



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Tesis:

Análisis y Simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquización “U-12000” de la Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”, Minatitlán, Veracruz.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Marco Antonio Hernández Hernández.

MÉXICO, Cd.Mx.

AÑO 2016





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: Celestino Montiel Maldonado.

VOCAL: Profesor: Néstor Noé López Castillo.

SECRETARIO: Profesor: Martin Rivera Toledo.

1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Álvarez Maciel.

2° SUPLENTE: Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química, Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos (LSyOP), Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

ASESOR DEL TEMA

ING. CELESTINO MONTIEL MALDONADO.

SUPERVISOR TÉCNICO

SUSTENTANTE:

ING. ILEANA RODRÍGUEZ CASTAÑEDA.

MARCO ANTONIO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ.

Índice.

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Antecedentes.....	6
3.1 Destilación.....	7
3.2 Nafta.....	9
3.2.1 Reformación catalítica.....	9
3.2.2 Isