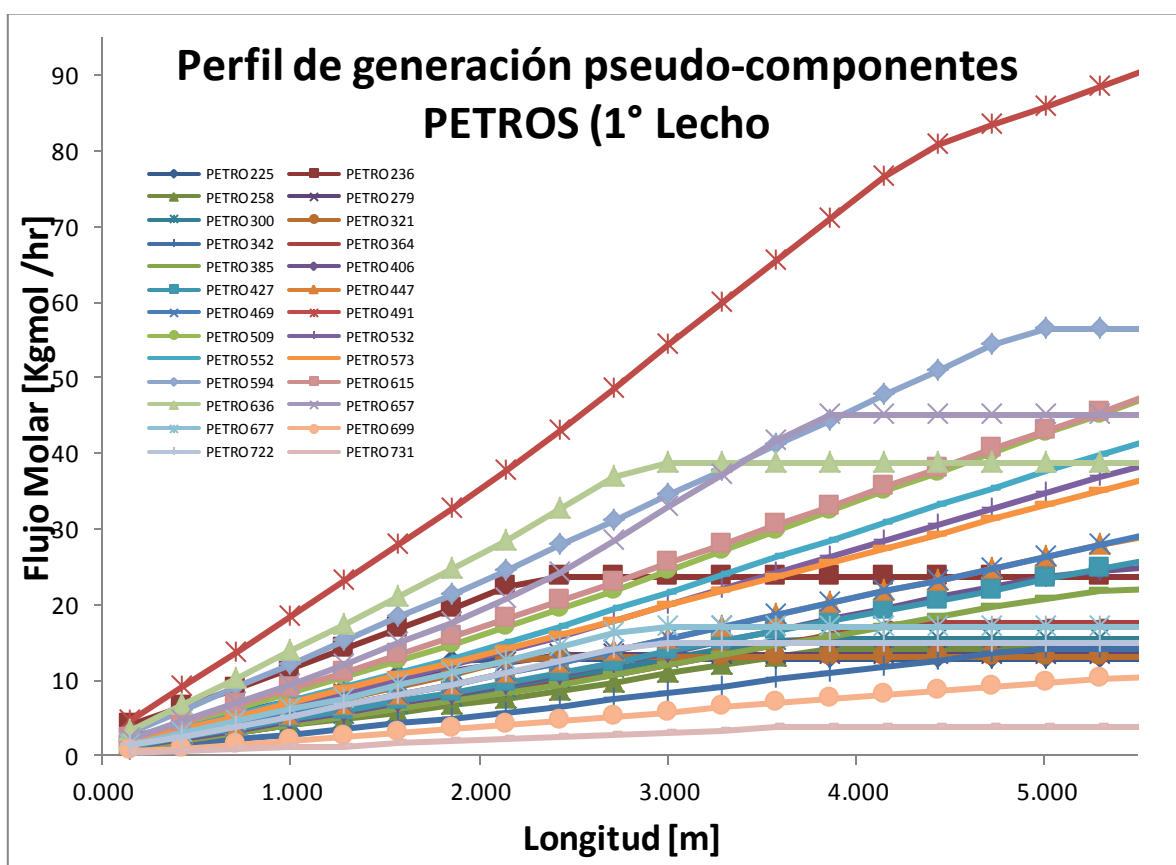
Gráfica 9. Perfil de consumo en el segundo lecho de los pseudo-componentes de carga al reactor (CTES).



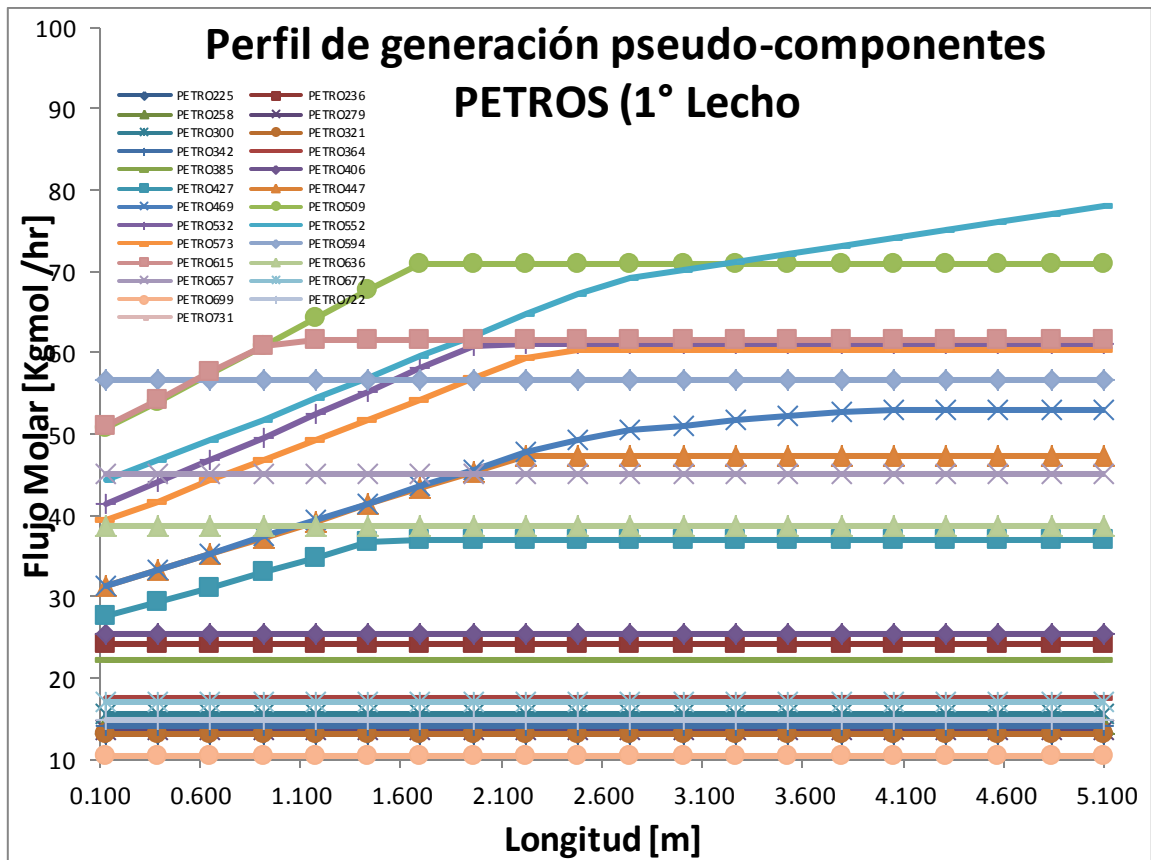
Gráfica 10. Perfil de consumo en el tercer lecho de los pseudo-componentes de carga al reactor (CTES).

Así, estos perfiles apoyan la idea de una alta tasa de reacción en el primer lecho catalítico debido a la cinética de Kishna y col. (Krishna, 1988) planteada, ya que como es de percibirse, las pendientes en las rectas de cada lecho van teniendo menor pendiente e incluso en la Gráfica 10 se observa una despreciable actividad de reacción dado que los flujos de la mayoría de los pseudo-componentes CTE son prácticamente nulos. **Estos perfiles pueden ser motivo de discusión pues en un reactor real** dichas tendencias son muy diferentes.

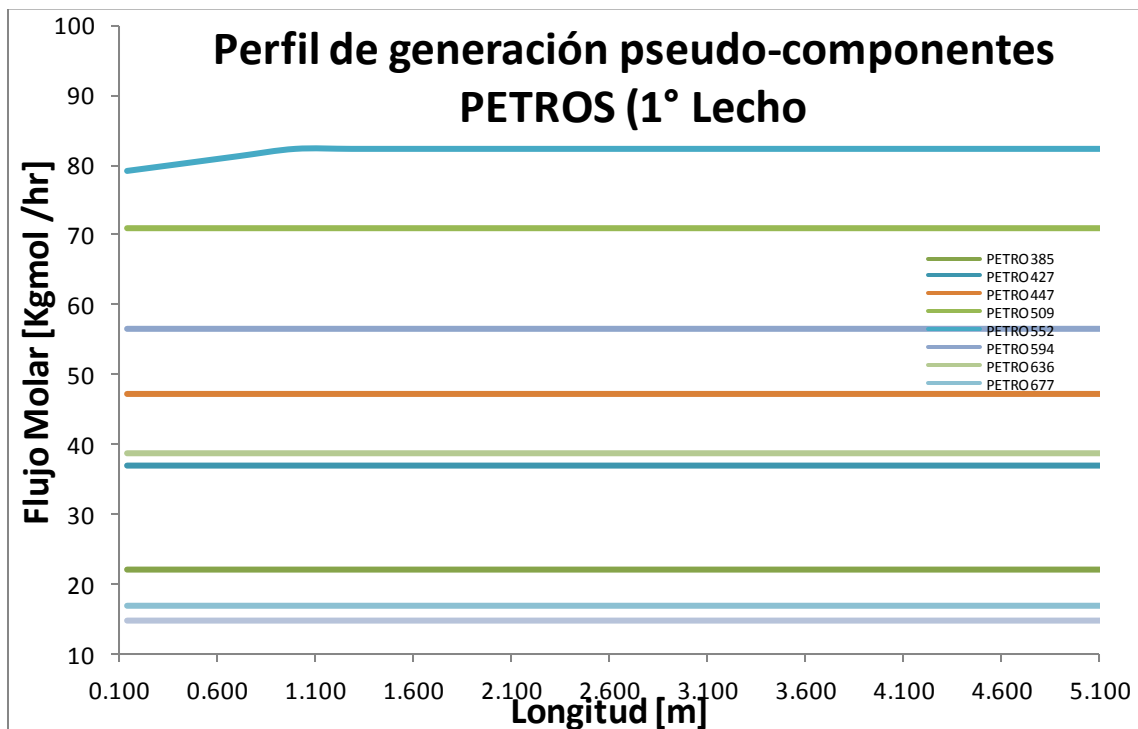
Las gráficas anteriores se encuentran complementadas con los perfiles de generación de pseudo-componentes efluentes del reactor (PETROS).



Gráfica 11. Perfil de generación de los pseudo-componentes efluentes del reactor (PETROS) en el primer lecho.

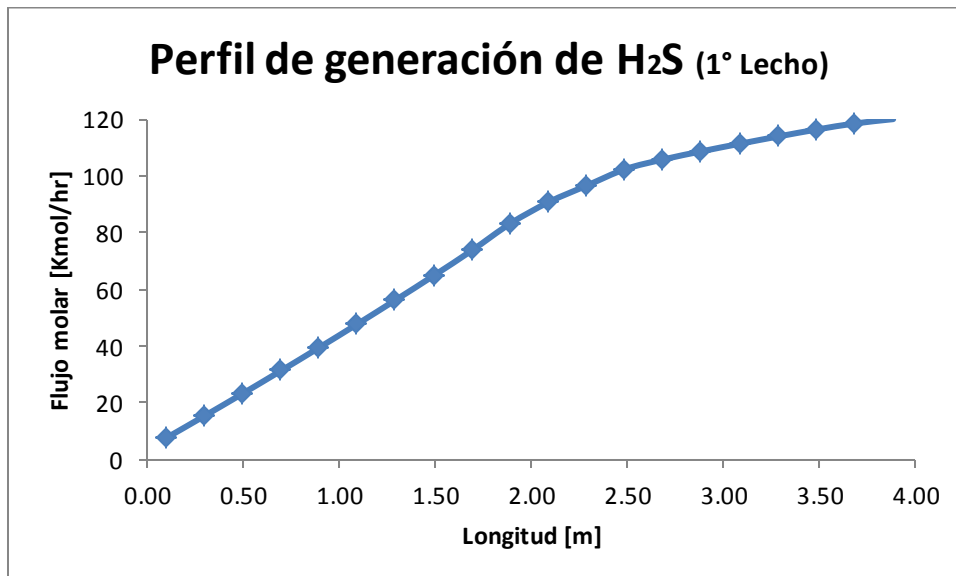


Gráfica 12. Perfil de generación de los pseudo-componentes efluentes del reactor (PETROS) en el segundo lecho.

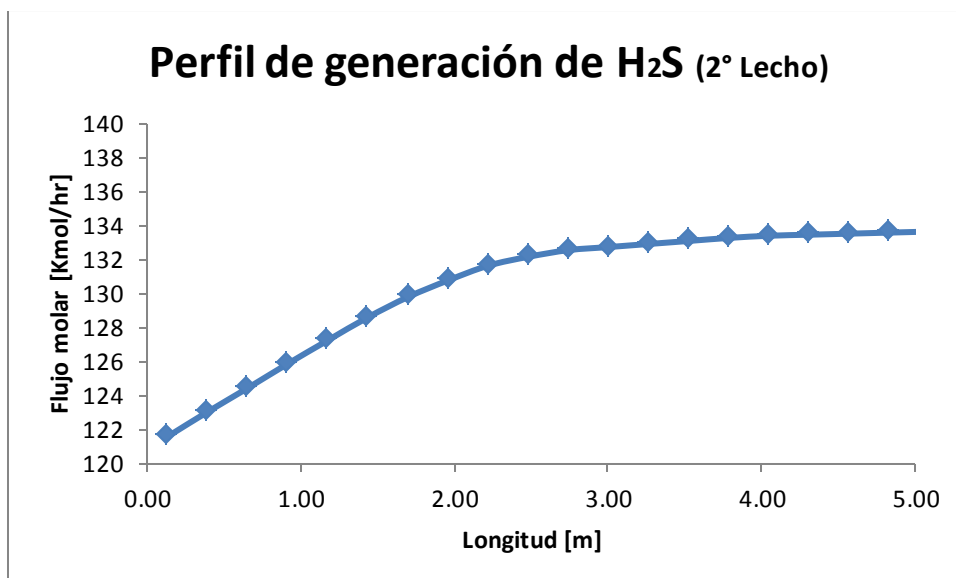


Gráfica 13. Perfil de generación de los pseudo-componentes efluentes del reactor (PETROS) en el segundo lecho.

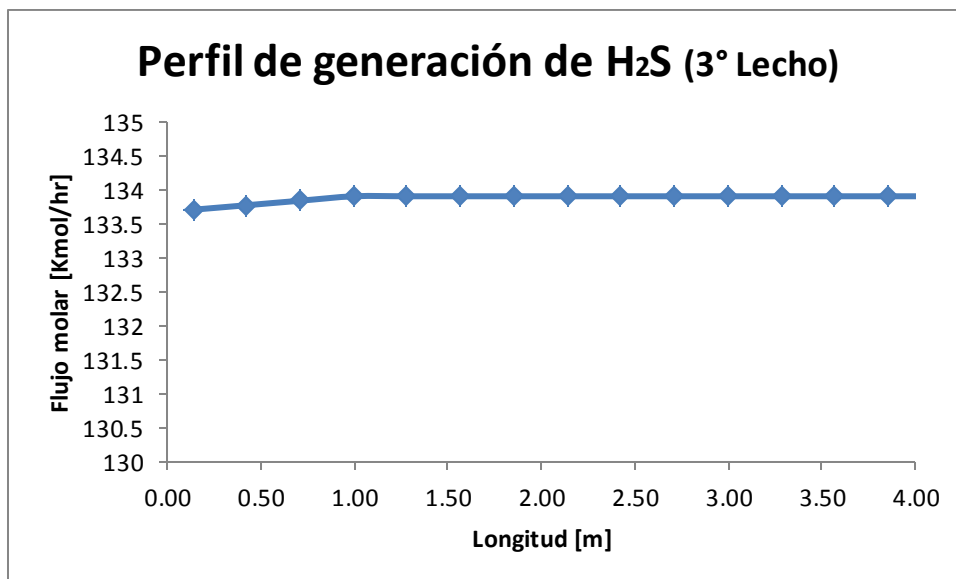
Finalmente, se presentan las gráficas con los perfiles de generación de ácido sulfhídrico a lo largo de los tres lechos catalíticos.



Gráfica 14. Perfil de generación de H₂S en el 1° lecho catalítico



Gráfica 15. Perfil de generación de H₂S en el 2° lecho catalítico



Gráfica 16. Perfil de generación de H₂S en el 3° lecho catalítico

Cabe mencionar que con la elaboración de estas últimas tres gráficas se podría establecer una conexión entre el H₂S generado y el % de azufre en la carga final si se dispusieran de datos reales de la planta, razón por la cual no fue posible su realización.

2.3. Condiciones de los sub-productos

A continuación se presenta una comparativa entre las composiciones de las corrientes 419 (Nafta Amarga) y 527 establecidas en el balance de materia y las calculadas mediante el esquema de simulación generado en este trabajo.

CORRIENTE 419. NAFTA AMARGA			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
PETRO 225	11.22	11.40	0.02
PETRO 236	20.76	20.69	0.00
PETRO 258	13.33	13.24	0.00
PETRO 279	12.98	12.88	0.00

PETRO 300	14.55	14.60	0.00
PETRO 321	12.82	13.16	0.00
PETRO 342	9.85	9.65	0.00
PETRO 364	2.43	2.15	0.00
PETRO 385	0.33	0.05	0.00
PETRO 406	0.07	0.01	0.78
PETRO 427	0.02	0.00	0.93
PETRO 447	0.00	0.00	0.16
PETRO 469	1.22E-03	3.39E-05	0.17
Hidrógeno	0.2121	0.20804472	0.19
H₂S	1.6923	2.21913741	0.20
Metano	0.0488	4.94E-02	0.22
Etano	0.195	0.14719376	0.24
Propano	0.4325	0.33244905	0.26
i-Butano	0.6291	0.5011973	0.29
Total	101.57	101.30	0.18

CORRIENTE 527. GAS ÁCIDO			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
H₂O	4.64	5.17	0.11
Hidrógeno	0.24	0.21	0.14
H₂S	121.67	129.75	0.07
Metano	0.00	0.00	0.19
Etano	0.00	0.00	0.29
Propano	0.00	0.00	0.29
NH₃	0.1921	0	1.00
Total	126.74	135.13	0.30

Tras estos resultados se logra comprobar que el error promedio en ambas corrientes es menor del 1% por lo que se puede determinar que su simulación es aceptable.

Cabe señalar que con respecto a la corriente de nafta amarga, se cumple con la condición señalada en la Ingeniería Básica ya que su temperatura final de ebullición no sobrepasa los 190°C al ser 184.4 °C la temperatura normal de ebullición de su pseudo-componente más pesado: PETRO 364.

Mientras que la condición establecida para la corriente de gas amargo también se cumple al tener 96.01% mol de H₂S de 95% mínimo que se señala en la documentación de diseño.

2.4. Evaluación de las corrientes de corte.

En las tablas 26, 27, 28, se presenta una comparativa entre las composiciones de las corrientes de corte establecidas en el balance de materia y las calculadas mediante el esquema de simulación generado en este trabajo. Esta comparativa es con el fin de observar el % de error entre ambos casos y así determinar si existe una representatividad por parte del esquema de simulación generado.

CORRIENTE 117. SALIDA REACTOR			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>Hidrógeno</i>	7388.06	7332.31	0.01
<i>H₂S</i>	133.72	133.90	0.00
<i>Metano</i>	97.89	93.00	0.05
<i>Etano</i>	24.41	21.80	0.11
<i>Propano</i>	10.99	9.21	0.16
<i>i-Butano</i>	5.71	4.36	0.24
<i>H₂O</i>	16.79	16.79	0.00
<i>PETRO 225</i>	12.90	13.08	0.01
<i>PETRO 236</i>	23.24	24.25	0.04
<i>PETRO 258</i>	14.30	14.29	0.00
<i>PETRO 279</i>	13.54	13.50	0.00
<i>PETRO 300</i>	14.97	15.50	0.04
<i>PETRO 321</i>	13.43	13.15	0.02
<i>PETRO 342</i>	14.36	14.05	0.02
<i>PETRO 364</i>	17.52	17.49	0.00
<i>PETRO 385</i>	20.76	22.12	0.07
<i>PETRO 406</i>	26.52	25.42	0.04
<i>PETRO 427</i>	37.25	37.00	0.01
<i>PETRO 447</i>	46.87	47.25	0.01
<i>PETRO 469</i>	52.44	53.06	0.01
<i>PETRO 491</i>	95.22	96.28	0.01
<i>PETRO 509</i>	71.49	70.97	0.01

PETRO 532	61.67	61.16	0.01
PETRO 552	77.82	82.32	0.06
PETRO 573	59.95	60.40	0.01
PETRO 594	54.27	56.57	0.04
PETRO 615	42.58	61.53	0.44
PETRO 636	36.42	38.76	0.06
PETRO 657	44.92	45.05	0.00
PETRO 677	16.44	16.95	0.03
PETRO 699	10.16	10.32	0.02
PETRO 722	14.83	14.82	0.00
PETRO 731	3.68	3.68	0.00
Total	8575.14	8540.35	0.04

Tabla 36. Comparativa entre la corrientes de corte efluente del reactor y la calculada mediante el esquema de simulación generado.

CORRIENTE 325. HIDRÓGENO DE RECIRCULACIÓN			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>Hidrógeno</i>	8602.60	8613.51	0.00
<i>H₂S</i>	0.01	0.03	4.86
<i>Metano</i>	93.00	93.10	0.00
<i>Etano</i>	21.80	22.16	0.02
<i>Propano</i>	9.21	9.47	0.03
<i>i-Butano</i>	4.36	4.56	0.05
<i>i-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂O</i>	16.79	16.94	0.01
<i>DEA</i>	0.00	0.00	0.62
<i>PETRO 225</i>	1.40	1.32	0.06
<i>PETRO 236</i>	2.06	2.21	0.07
<i>PETRO 258</i>	0.79	0.90	0.14
<i>PETRO 279</i>	0.46	0.54	0.18
<i>PETRO 300</i>	0.30	0.32	0.05
<i>PETRO 321</i>	0.16	0.19	0.21
<i>PETRO 342</i>	0.09	0.10	0.09
<i>PETRO 364</i>	0.06	0.07	0.26
<i>PETRO 385</i>	0.04	0.04	0.06
<i>PETRO 406</i>	0.02	0.03	0.39
<i>PETRO 427</i>	0.02	0.02	0.18
<i>PETRO 447</i>	0.00	0.01	0.00
<i>PETRO 469</i>	0.00	0.01	0.00
<i>PETRO 491</i>	0.00	0.01	0.00
Total	150.56	152.03	0.29

Tabla 37. Comparativa entre la corrientes de corte de H₂ de recirculación y la calculada mediante el esquema de simulación generado

CORRIENTE 412. DIESEL PRODUCTO			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>PETRO 225</i>	0.00	0.00	0.00
<i>PETRO 236</i>	0.00	0.00	0.00
<i>PETRO 258</i>	0.00	0.00	0.00
<i>PETRO 279</i>	4.24E-03	0.00	0.00
<i>PETRO 300</i>	0.04	0.01	0.83
<i>PETRO 321</i>	0.40	0.05	0.87
<i>PETRO 342</i>	4.40	4.58	0.04
<i>PETRO 364</i>	15.02	15.27	0.02
<i>PETRO 385</i>	20.39	20.67	0.01
<i>PETRO 406</i>	26.43	26.47	0.00
<i>PETRO 427</i>	37.22	37.23	0.00
<i>PETRO 447</i>	46.86	46.86	0.00
<i>PETRO 469</i>	52.44	52.43	0.00
<i>PETRO 491</i>	95.22	95.21	0.00
<i>PETRO 509</i>	71.49	71.49	0.00
<i>PETRO 532</i>	61.67	61.67	0.00
<i>PETRO 552</i>	77.82	77.82	0.00
<i>PETRO 573</i>	59.95	59.95	0.00
<i>PETRO 594</i>	54.27	54.27	0.00
<i>PETRO 615</i>	42.58	42.58	0.00
<i>PETRO 636</i>	36.42	36.42	0.00
<i>PETRO 657</i>	44.92	44.92	0.00
<i>PETRO 677</i>	16.44	16.44	0.00
<i>PETRO 699</i>	10.16	10.16	0.00
<i>PETRO 722</i>	14.83	14.83	0.00
<i>PETRO 731</i>	3.68	3.68	0.00
Total	792.66	793.02	0.07

Tabla 38. Comparativa entre la corrientes de corte Diesel producto y la calculada mediante el esquema de simulación generado

CORRIENTE 418. RECIRCULACIÓN T-24002			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>Hidrógeno</i>	0.71	0.70	0.02
<i>H₂S</i>	5.65	7.41	0.31
<i>Metano</i>	0.16	0.16	0.01
<i>Etano</i>	0.65	0.49	0.24
<i>Propano</i>	1.44	1.11	0.23
<i>i-Butano</i>	2.10	1.67	0.20
<i>n-Butano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>i-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂O</i>	16.79	0.52	0.97
<i>DEA</i>	0.00	0.00	2.31
<i>PETRO 225</i>	37.42	38.03	0.02
<i>PETRO 236</i>	69.26	69.00	0.00
<i>PETRO 258</i>	44.49	44.16	0.01
<i>PETRO 279</i>	43.29	42.96	0.01
<i>PETRO 300</i>	48.55	48.71	0.00
<i>PETRO 321</i>	42.79	43.93	0.03
<i>PETRO 342</i>	32.86	32.19	0.02
<i>PETRO 364</i>	8.11	7.16	0.12
<i>PETRO 385</i>	1.11	0.18	0.84
<i>PETRO 406</i>	0.22	0.05	0.79
<i>PETRO 427</i>	0.06	0.00	0.93
<i>PETRO 447</i>	0.02	0.00	0.91
Total	354.98	337.74	0.35

Tabla 40.Comparativa entre la corrientes de corte recirculación a la torre T-24002 y la calculada mediante el esquema de simulación generado

CORRIENTE 521. AMINA POBRE DE T-24072			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>Hidrógeno</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂S</i>	2.93	2.54	0.13
<i>Metano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>Etano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>Propano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>i-Butano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Butano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>i-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂O</i>	7405.71	7401.59	0.00
<i>DEA</i>	319.14	319.20	0.00
Total	7727.78	7723.33	0.01

Tabla 39.Comparativa entre la corrientes de corte amina pobre y la calculada mediante el esquema de simulación generado

CORRIENTE 528. RECIRCULACIÓN DOMO T-24072			
Componente	Flujo Molar [Kgmol/hr] Diseño	Flujo Molar [Kgmol/hr] Simulación	% error
<i>Hidrógeno</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂S</i>	3.93	3.93	0.00
<i>Metano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>Etano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>Propano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>i-Butano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Butano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>i-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>n-Pentano</i>	0.00	0.00	0.00
<i>H₂O</i>	1585.77	1585.77	0.00
<i>DEA</i>	0.06	0.06	0.02
Total	1589.76	1589.76	0.00

Tabla 31.Comparativa entre la corrientes de corte recirculación a la torre T-24002 y la calculada mediante el esquema de simulación generado

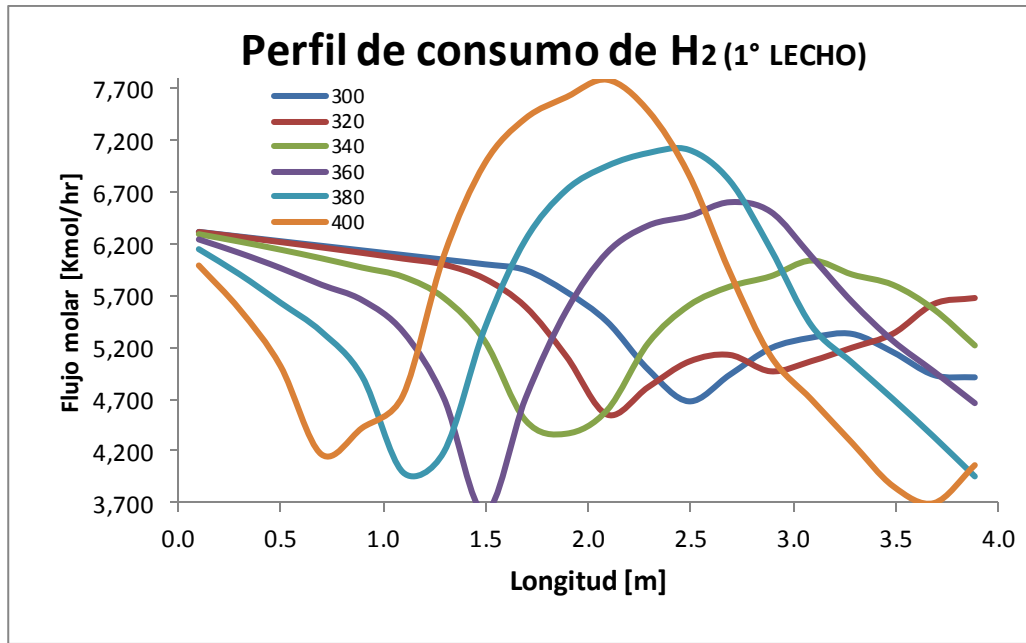
Finalmente, estas tablas comparativas muestran que para todas las corrientes de corte propuestas el error promedio jamás superó el medio punto porcentual, por lo que en consecuencia se puede establecer que el esquema de simulación generado tiene una representatividad altamente alta del documento de balance de materia.

Una vez establecida la validez del esquema de simulación se proseguirá con el análisis de los datos arrojados por el análisis de sensibilidad del modelo del reactor R-24001. Estos datos a su vez, permitirán tener una idea de bajo qué condiciones el esquema propuesto continúa teniendo congruencia con el comportamiento esperado en la planta HDS de diesel real.

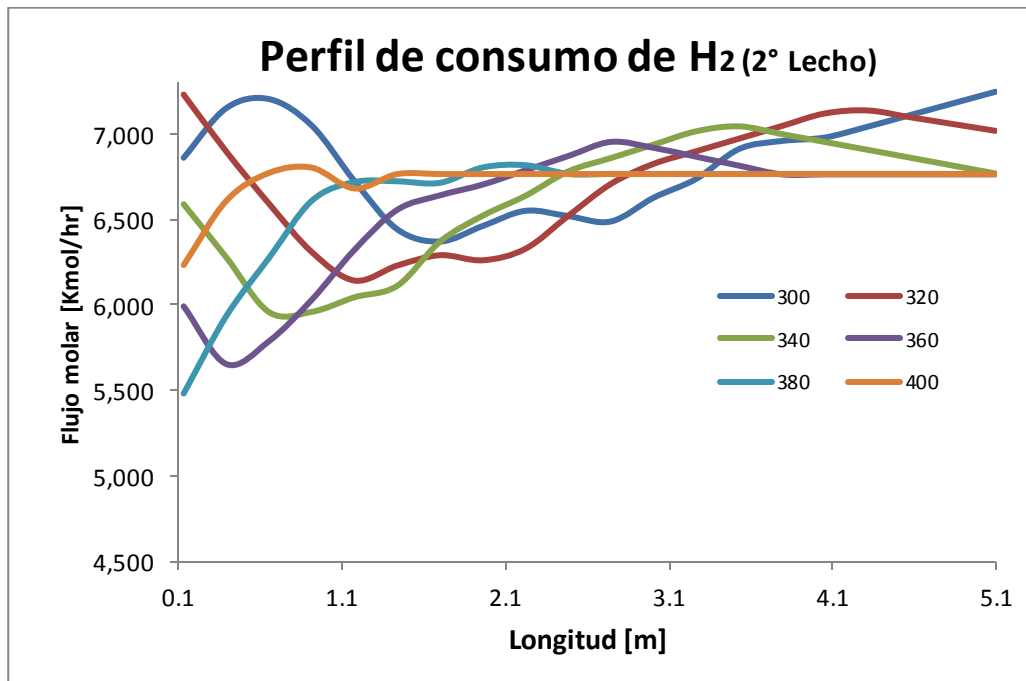
2.5. Análisis de sensibilidad

2.5.1.Caso 1-A y 2-A. Efecto de la temperatura de entrada al reactor R-24001 en los perfiles de consumo de H₂ y de temperatura del reactor.

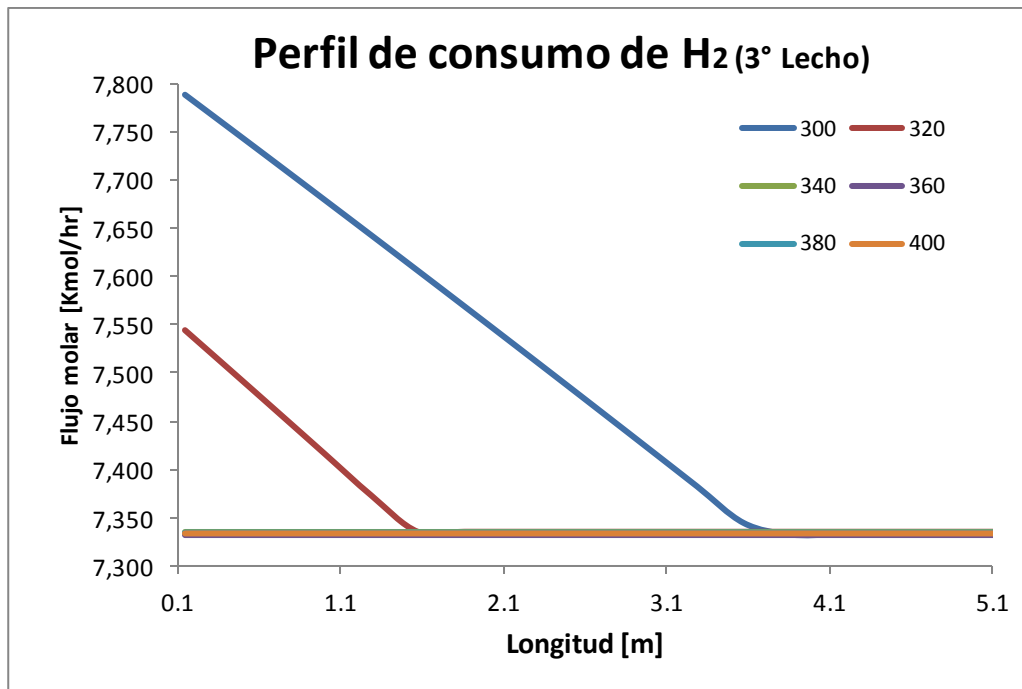
Para fines de este caso, se fijó la temperatura de entrada al reactor R-24001 en 300, 320, 340, 360, 380 y 400°C mediante la manipulación de la carga térmica supuesta que tendría el horno H-24001 para así observar el comportamiento de los perfiles de concentración de H₂ y temperatura a lo largo de los tres lechos y . A continuación se presentan los resultados.



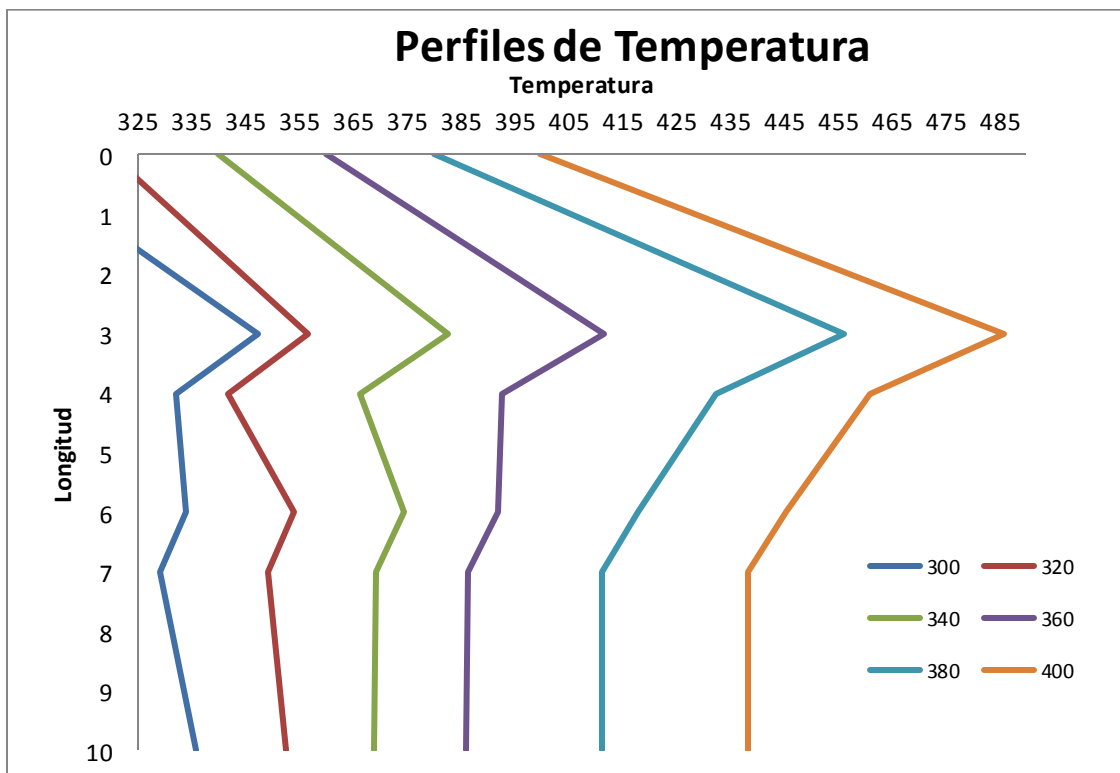
Gráfica 17. Perfiles de consumo de H₂ con respecto a la T_{entrada} del R-24001 (1° Lecho)



Gráfica 18. Perfiles de consumo de H₂ con respecto a la T_{entrada} del R-24001 (2° Lecho)



Gráfica 19. Perfiles de consumo de H₂ con respecto a la T_{entrada} del R-24001 (3° Lecho).



Gráfica 20. Perfiles de consumo de Temperatura con respecto a la T_{entrada} del R-24001 (3° Lecho).

Mediante las gráficas anteriores se logra concluir que el aumento en la temperatura de entrada al reactor favorece un aumento en la rapidez de las reacciones, por lo que tanto los perfiles de consumo de hidrógeno como de temperatura se hacen más robustos conforme aumenta la temperatura de alimentación. Lo que equivale a decir que la tasa de cambio en las variables se hace más rápida, por lo que el esquema propuesto tiene validez en el intervalo de 300-400 °C.

Un punto a resaltar nuevamente es que para aumentar la validez del modelo se deben evaluar cinéticas más reales que proporcionen cambios en cuanto a los rendimientos de las reacciones, ya que en estos casos de estudio este aspecto se encuentra muy amarrado. Esta rigidez del modelo es debida a la definición de los coeficientes estequiométricos ajustados a los valores que señala el balance de materia de la planta.

2.5.2.Caso 1-B y 2-B. Efecto de la relación H/HC de entrada al reactor R-24001 en los perfiles de consumo de H2 y de temperatura del reactor.

La relación H/ HC en un reactor está definida por la igualdad:

$$H_2/HC = \frac{\text{Hidrógeno Total en el reactor}}{\text{Alimentación total al reactor}} [=] \frac{ft^3}{bbl}$$

Por lo que para el caso de estudio base, este parámetro se caracteriza cómo:

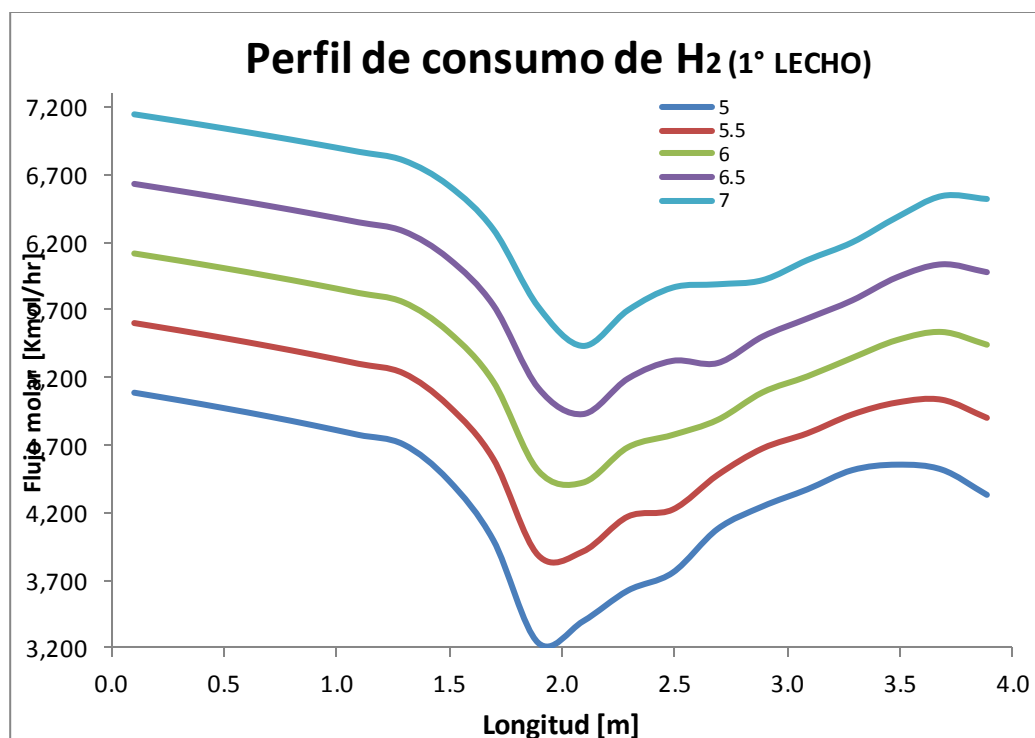
$$H_2/HC = \frac{8767.02 \text{ } ft^3/hr}{1416.66 \text{ } Bbl/hr} [=] 6.18 \frac{ft^3 H_2}{bbl}$$

Ahora bien, como se puede observar en el DFP #1, existen dos corrientes que suministran el hidrógeno de reposición al reactor R-24001: corriente 326 y

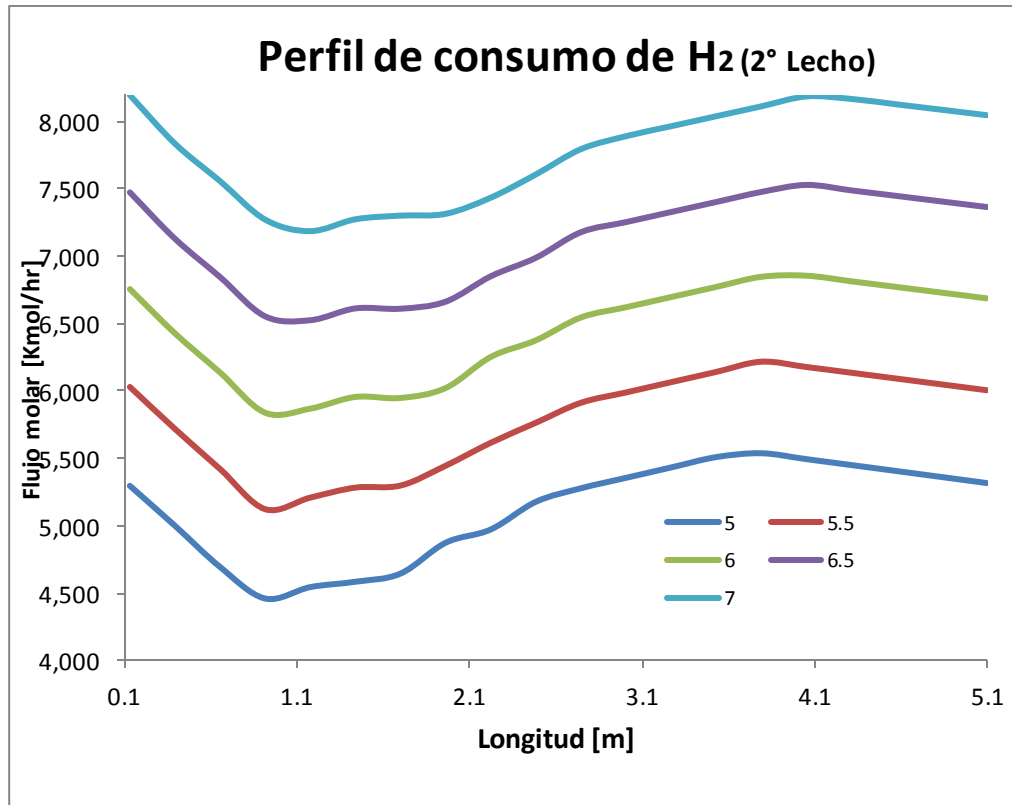
327. La primera corriente representa el 50.79% del flujo total de hidrógeno, mientras que la segunda el 49.20% por lo que ambas relaciones se conservaron en las corridas efectuadas para los casos 1-B y 2-B. Con ello, los valores de hidrógeno requerido para cada corrida quedaron determinados de la siguiente manera:

Relación H/HC	5.00	5.50	6.00	6.50	7.00
Hidrógeno Total Requerido [ft ³ /hr]	7083.00	7791.66	8500.00	9208.34	9916.67
Hidrógeno 327 [ft ³ /hr]	3597.61	3957.56	4317.34	4677.12	5036.90
Hidrógeno 326 [ft ³ /hr]	3485.39	3834.10	4182.66	4531.22	4879.77

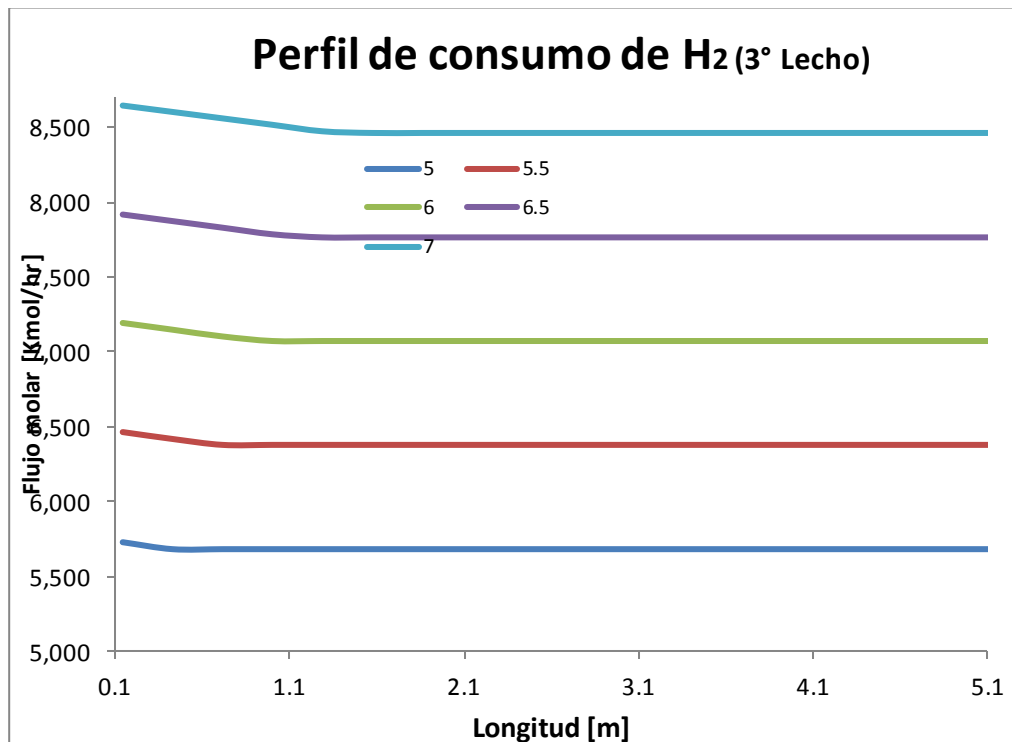
Con estos parámetros para la realización de las corridas respectivas se obtuvieron los siguientes resultados.



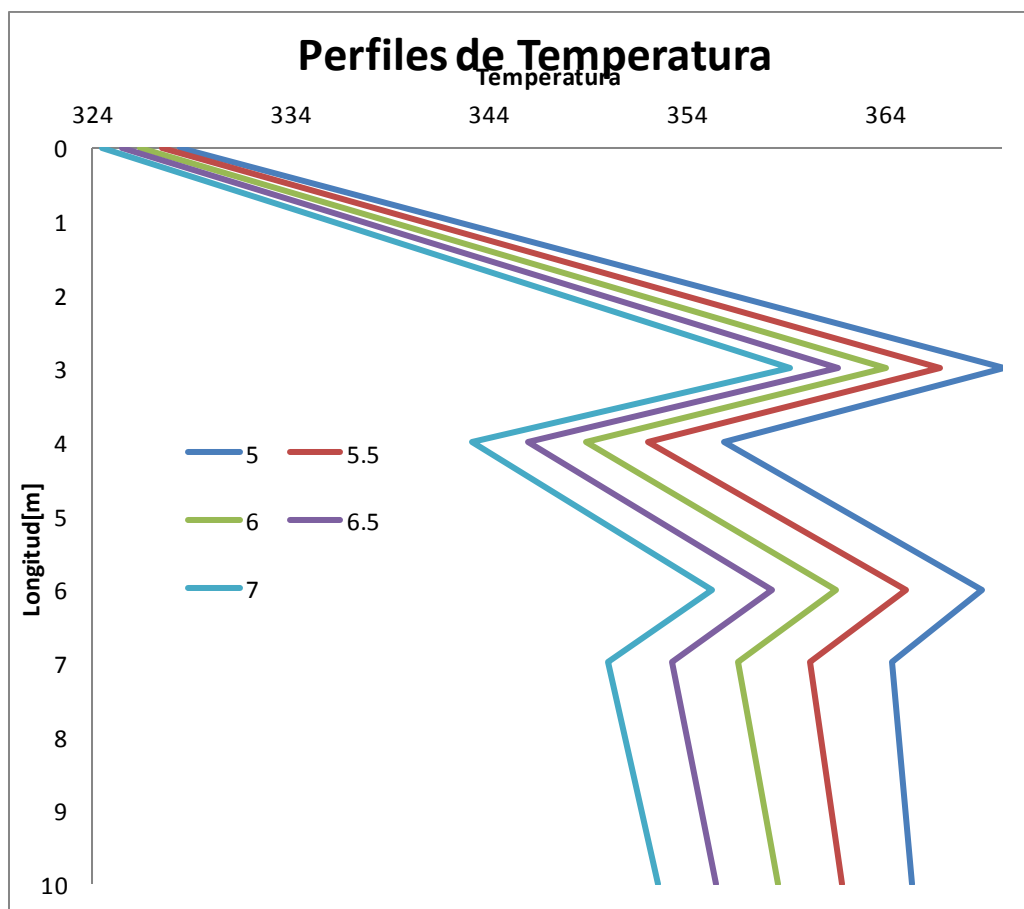
Gráfica 21. Perfiles de consumo de H₂ al variar la relación H/ HC (1° Lecho)



Gráfica 22. Perfiles de consumo de H₂ al variar la relación H/ HC (2° Lecho)



Gráfica 23. Perfiles de consumo de H₂ al variar la relación H/ HC (3° Lecho)



Gráfica 24. Perfiles de Temperatura del reactor R-24001 con respecto al cambio en la relación H/ HC.

Como se puede observar en las gráficas 21, 22 y 23 no existe un efecto observable de la relación H_2/HC en los perfiles de consumo de Hidrógeno en cada uno de los lechos, ya que las tendencias son exactamente las mismas. Lo único que varía en estas corridas únicamente es el flujo de hidrógeno disponible, ya que obviamente esta fue la variable manipulada. Así mismo, para el caso del perfil de temperatura a lo largo del reactor R-24001, la gráfica 24 muestra que tampoco hay un efecto medible al manipular la relación H_2/HC .

Estos comportamientos no se dan en un reactor real. Una explicación evidente es que diversos estudios reportados en la literatura señalan que las cinéticas de aparición y desaparición de reactivos/productos en unidades de HDT dependen de las presiones parciales de H_2 e incluso hay estudios que señalan que existe una inhibición de muchas reacciones debido al efecto de la presión parcial de H_2S .

3. Conclusiones y observaciones para trabajos posteriores

- ✓ Se desarrolló un esquema de simulación confiable para el caso de diseño de la planta, partiendo de las especificaciones de los equipos y los productos finales en la que se obtuvieron errores relativos promedio por debajo del 1%.
- ✓ Se logró de forma satisfactoria que el esquema de simulación propuesto arrojará valores casi exactos de la composición, temperatura y presión de las corrientes producto (y sub-productos). Por lo que se logró cumplir el objetivo primordial de esta tesis.
- ✓ Se asegura que la simulación desarrollada en estado estacionario puede servir como una guía de entrenamiento y capacitación para futuros usuarios interesados en la simulación de plantas hidrodesulfuradoras.
- ✓ La cinética de reacción propuesta conlleva a una mayor rapidez de reacción para todas ellas en el primer lecho catalítico, en comparación con los otros dos.
- ✓ El esquema de reacción propuesto demostró ser adecuado para explicar el consumo de hidrógeno, la generación de H_2S y el cambio del peso molecular promedio de la mezcla de reacción a través del reactor. En cambio, para fines más reales, resulta sumamente escueto en cuanto a los mecanismos de acción del azufre en las reacciones y por lo tanto no toma en cuenta la finalidad de la planta real: **La cantidad de azufre restante en el efluente del reactor.**
- ✓ El planteamiento del esquema de reacción de este trabajo únicamente surgió de la necesidad de tratar de establecer un modelo físico que le diera sentido al balance de materia de la Ingeniería Básica. Por ello se planteó como una suma de reacciones de hidrorompimiento y de hidrogenación combinadas a su vez con la liberación de H_2S para cada una de ellas. Ello

no implica que sea una consideración válida, pero podría representar una idea innovadora para desarrollar en futuros trabajos.

- ✓ Aunado al punto anterior, el cambio en la temperatura de entrada al reactor R-24001 presenta efectos considerables en los perfiles de consumo de hidrógeno y de temperatura en los 3 lechos del reactor. Esto debido a que la cinética de reacción planteada tiene una fuerte dependencia de la temperatura al plantearse como constantes de reacción de Arrhenius.
- ✓ Así mismo, el cambio en la relación H_2/HC no demostró tener un impacto en los perfiles de consumo de hidrógeno y de temperatura en los 3 lechos del reactor. Dicho aspecto es producto también de la declaración de la declaración de la cinética de reacción independiente de la concentración de hidrógeno en el reactor, lo cual significa restarle validez al modelamiento del reactor.
- ✓ El esquema de simulación planteado en este trabajo únicamente es una buena aproximación a los valores reportados por la Ingeniería Básica de la planta en su documento de balance de materia. Ya que el análisis de sensibilidad del reactor R-24001 arrojó resultados que muestran que el modelo se encuentra tan especificado para este equipo que únicamente es válido para las condiciones de operación de la ingeniería básica ya que al cambiar estas condiciones los resultados arrojados por el simulador no tienen gran variación. Por esta razón no hay una respuesta satisfactoria del sistema a cambios en las variables típicas de operación del reactor R-24001.

Finalmente, se presentan algunas recomendaciones que pueden evaluarse en trabajos posteriores:

- ✓ En un futuro cercano, el esquema de simulación presentado en este trabajo puede ser validado mediante datos obtenidos de la planta real, con lo que posteriormente se podría ajustar un modelamiento más apegado a la realidad. Ya que como se ha mencionado en este documento, al momento

se carece de datos reales de la presente planta dado su proceso de puesta en marcha.

- ✓ Con base en este trabajo, se puede tratar de establecer un esquema de simulación en el cual se tome en cuenta la cantidad de azufre en cada corriente de proceso, ya que esta variable es de vital importancia en el objetivo que persigue la planta real.
- ✓ Tomando como punto de partida el esquema de simulación desarrollado se pueden evaluar diferentes cinéticas que arrojen una mayor flexibilidad del reactor R-24001, con lo que se pueda asegurar que este representa el proceso real de una mejor manera.

4. Referencias/Bibliografía.

Allinger Norman L., Johnson Carl R., Química Orgánica. 1971, 2° edición. Edebé

Ancheyta J, Aguirar-Rodriguez E. *Hydrotreating of straight run gas oil-leght cycle oil blends.. Applied Catalysis A: General* 180, 195-205 (1999)

Ancheyta J. *Modeling and Simulation of catalytic reactors for petroleum refining.* John Wiley & Sons, Inc. Primer edición 2011.

Centro de Energía Renovable. Universidad Autónoma de Guadalajara (CER-UAG). *Biodiesel: Energético para el autotransporte público del estado de Jalisco.* Documento elaborado a solicitud del Consejo Económico y Social del Estado de Jalisco (CESJAL).Enero, 2010.

Carlson Eric C. *Don't Gamble with physical properties for simulation.* Chemical Engineering Process. 92. 35-46 (1996).

Carberry. *Chemical and catalytic reaction engineering.* Mc Graw Hill. (1890).

Campbell, Robert. *Pobre calidad de crudo maya afecta refineries de mexicana PEMEX.* Reporte de la cadena de noticias Reuters, México. Junio, 2010.

Cookson D, Smith B, & Johnston R.M. *Relationships between diesel fuel ignition quality and composition. Fuel.,* 72(5), 661-664 (1993).

Ciria, J. *Propiedades y Características de combustibles diesel y biodiesel.* Documento web. [en línea].

[Gipuzkoa, España]: Julio de 2008. [ref. de 1 abril 2011].

Disponibile en World Wide Web:

<<http://www.wearcheckiberica.es/documentacion/doctecnica/combustibles.pdf>>

Cheng Z, Fang X, Zeng R. *Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and counter-currently operated fixed bed reactors*. Chemical Engineering Science., 59, 5465-5472 (2004).

Chowdry R. *Trickle Bed Reactor Model for Desulfurization and De-aromatization of diesel*. AIChE Journal., 48 (1), 126-135 (2002).

Fuentes, Sergio. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo de Cultura Económica. México, 1988.

Farag H., Mochida I., K. Sakanishi. *Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 194–195 (2000) 147–157.

Fogler, Scott. *Elements of Chemical Reactions Engineering*. Prentice Hall. Michigan, 1992.

Gómez Suárez, M. I. *Segunda etapa de hidrotratamiento catalítico de gasóleos del petróleo maya empleando catalizadores CoMo y NiMo soportados*. Tesis Maestría. Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Diciembre 2005. Derechos Reservados © 2005, Universidad de las Américas Puebla.

González R. *Apuntes de simulación y optimización de procesos*. CIEP-FCQ-UASLP. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 2006.

Himmelblau D M., Bischoff K. *Process Analysis & Simulation*. John Wiley & Sons (1976). Reverté.

IFQC. *International Diesel Rankings-Top 100 Sulfur*. Diciembre 2010. Documento web. [en línea]. [Houston, Texas]: Abril 2011.[ref. de 12 abril 2011]. Disponible en World Wide Web: <http://www.ifqc.org/NM_Top5.aspx >

Lecrenay E, Kinya S. *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over comercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalyst: Activity and reaction scheme*. *Catalysis Today* 39, 13-20 (1997).

Levenspiel, O.; *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed. Reverté. 2 ed. 1987.

Martínez, E. *Surtirá PEMEX Diesel-UBA a Metrobus y RTP*. Periódico El Universal. Ciudad de México. Año: 2008, Septiembre 23. Documento web. [en línea]. [México, D.F]: Septiembre 2008. [ref. de 9 junio 2011]. Disponible en World Wide Web: <<http://www.eluniversal.com.mx/notas/540886.html>>

M.S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity, P. Rayo., *Efecto del soporte y el diámetro de poro en la hidrodemetalización de crudo maya*. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (003). Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. Distrito Federal, México. 227-235.

Pemex. Comunicación Social. *Cantarel: Pasado, presente y futuro*[en línea]. [México, DF]: Julio de 2008.[ref. de 23 febrero 2011]. Disponible en World Wide Web:
< <http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionid=137&catid=12222>>

Pérez Vega, Ignacio. *Pemex garantiza diesel UBA para el Macrobus*. *Diario Milenio*. Guadalajara, Jalisco. [en línea]. [Guadalajara, Jal]: Noviembre de 2008.[ref. de 23 marzo 2011]. Disponible en World Wide Web: <<http://impreso.milenio.com/node/8109715>>

Pulido B, Javier. *Próximo el arranque de la refinería Lázaro Cárdenas*. Diario Imagen del Golfo. Coatzacoalcos, Ver. [en línea]. [Coatzacoalcos, Ver.]: Febrero de 2011.[ref. de 23 marzo 2011]. Disponible en World Wide Web: <<http://www.imagendelgolfo.com.mx/resumen.php?id=229788>>

Rodríguez, E. *Construir Proyectos sobre Rezagos*. Petróleo y Energía., 45. Julio 2010. [en línea]. [México, D.F.]: Mayo de 2011.[ref. de 3 mayo 2011]. Disponible en World Wide Web: <<http://www.petroleoenergia.com/2010/07/pemex-refinacion>>

Sepehr S, Arshad A, & Mehdi R. *4-Lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involving hydrogen consumption*. Korean J. Chem. Eng., 27(4), 1099-1108 (2010).

Secretaría de Energía (SENER). *Prospectiva de petrolíferos (2010-2015)*. 2010

Seader, J.D. Henley, E. J. Roper, D K., *Procesos de separación*. John Wiley & Sons.

Seinfeld, John H. ; Pandis, Spyros N. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. © 2006 John Wiley & Sons.

Song, Ch. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today. 86 (2003), 211-263.

Wauquier J. *Le raffinage du pétrole. Tome I. Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication*. 1994, Editions Technip. Paris, Francia.

Whitehurst D.D., H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida, *Assessment of limitations and potentials for improvement in deep desulfurization through detailed kinetic analysis of mechanistic pathways*, Catal. Today 45 (1998) 299–305.

5. Apéndices

5.1. Mecanismos y parámetros cinéticos de compuestos modelo de azufre.

En este anexo se presentan las cinéticas, mecanismos y parámetros de reacción empleados para el esquema de reacción de la U-24'000 tomando en cuenta que cada compuesto representaría el 2.43% en peso de azufre de la corriente de entrada al reactor. Lo cual equivale a 4'803.5 kg/hr de cada uno de los diferentes compuestos de azufre usados como modelo.

Para cada compuesto se presenta una tabla con las principales características del respectivo estudio reportado en la literatura.

Benzotiofeno (Van Parijs, 1986)

Tipo de Reactor	PFR
Intervalo de temperatura [°C]	240-300
Intervalo de presión [Kg/cm ²]	2.07-31
Catalizador empleado	CoMo/Al ₂ O ₃
Medio de disolución	n-heptano

El mecanismo de reacción presentado en este estudio corresponde al siguiente:

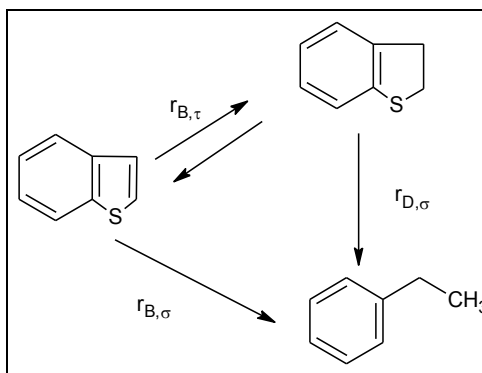


Ilustración 12. Esquema de reacción del BT

A partir de lo que se reportan las siguientes ecuaciones cinéticas, con sus respectivos parámetros:

1. Hidrogenólisis del BT en sitios σ :

$$r_{B,\sigma} = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_B P_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{H_2S,\sigma} \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{B,\sigma} (P_B P_D)\right]^3}$$

2. Hidrogenólisis del 1,2-dihidrobenzotiofeno en sitios σ :

$$r_{D,\sigma} = \frac{k_{D,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_D P_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{H_2S,\sigma} \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} + K_{B,\sigma} (P_B P_D)\right]^3}$$

3. Hidrogenación de BT en sitios τ :

$$r_{B,\tau} = \frac{k_{*B,\tau} K_{B,\tau} \left(P_B P_{H_2} - \frac{P_D}{K_1}\right)}{\left[1 + K_{B,\tau} (P_B + P_D) + K_{E,\tau} P_E\right]^3}$$

Dónde:

B: Benzotiofeno

$$K_{B,\sigma} = 19.3$$

D: 1,2-dihidrobenzotiofeno

$$K_{H_2S,\sigma} = 211$$

E: Etilbenceno

$$K_{H_2,\sigma} = 0.358$$

$$k_{B,\sigma} = 9.4 \times 10^2 e^{\frac{-17.6 [kJ/mol]}{RT}}$$

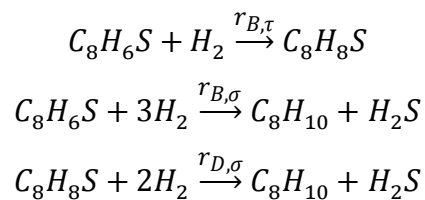
$$k_{*B,\tau} = 8.84 \times 10^4 e^{\frac{-24.1 [kJ/mol]}{RT}}$$

$$k_{D,\sigma} = 2.1 \times 10^8 e^{\frac{-31.3 [kJ/mol]}{RT}}$$

$$K_{B,\tau} = 2.05$$

$$K_{E,\tau} = 294$$

De tal forma que las reacciones se plantean de la siguiente forma en el simulador:



Dibenzotiofeno (Froment, 1996)

Tipo de Reactor	PFR
Intervalo de temperatura [°C]	240-300
Intervalo de presión [Kg/cm ²]	51- 81.5
Catalizador empleado	CoMo/Al ₂ O ₃
Medio de disolución	Parapur(FINA): 5.23% n-decano 48.42% n-undecano 33.64% n-dodecano 12.52% n-tridecano 0.19% n-tetradecano

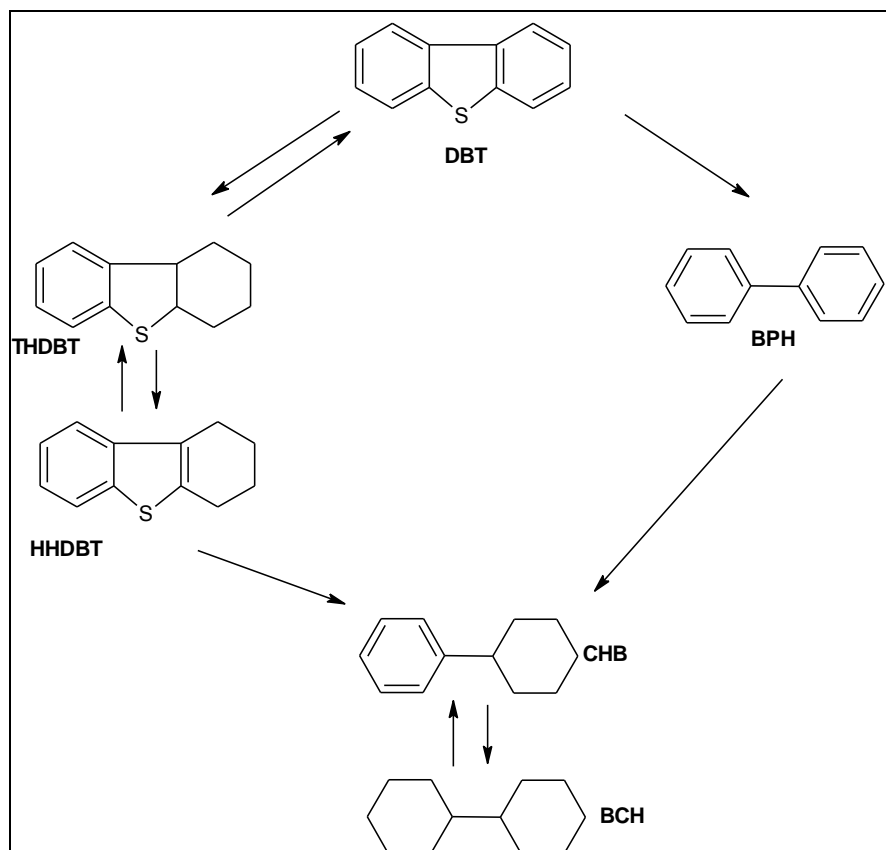
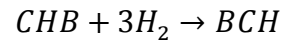
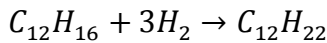
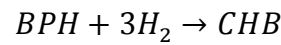
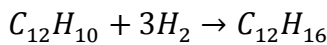
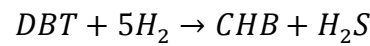
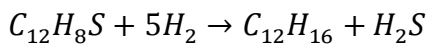
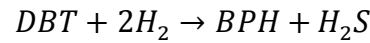
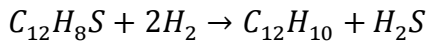


Ilustración 13. Esquema de reacción del DBT.

Como se puede apreciar en el esquema de reacción, la HDS del DBT involucra dos rutas paralelas:

- 1) La hidrogenólisis del enlace C-S para obtener como producto el Bifenil.
- 2) La hidrogenación de uno de los anillos bencénicos, seguida de una rápida hidrogenólisis del enlace C-S para dar como resultado ciclobenceno.

Las correspondientes reacciones químicas son presentadas a continuación:



Es generalmente aceptado que existan dos tipos de sitios de adsorción sobre la superficie del catalizador, uno en donde el DBT y sus productos se adsorben competitivamente y otro sitio donde únicamente se adsorbe el H₂. A continuación se presentan las ecuaciones de rapidez de reacción basadas en este hecho de competitividad en la adsorción:

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3}$$

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{H,\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH}\right)^3}$$

$$r_{BPH,\tau} = \frac{k_{BPH,\tau} K_{H,\tau} K_{BPH,\tau} C_{BPH} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH}\right)^3}$$

$$r_{CHB,\tau} = \frac{k_{CHB,\tau} K_{H,\tau} K_{CHB,\tau} C_{CHB} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH}\right)^3}$$

Cuyos parámetros corresponden a los siguientes:

Índice del Componente	k [Kmol / Kg _{cat} hr]	K_{ads} [m ³ / Kmol]
DBT, σ	$2.44336 \times 10^{10} e^{\frac{-122770^{11}}{RT}}$	7.56868
H, σ	-	$3.36312 \times 10^{-11} e^{\frac{113232}{RT}}$
BPH, σ	-	$3.84984 \times 10^{-4} e^{\frac{48214}{RT}}$
H ₂ S, σ	-	$1.47118 \times 10^{-8} e^{\frac{105670}{RT}}$
DBT, τ	$2.86757 \times 10^{16} e^{\frac{-186190}{RT}}$	$2.50395 \times 10^{-7} e^{\frac{76840}{RT}}$
H, τ	-	$1.40255 \times 10^{-15} e^{\frac{142693}{RT}}$
BPH, τ	$3.41120 \times 10^{23} e^{\frac{-255714}{RT}}$	$4.96685 e^{\frac{37899}{RT}}$
CHB, τ	2.50235×10^2	1.35325×10^{-3}

Tabla 41. Parámetros cinéticos del DBT.

4,6-DMDBT (Chen, 2004)

Tipo de Reactor	Reactor de lecho escurrido (TBR)
Intervalo de temperatura [°C]	360-400
Intervalo de presión [Kg/cm²]	62
Catalizador empleado	Extrudados comerciales de NiMo/Al ₂ O ₃ . ϕ=1.6mm L=5 mm
Medio de disolución	Aceite cíclico ligero TBP(139.5-446.5 °C)

En este estudio se emplearon modelos simplificados para establecer la cinética de HDS de 14 compuestos de azufre altamente refractarios, entre los que destaca el 4,6-DMDBT por tener una reactividad relativa muy baja.

La Ilustración 13 muestra el modelo de dos rutas seguido en este artículo, en el cual se han asumido reacciones de primer orden respecto al azufre y de orden

¹¹ Unidades de Ea=[kJ / Kmol]

cero con respecto al hidrógeno (debido al exceso planteado en los experimentos) para las cuatro reacciones.

También en esta figura se ha asumido que la hidrogenación del 4,6-DMDBT a 4,6-THDBT es una reacción reversible, mientras que este último compuesto es convertido en el 1-M-3-MCHB a través del rompimiento C-S.

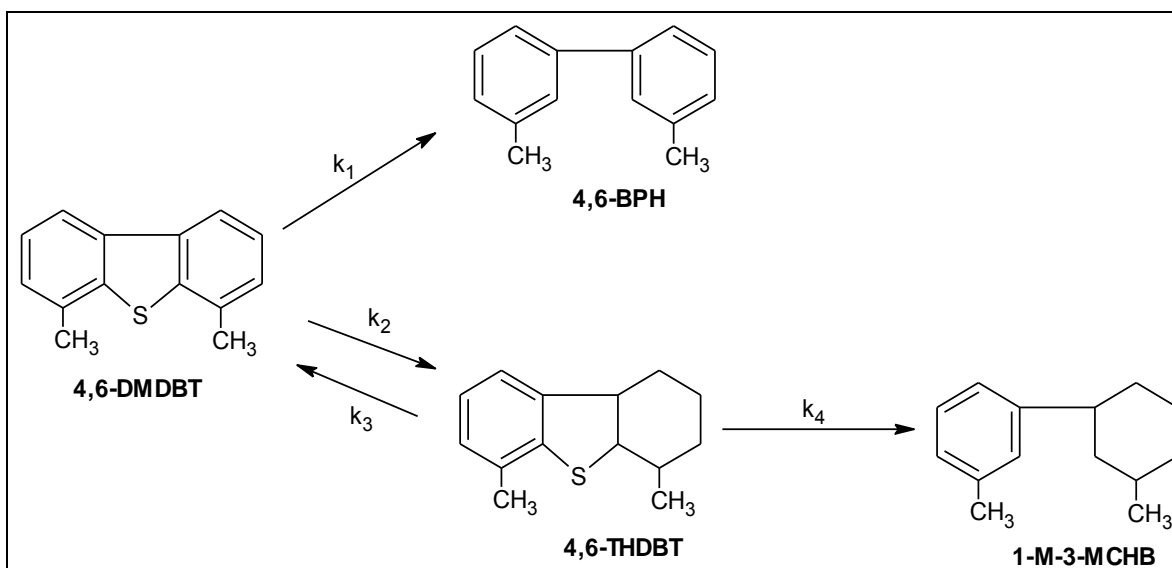


Ilustración 14. Mecanismo de reacción del 4,6-DMDBT.

Con ello, la rapidez de reacción de HDS puede ser escrita como:

- Ruta Directa:

$$r_1 = k_1 C_{4,6-DMDBT}$$

Siendo k_1 la constante de rapidez de reacción para la hidrogenólisis directa del 4,6-DMDBT.

- Ruta Indirecta:

$$r_2 = k_2 C_{4,6-DMDBT} - k_3 C_{4,6-THDBT}$$

$$r_{4,6-THDBT} = k_2 C_{4,6-DMDBT} - k_3 C_{4,6-THDBT} - k_4 C_{4,6-THDBT}$$

En donde k_2 y k_3 representan las constantes de hidrogenación e hidrogenación respectivamente.

Es de señalar que todas estas constantes de rapidez de reacción pueden ser expresadas mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_{0,i} e^{\frac{-Ea_i}{RT}}, \quad i = 1,4$$

Por último, se presentan los parámetros cinéticos desprendidos de este título:

Hidrogenólisis		Hidrogenación		Des-hidrogenación		Rompimiento enlace C-S	
$k_{0,1}$	Ea_1^{12}	$k_{0,2}$	Ea_2	$k_{0,3}$	Ea_3	$k_{0,4}$	Ea_4
2.67E+09	1.16E+05	4.17E+10	1.20E+05	1.32E+14	1.47E+05	7.21E+09	8.61E+04

Tabla 42. Parámetros cinéticos del 4,6-DMDBT

¹² [kJ/Kmol]

5.2. Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Reacción.

Intercambiadores de calor				
Clave	Servicio			
E-24001	Intercambiador Carga/Diesel Producto	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	7.00	7.287	4%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	236.00	236.2	0%
	T salida [°C]	174.00	169.9	2%
	Flujo [kg/hr]	180,957.00	175,948.14	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	38.00	38.06	0%
	T salida [°C]	113.00	113	0%
	Flujo [kg/hr]	196,408.00	197,674.71	1%
E-24002 A/B	Primer Intercambiador Carga/Efluente del Reactor	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	19.62	15.87	19%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	307.00	307	0%
	T salida [°C]	231.00	231.3	0%
	Flujo [kg/hr]	217,413.00	211,554.97	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	113.00	116.4	3%
	T salida [°C]	258.00	252.4	2%
	Flujo [kg/hr]	196,408.00	197,674.71	1%
E-24003 A/B	Intercambiador Hidrógeno/Efluente del Reactor	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	6.57	6.495	1%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	334.00	334.2	0%
	T salida [°C]	307.00	307	0%
	Flujo [kg/hr]	217,413.00	211,554.97	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	105.00	105.3	0%
	T salida [°C]	317.00	318.1	0%
	Flujo [kg/hr]	10,364.00	10,364.50	0%

E-24005 A/B	Segundo Intercambiador Carga/Efluente del Reactor	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	5.86	5.79	0.01
	TUBOS			
	T entrada [°C]	357.00	357.4	0%
	T salida [°C]	334.00	334.3	0%
	Flujo [kg/hr]	217,413.00	211,554.97	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	264.00	258	2%
	T salida [°C]	343.00	336.3	2%
Flujo [kg/hr]	82,709.00	83,215.68	1%	
Aeroenfriadores				
EA-24001	Enfriador de Hidrógeno de Recirculación	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	13.81	13.55	2%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	148.00	150.3	2%
	T salida [°C]	54.00	54	0%
Flujo [kg/hr]	65,097.00	64,480.50	1%	
Recipientes				
D-24002	Separador Caliente de Alta Presión	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	231	231.3	0%
	Flujo Vapor m3/hr	245	246.3	1%
	Flujo liquido m3/hr	206	205.5	0%
Bombas				
P-24001 A/B/R	Bomba de Carga	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m3/h]	225.00	227.693073	1%
	ΔP [Kg/cm ²]	92.00	92	2%
Reactores				
R-24001	T inicio [°C]	328.00	326.10	1%
	T final [°C]	357.00	357.50	0%
	P inicio [Kg/cm ²]	79.50	80.00	1%
	P final [Kg/cm ²]	76.00	73.97	3%

5.3. Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Fraccionamiento.

Intercambiadores de calor				
Clave	Servicio			
E-24006	Intercambiador Alimentación/Fondos de la Estabilizadora	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	7.08	6.73	5%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	344.00	345.1	0%
	T salida [°C]	290.00	290.8	0%
	Flujo [kg/hr]	180,957.00	175,948.14	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	234.00	235.7	1%
	T salida [°C]	293.00	293	0%
	Flujo [kg/hr]	175,636.00	170416.173	3%
E-24007	Generador de vapor	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	5.24	5.209	1%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	290.00	290.8	0%
	T salida [°C]	247.00	247.1	0%
	Flujo [kg/hr]	180,957.00	175,948.14	3%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	216.00	216.1	0%
	T salida [°C]	220.00	225.3	2%
	Flujo [kg/hr]	11,440.00	11,440.11	0%
E-24008	Precalentador de Alimentación a Generador de Vapor	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	1.26	1.26	0%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	110.00	110.3	0%
	T salida [°C]	216.00	216.1	0%
	Flujo [kg/hr]	11,440.00	11,440.11	0%
	CORAZA			
T entrada [°C]	247.00	247.1	0%	

	T salida [°C]	236.00	236.2	0%
	Flujo [kg/hr]	180,957.00	175,948.14	3%
E-24011	Enfriador de Descarga del Compresor de Gas Amargo	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	0.0383	0.0335	13%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	-	-	-
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
	CORAZA			
	T entrada [°C]	78.00	63.81	18%
	T salida [°C]	38.00	38	0%
	Flujo [kg/hr]	759.00	797.189672	5%
E-24012	Enfriador de Naftas	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	0.10	0.099	4%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	-	-	-
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
	CORAZA			
	T entrada [°C]	54.00	53.26	1%
	T salida [°C]	38.00	38	0%
	Flujo [kg/hr]	11,762.00	11,898.56	1%
Aeroenfriadores				
EA-24004	Enfriador Diesel Producto	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	11.51	11.01	4%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	174.00	170	2%
	T salida [°C]	55.00	55	0%
	Flujo [kg/hr]	180,957.00	175,948.14	3%
EA-24005	Condensador de Torre Estabilizadora	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	7.64	7.72	1%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	202.00	203.7	1%
	T salida [°C]	54.00	54	0%
	Flujo [kg/hr]	51,038.00	51,854.81	2%
EA-24006	Enfriador Final de gases	Diseño	Simulación	% error

	Q [MMKcal/h]	0.32	0.31	3%
TUBOS				
	T entrada [°C]	234.00	235.40	1%
	T salida [°C]	55.00	55	0%
	Flujo [kg/hr]	1,644.00	1605.5	2%
Recipientes				
D-24008	1° Separador de Diesel	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	239.00	235.4	2%
	Flujo Vapor m3/hr	4.39	4.2	3%
	Flujo liquido m3/hr	239.72	201.3	16%
	P _{op} [Kg /cm2]	12.13	12.1	0%
D-24009	2° Separador de Diesel	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	57.00	55.45	3%
	Flujo Vapor m3/hr	2.42	3.14425343	30%
	Flujo liquido m3/hr	24.03	22.5745312	6%
	P _{op} [Kg /cm2]	11.43	11.43	0%
D-24010	Acumulador de reflujo de la torre Estabilizadora	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	54.00	54.00	0%
	Flujo Vapor m3/hr	1.43	0.74	48%
	Flujo liquido m3/hr	71.60	67.35	6%
	P _{op} [Kg /cm2]	3.78	4.09	8%
D-24011	Tanque de succión del compresor de gas amargo	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	54.00	54	0%
	Flujo Vapor m3/hr	0.80	0.73955463	8%
	Flujo liquido m3/hr	-	-	-
	P _{op} [Kg /cm2]	3.78	4.0934	8%
D-24013	Tanque separador a la descarga del compresor de gas amargo	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	38.00	38	0%
	Flujo Vapor m3/hr	3.54	3.83470229	8%
	Flujo liquido m3/hr	3.55E-02	2.89E-02	19%
	P _{op} [Kg /cm2]	8.83	8.83	0%
Bombas				
P-24004 /R	Bomba de Reflujo de Torre Estabilizadora	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m3/h]	71.60	67.35	6%

	ΔP [Kg/cm ²]	5.95	5.95	0%
P-24005 /R	Bomba de Diesel Producto	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	299.70	207.055099	31%
	ΔP [Kg/cm ²]	8.70	8.6	1%
Torres				
T-24002	Torre Estabilizadora	Diseño	Simulación	% error
	T fondo [°C]	325.00	344.4	6%
	T domo [°C]	231.00	203.7	12%
	P fondo [Kg / cm ²]	4.50	4.48	0%
	P domo [Kg / cm ²]	4.10	4.13	1%
	Flujo [kg/hr] alimentación 1	28,875.00	39690.9859	37%
	Flujo [kg/hr] alimentación 2	162,600.00	170,416.17	5%
Compresores				
C-24004	Compresor degas amargo	Diseño	Simulación	% error
	1° etapa			
	ΔP [Kg/cm ²]	2.57	2.57	0%
	Flujo [m ³ /hr]	250.00	256.91	3%
	2° etapa			
	ΔP [Kg/cm ²]	3.53	3.53	0%
	Flujo [m ³ /hr]	188	241.129899	28%

5.4. Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Compresión.

Aeroenfriadores				
EA-24002	Enfriador Diesel Producto	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	1.15	1.04	10%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	174.00	132.2	24%
	T salida [°C]	55.00	55	0%
	Flujo [kg/hr]	4,018.10	4018.15712	0%
EA-24007	Enfriador de Recirculación del Compresor de Reposición	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	0.84	0.08	0.90
	TUBOS			
	T entrada [°C]	-	-	-
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
Recipientes				
D-24007	Tanque K.O. de succión del Compresor de Recirculación	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	57.00	55.98	2%
	Flujo Vapor m3/hr	250.80	219.65	12%
	Flujo liquido m3/hr	-	-	-
	P _{op} [Kg /cm ²]	72.00	71	1%
D-24014	Tanque K.O. de succión del Compresor de H2 de Reposición	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	55.00	55	0%
	Flujo Vapor m3/hr	2,753.00	2704	2%
	Flujo liquido m3/hr	-	-	-
	P _{op} [Kg /cm ²]	18.23	18.22	0%
D-24071	Separador de Gas Dulce	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	38.00	38	0%
	Flujo Vapor m3/hr	3.30	3.30	0%

	Flujo liquido m3/hr	-	-	-
	P _{op} [Kg /cm2]	8.60	8.6	0%
Compresores				
C-24001	Compresor de H ₂ de reposición	Diseño	Simulación	% error
	1° etapa			
	ΔP [Kg/cm2]	13.6	13.6	0%
	Flujo [m3/hr]	-	-	-
	2° etapa			
	ΔP [Kg/cm2]	23.717	23.717	0%
	Flujo [m3/hr]	-	-	-
	3° etapa			
	ΔP [Kg/cm2]	41.32	41.32	0%
	Flujo [m3/hr]	52.4	56.8	8%
C-24002	Compresor de H ₂ de recirculación	Diseño	Simulación	% error
	ΔP [Kg/cm2]	24.133	24.133	0%
	Flujo [m3/hr]	2870	2100.86089	27%

5.5. Tablas Resumen de los resultados de la simulación. Sección de Endulzamiento.

Intercambiadores de calor				
Clave	Servicio			
E-24071 A/B	Enfriador de Amina Pobre	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	0.17	0.1756	0.04
	TUBOS			
	T entrada [°C]	-	-	-
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
	CORAZA			
	T entrada [°C]	55.00	55.34	1%
	T salida [°C]	38.00	38	0%
	Flujo [kg/hr]	10,806.00	10,806.27	0%
E-24072	Intercambiador de Amina Pobre/Rica	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	4.52	5.14	0.14
	TUBOS			
	T entrada [°C]	66.00	63.63	4%
	T salida [°C]	95.00	95	0%
	Flujo [kg/hr]	171,301.00	171,407.98	0%
	CORAZA			
	T entrada [°C]	124.00	123.5	0%
	T salida [°C]	94.00	93.08	1%
	Flujo [kg/hr]	167,067.00	167,062.52	0%
E-24073 A/B	Rehervidor de la Torre Regeneradora de Amina	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	23.63	23.62	0%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	-	-	-
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
	CORAZA			
	T entrada [°C]	123.00	123	0%
	T salida [°C]	124.00	123.5	0%
	Flujo [kg/hr]	211,864.00	158,722.21	25%

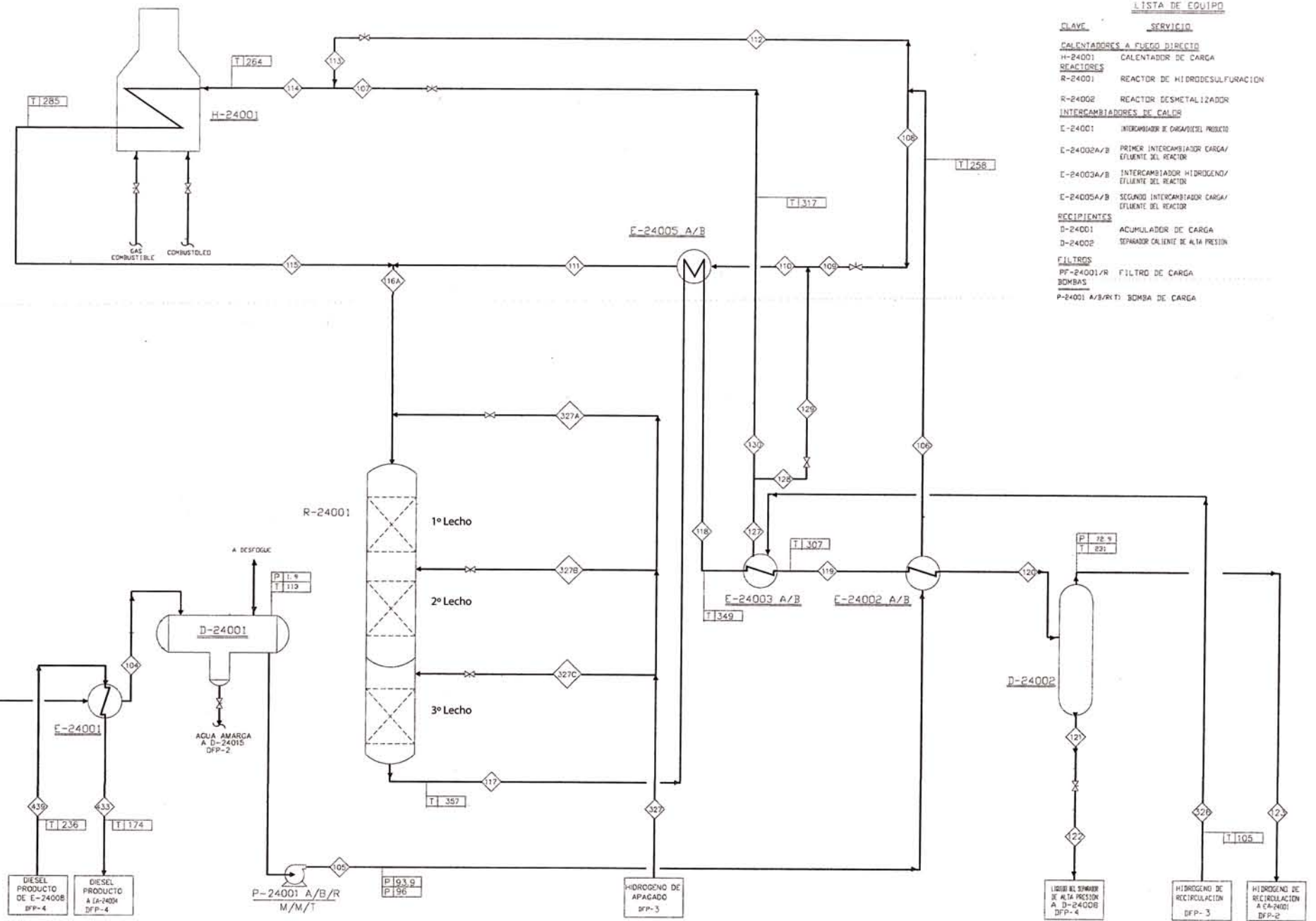
E-24074 A/B	2° Condensador de la Regeneradora de Amina.	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	0.76	0.7794	2%
	TUBOS			
	T salida [°C]	-	-	-
	Flujo [kg/hr]	-	-	-
	CORAZA			
	T entrada [°C]	55.00	60	9%
	T salida [°C]	38.00	38	0%
Flujo [kg/hr]	32,982.00	33,129.36	0%	
Aeroenfriadores				
EA-24071	Enfriador de Amina Pobre Regenerada	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	6.03	6.193	3%
	TUBOS			
	T entrada [°C]	95.00	93.22	2%
	T salida [°C]	55.00	55	0%
	Flujo [kg/hr]	167,067.00	167,062.52	0%
EA-24072	Primer Condensador de la Regeneradora de Amina	Diseño	Simulación	% error
	Q [MMKcal/h]	16.73	16.73	0.00
	TUBOS			
	T entrada [°C]	118.00	116.2	2%
	T salida [°C]	55.00	60	9%
	Flujo [kg/hr]	32,982.00	33,129.36	0%
Recipientes				
D-24071	Separador de gas dulce	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	38.00	38	0%
	Flujo Vapor m3/hr	3.05	3.30	8%
	Flujo liquido m3/hr	-	-	-
	P _{op} [Kg /cm ²]	8.60	8.6	0%
D-24072	Asentador de amina rica	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	65.00	63.5	2%
	Flujo Vapor m3/hr	0.21	0.3	25%
	Flujo liquido m3/hr	181.66	170.0	6%
	P _{op} [Kg /cm ²]	1.50	1.5	0%
D-24074	Asentador de amina rica	Diseño	Simulación	% error
	T op [°C]	38.00	38	0%
	Flujo Vapor m3/hr	5.67	5.7	1%
	Flujo liquido m3/hr	30.26	28.7	5%

	P _{op} [Kg/cm ²]	1.94	1.79	8%
Bombas				
P-24004 /R	Bomba de Amina Pobre de Alta Presión	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	162.70	167.354707	3%
	ΔP [Kg/cm ²]	72.90	72.9	0%
P-24071 /R	Bomba de amina rica	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	217.92	169.98	22%
	ΔP [Kg/cm ²]	5.70	5.7	0%
P-24072 /R	Bomba de Amina Pobre	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	11.10	10.64	4%
	ΔP [Kg/cm ²]	10.20	10.2	0%
P-24073 /R	Bomba de Amina Regenerada	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	178.20	164.44	8%
	ΔP [Kg/cm ²]	4.50	4.5	0%
P-24074 /R	Bomba de reflujo de la regeneradora	Diseño	Simulación	% error
	Flujo [m ³ /h]	30.20	28.71	5%
	ΔP [Kg/cm ²]	4.40	4.4	0%
Torres				
T-24001	Torre lavadora	Diseño	Simulación	% error
	T fondo [°C]	67	67	0%
	T domo [°C]	57	57	0%
	P fondo [Kg / cm ²]	72.4	72.4	0%
	P domo [Kg / cm ²]	72	72	0%
	Flujo [kg/hr] alimentación Gas	55863	55781.5264	0%
	Flujo [kg/hr] alimentación Amina	162695	156260.992	4%
T-24071	Endulzadora de gases	Diseño	Simulación	% error
	T fondo [°C]	49.00	48.79	0%
	T domo [°C]	38.00	38	0%
	P fondo [Kg / cm ²]	8.95	8.95	0%
	P domo [Kg / cm ²]	8.60	8.6	0%
	Flujo [kg/hr] alimentación Gas	2,706.00	2,701.09	0%
	Flujo [kg/hr] alimentación Amina	11,073.00	10,806.27	2%
T-24072	Regeneradora de Amina	Diseño	Simulación	% error
	T fondo [°C]	124.00	123	1%
	T domo [°C]	118.00	116.2	2%
	P fondo [Kg / cm ²]	2.27	3.36	48%
	P domo [Kg / cm ²]	2.10	1.97	6%
	Flujo [kg/hr] Alimentación	178,172.00	178,172.00	0%

5.6. DFP's de Ingeniería Básica vs. DFP's de esquema de simulación.

NOTAS

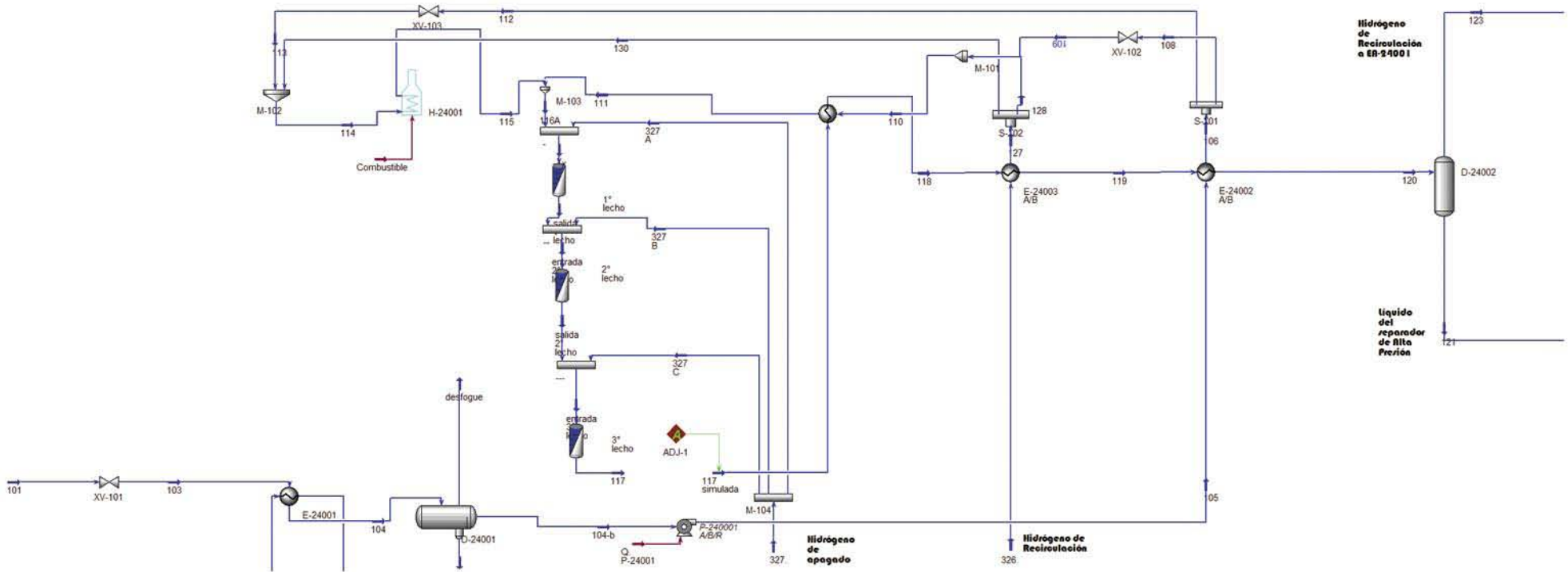
- 1.- LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN KG/CM2. MAN Y °C RESPECTIVAMENTE.
- 2.- PRESION DE ENTRADA AL REACTOR 78.5 KG/CM2. MAN EN INICIO DE CORRIDA Y 80 KG/CM2. MAN EN FINAL DE CORRIDA



LISTA DE EQUIPO

CLAVE	SERVICIO
CALENTADORES A FUEGO DIRECTO	
H-24001	CALENTADOR DE CARGA
REACTORES	
R-24001	REACTOR DE HIDRODESULFURACION
R-24002	REACTOR DESMETALIZADOR
INTERCAMBIADORES DE CALOR	
E-24001	INTERCAMBIADOR DE CARGA/EFLENTE DEL REACTOR
E-24002A/B	PRIMER INTERCAMBIADOR CARGA/EFLENTE DEL REACTOR
E-24003A/B	INTERCAMBIADOR HIDROGENO/EFLENTE DEL REACTOR
E-24005A/B	SEGUNDO INTERCAMBIADOR CARGA/EFLENTE DEL REACTOR
RECIPIENTES	
D-24001	ACUMULADOR DE CARGA
D-24002	SEPARADOR CALIENTE DE ALTA PRESION
FILTROS	
PF-24001/R	FILTRO DE CARGA
BOMBAS	
P-24001 A/B/R/T	BOMBA DE CARGA

<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm2 m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p> <p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE REACCIÓN</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
			<p>PROYECTO: TESIS</p>	<p>No. DE DIBUJO DFP-1</p>



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



LSyOp

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

SECCIÓN DE REACCIÓN

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
"U-24000"

DIBUJO:

YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN

PROYECTO: TESIS

No. DE DIBUJO

LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E

ELABORADO EN MÉXICO, D.F.

DFP-2

NOTAS:

1 - LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² MAN Y °C, RESPECTIVAMENTE

LISTA DE EQUIPO

CLAVE SERVICIO
TORRES
 T-24001 TORRE LAVADORA

INTERCAMBIADORES DE CALOR

E-24014 A/B ENFRIADOR DE AGUA AMARGA

ENFRIADORES CON AIRE

EA-24001 ENFRIADOR DE HIDROGENO DE RECIRCULACION

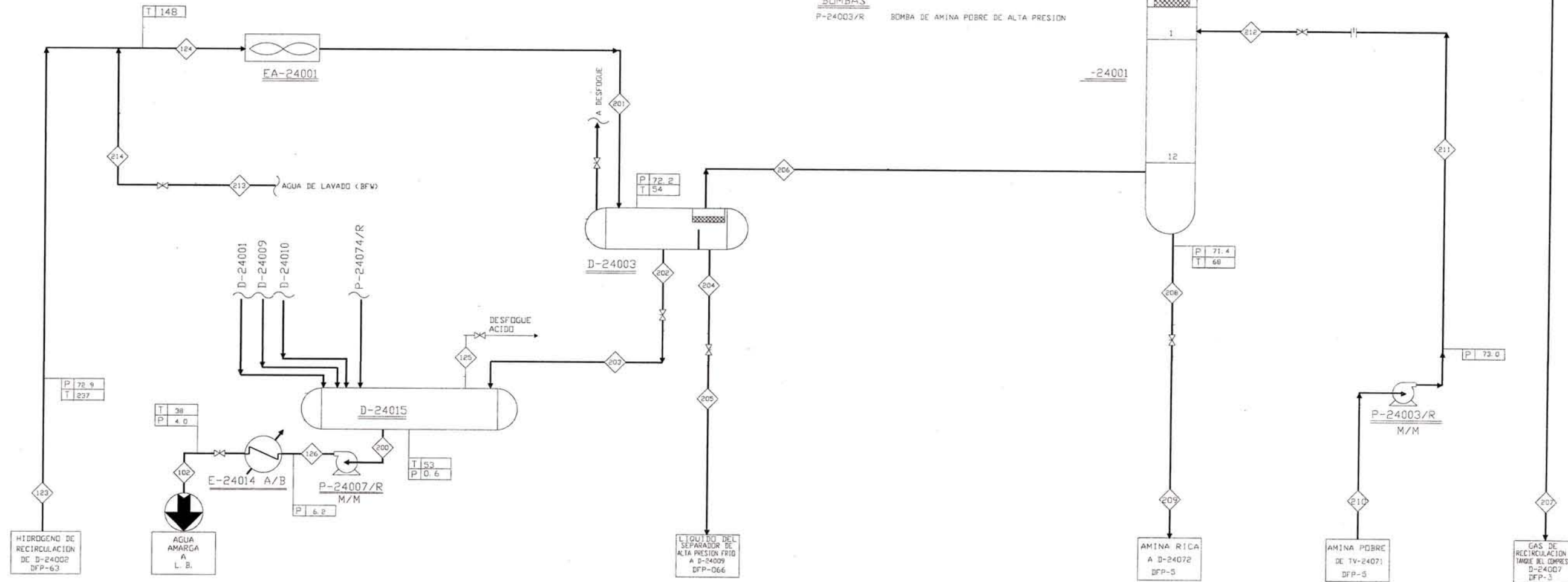
RECIPIENTES

D-24003 SEPARADOR FRIO DE ALTA PRESION

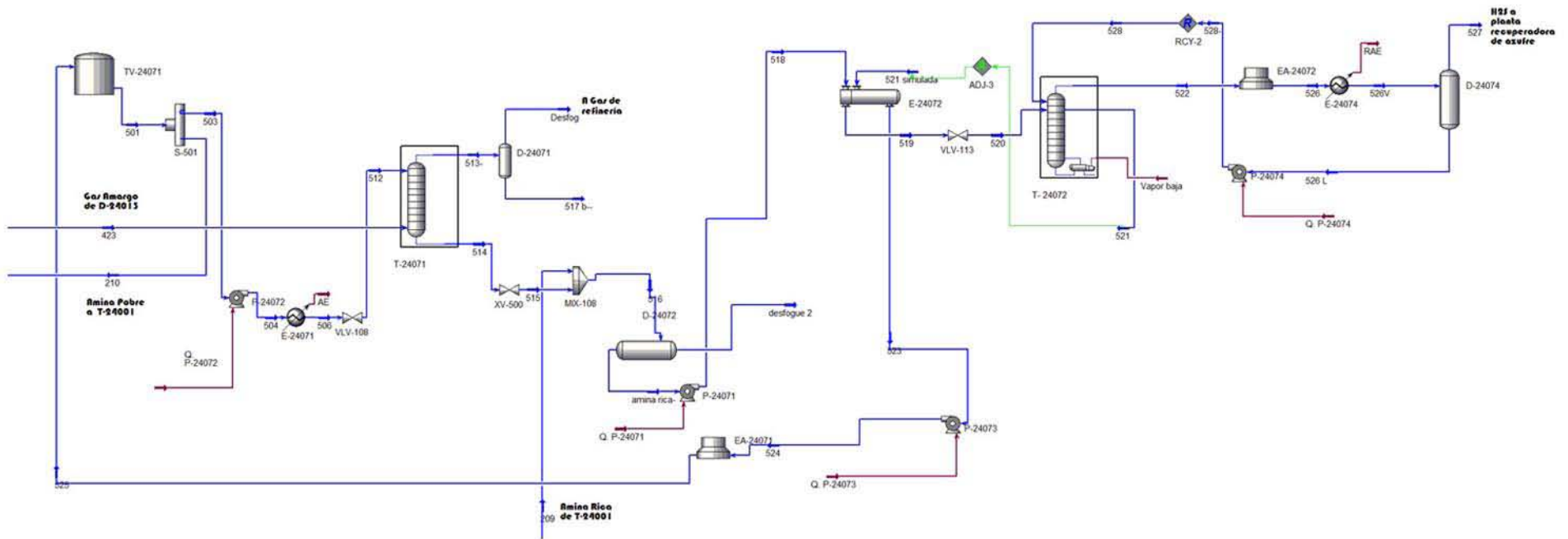
D-24015 TANQUE ACUMULADOR DE AGUA AMARGA

BOMBAS

P-24003/R BOMBA DE AMINA POBRE DE ALTA PRESION



<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p> <p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE LAVADO CON DEA</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
			<p>PROYECTO: TESIS</p>	<p>No. DE DIBUJO DFP-2</p>



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



LSyOp

DIBUJO:

YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN

ELABORADO EN MÉXICO, D.F.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

SECCIÓN DE LAVADO CON DEA

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
"U-24000"

PROYECTO: TESIS

No. DE DIBUJO

DFP-2

LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E

NOTAS:

1.- LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm²MAN Y °C, RESPECTIVAMENTE.

LISTA DE EQUIPO

CLAVE **SERVICIOS**
INTERCAMBIADORES DE CALOR
 E-24015X (5) CONDENSADOR DE SUPERFICIE DEL COMPRESOR C-24002
 E-24020 A/B ENFRIADOR DE GAS DE H₂S
 E-24024X ENFRIADOR DE HIDROGENO A PLANTAS NUEVAS

ENFRIADORES CON AIRE

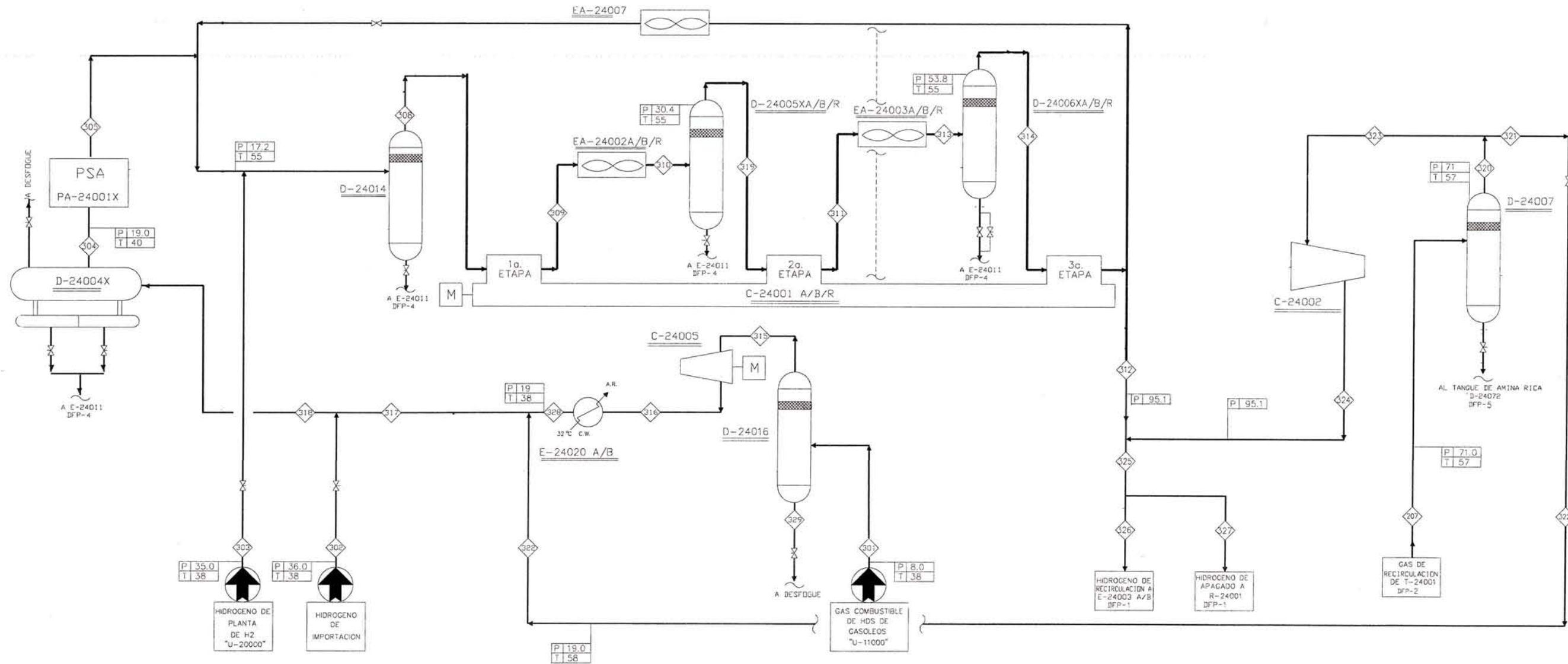
EA-24002A/B/R (11) ENFRIADOR DE 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 EA-24003A/B/R (11) ENFRIADOR DE 2a ETAPA DEL COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 EA-24007 ENFRIADOR DE REGULACION DEL COMPRESOR DE REPOSICION

TANQUES:

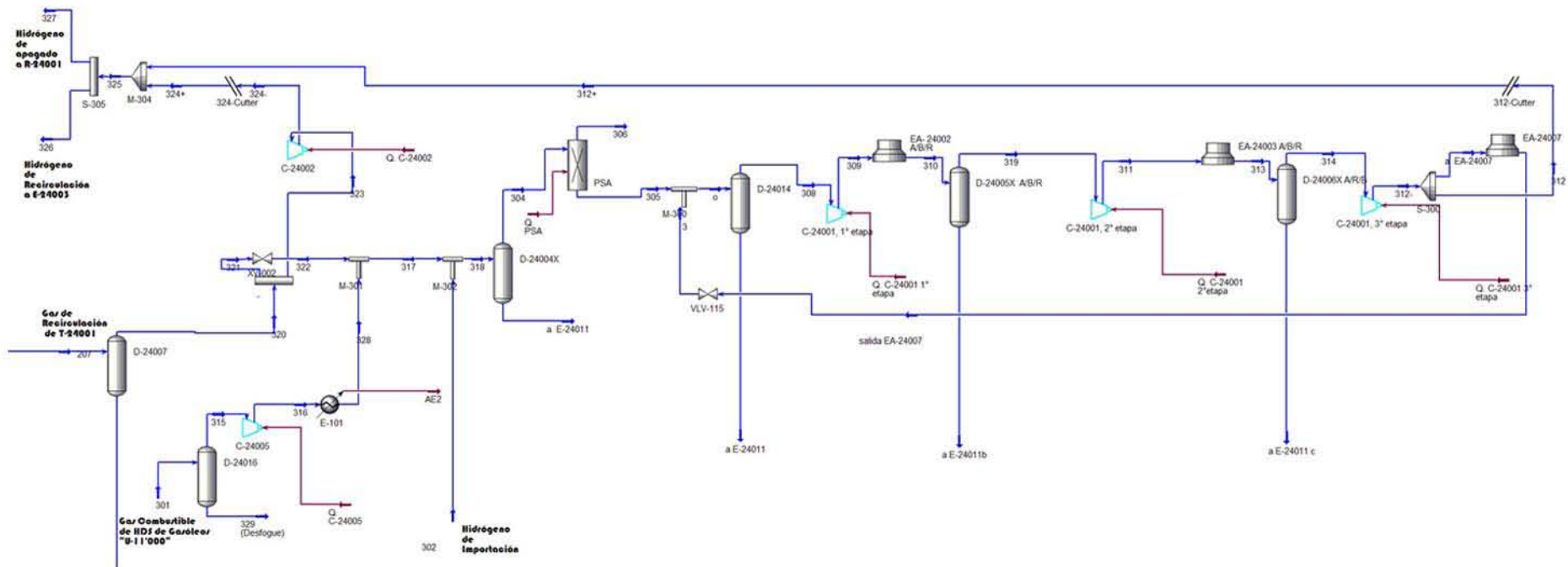
D-24005XA/B/R (11) TANQUE SEP. DE LA 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 D-24006XA/B/R (11) TANQUE SEP. DE LA 2a ETAPA DEL COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 D-24007 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR DE RECICLACION
 D-24014 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 D-24016 TANQUE K.O. DE SUCCION DEL COMPRESOR C-24005

COMPRESORES

C-24001 A/B/R (11) COMPRESOR DE H₂ DE REPOSICION
 C-24002 (T) (5) COMPRESOR DE H₂ DE RECICLACION



<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	 <p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p>  <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p> <p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA</p> <p>SECCIÓN DE COMPRESIÓN Y RECICLACIÓN DE GAS</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">PROYECTO: TESIS</td> <td style="width: 50%;">No. DE DIBUJO</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">DFP-3</td> </tr> </table>		PROYECTO: TESIS	No. DE DIBUJO		DFP-3
PROYECTO: TESIS	No. DE DIBUJO							
	DFP-3							



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



LSyOp

DIBUJO:

YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN

ELABORADO EN MÉXICO, D.F.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

SECCIÓN DE COMPRESIÓN Y RECIRCULACIÓN DE GAS

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
"U-24000"

PROYECTO: TESIS

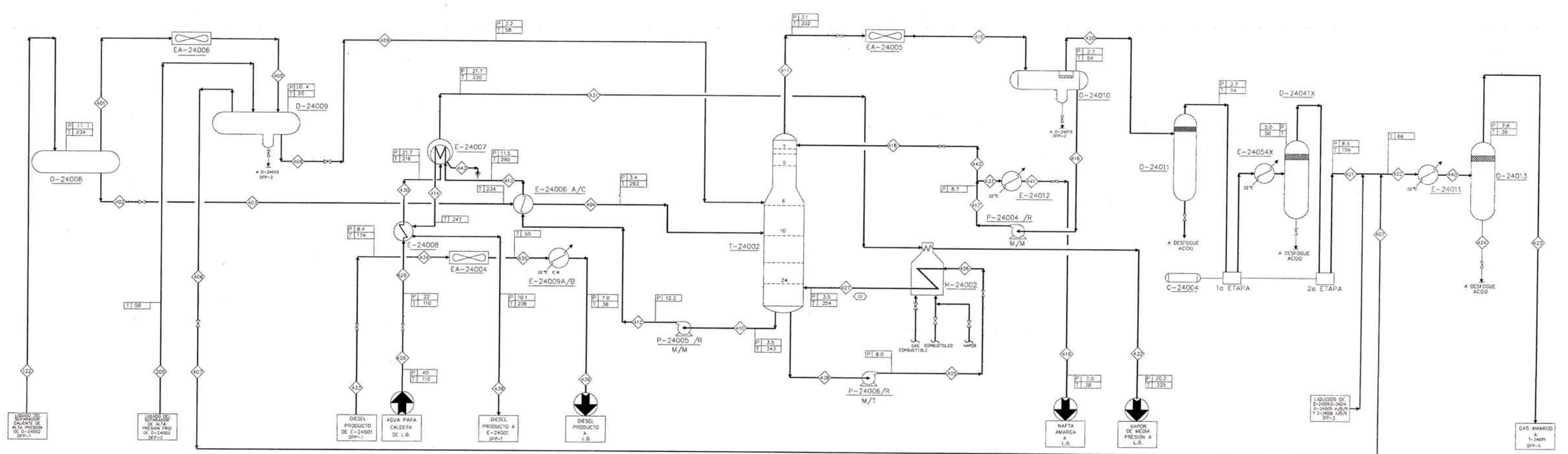
No. DE DIBUJO

DFP-3

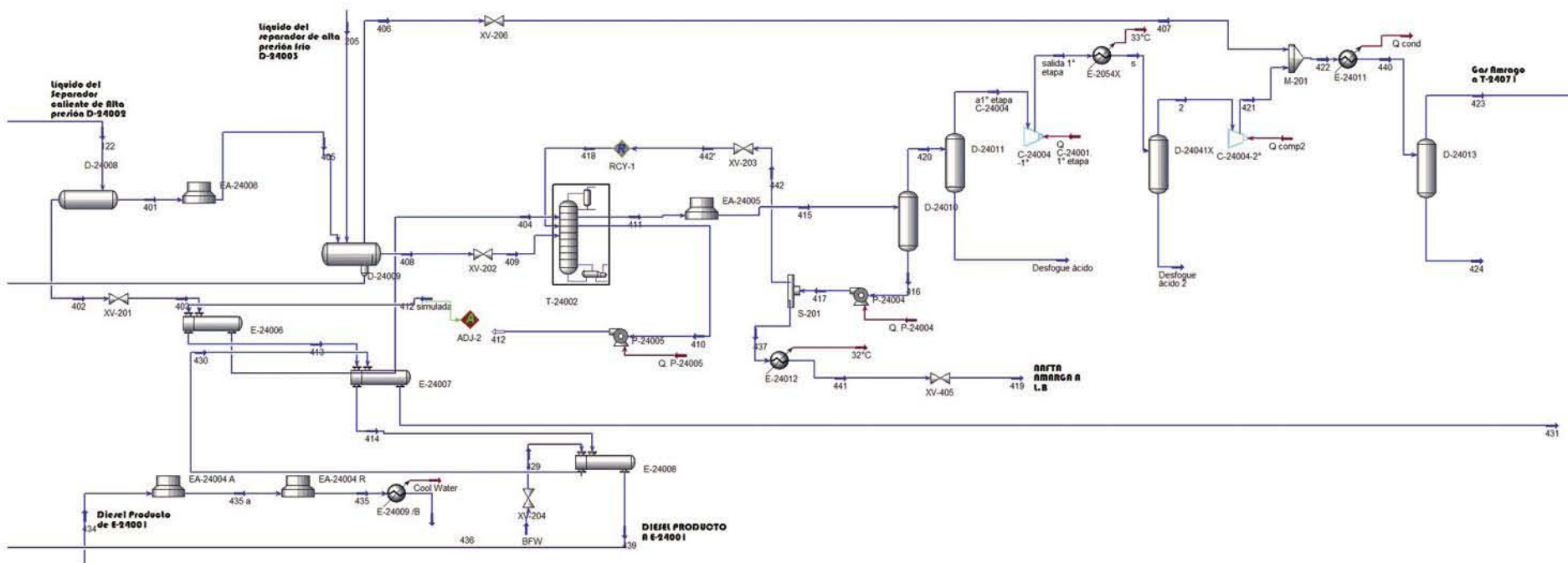
LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E

CLAVE	SERVICIO	CLAVE	SERVICIO
CALENTADORES A FUEGO DIRECTO			
H-24002	RESERVOR DE LA TORRE ESTABILIZADORA TORRES	RECIPIENTES	
T-24002	TORRE ESTABILIZADORA	D-24008	PRIMER SEPARADOR DE DIESEL
INTERCAMBIADORES DE CALOR		D-24009	SEGUNDO SEPARADOR DE DIESEL
E-24006 A/C	INTERCAMBIADOR ALIMENTACION/ FONGOS DE ESTABILIZADORA	D-24010	ACUMULADOR DE REFLUJO DE LA TORRE ESTABILIZADORA
E-24007	GENERADOR DE VAPOR	D-24011	TANQUE DE SUCCION DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO
E-24008	PRECALENTADOR DE ALIMENTACION A GENERADOR DE VAPOR	D-24013	TANQUE SEPARADOR A LA DESCARGA DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO
E-24009A/B	ENFRIADOR DE DIESEL PRODUCTO	D-24041X	TANQUE SEPARADOR DE LA 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO
E-24011	ENFRIADOR DE DESCARGA DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO	BOMBAS	
E-24012	ENFRIADOR DE NAFTAS	P-24004 /R	BOMBA DE REFLUJO DE TORRE ESTABILIZADORA
E-24013	ENFRIADOR DE LA 1a ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO	P-24005 /R	BOMBA DE DIESEL PRODUCTO
E-2404X	ENFRIADOR DE LA 2a ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARCO	P-24006 /R	BOMBA DE RECIRCULACION AL HORNO
ENFRIADORES CON AGUA			
EA-24004	ENFRIADOR DE DIESEL PRODUCTO	COMPRESORES	
EA-24005	CONDENSADOR DE TORRE ESTABILIZADORA	C-24004	COMPRESOR DE GAS AMARCO
EA-24006	ENFRIADOR FINAL DE GASES		

NOTAS:
1.- LOS VALORES DE PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² man y °C RESPECTIVAMENTE.



SIMBOLOGÍA NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm ² m.	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E	 LSyOp DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN ELABORADO EN MÉXICO, D.F.	DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO INGENIERÍA BÁSICA SECCIÓN DE FRACCIONAMIENTO PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"	
			PROYECTO: TESIS	No. DE DIBUJO DFP-4



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



LSyOp

DIBUJO:

YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN

ELABORADO EN MÉXICO, D.F.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

SECCIÓN DE FRACCIONAMIENTO

PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
"U-24000"

PROYECTO: TESIS

No. DE DIBUJO

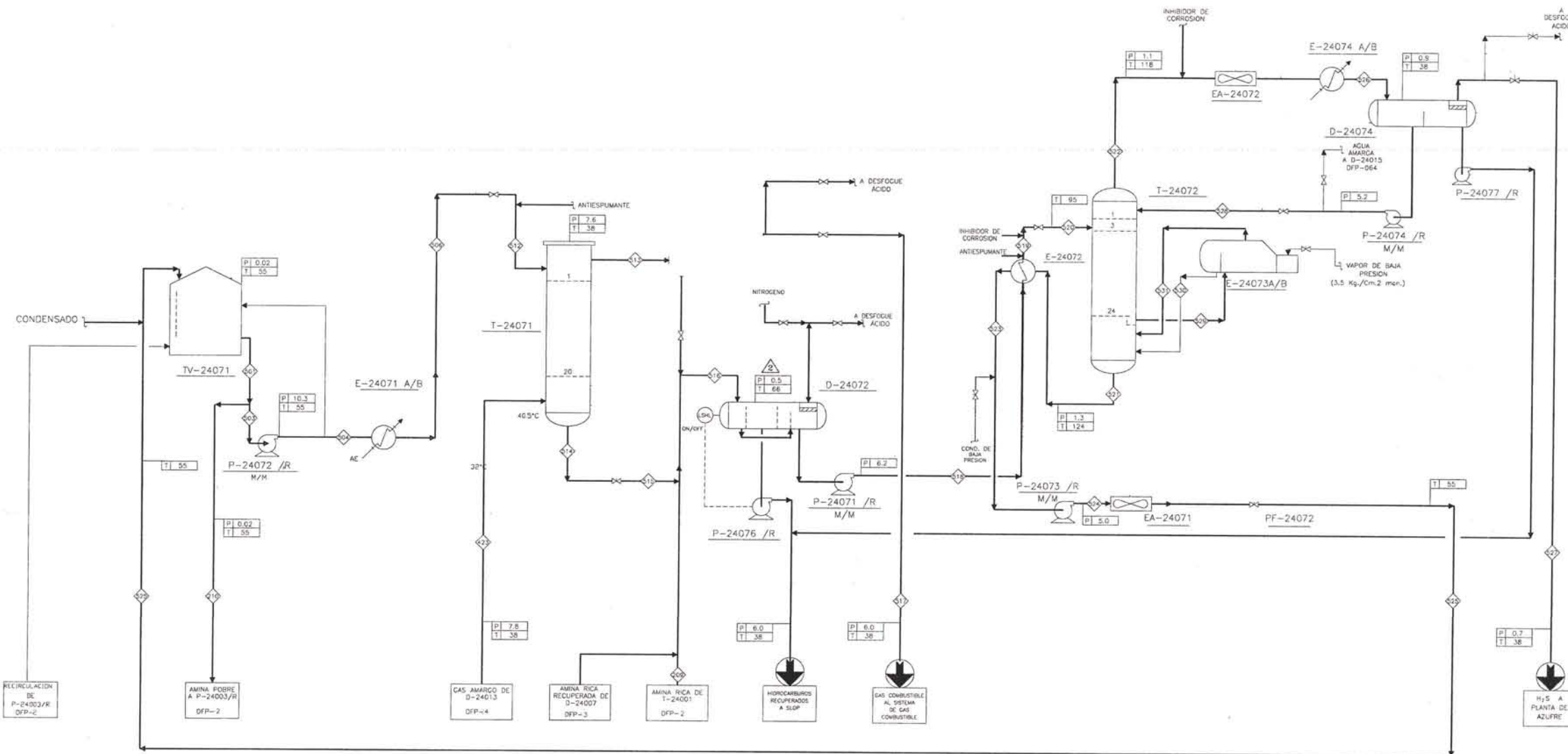
DFP-4

LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E

NOTAS

T = LOS VALORES PRESION Y TEMPERATURA ESTAN DADOS EN kg/cm² MAN. T °C, RESPECTIVAMENTE

RTA
DE AZUFRE
PM PESO DE AZUFRE



LISTA DE EQUIPO (4) (6) ⚠

CLAVE	SERVICIO
TORRES	
T-24071	ENLIZADORA DE GASES
T-24072	RECUPERADORA DE AMINA
CAMBIADORES DE CALOR	
E-24071 A/B	ENFRIDADOR DE AMINA POBRE
E-24072	INTERCAMBIADOR DE AMINA POBRE/RICA
E-24073 A/B	RECHERVIDOR DE LA TORRE REGENERADORA DE AMINA
E-24074 A/B	SEGUNDO CONDENSAADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA
ENFRIDADORES CON AIRE	
EA-24071	ENFRIDADOR DE AMINA POBRE REGENERADA
EA-24072	PRIMER CONDENSAADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA
RECIPIENTES	
D-24071	SEPARADOR DE GAS DULCE
D-24072	ASENTADOR DE AMINA RICA
D-24073X	SEPARADOR DE CONDENSAADO
D-24074	ACUMULADOR DE REFLUJO DE LA RECUPERADORA DE AMINA
D-24076	TANQUE DE LA FOSA DE AMINA
FOSAS	
F-24071	FOSA DE AMINA
FILTROS	
PF-24071	FILTRO DE CARTUCHO DE AMINA POBRE
PF-24072	FILTRO DE CARBON DE AMINA POBRE
PF-24073	POST FILTRO DE CARBON DE AMINA POBRE
PF-24074	FILTRO DE LA FOSA DE AMINA
PF-24075 A/B	FILTRO DE CARBON DE TANQUE DE AMINA POBRE
PF-24076	FILTRO DE CARBON DE LA FOSA DE AMINA
BOMBAS	
P-24071 /R	BOMBA DE AMINA RICA
P-24072 /R	BOMBA DE AMINA POBRE
P-24073 /R	BOMBA DE AMINA REGENERADA
P-24074 /R	BOMBA DE REFLUJO DE LA REGENERADORA
P-24075	BOMBA DE LA FOSA DE AMINA
P-24076/R	BOMBA DE HIDROCARBUROS A SLOP
P-24077/R	BOMBA DE HIDROCARBUROS RECUPERADOS
TANQUES	
TV-24071	TANQUE DE AMINA POBRE
INYECTORES	
SJ-24002	EYECTOR DE LA FOSA DE AMINA

<p>SIMBOLOGÍA</p> <p>◇ NÚMERO DE CORRIENTE BALANCE DE MATERIA</p> <p>□ TEMPERATURA °C PRESIÓN kg/cm² m.</p>	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA</p> <p>LAB. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS CONJUNTO E</p>	<p>LSyOp</p>	<p>DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO</p> <p>SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE AMINA</p> <p>PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL "U-24000"</p>	
			<p>DIBUJO: YAZMÍN K. GONZÁLEZ GUZMÁN</p> <p>ELABORADO EN MÉXICO, D.F.</p>	<p>PROYECTO: TESIS</p>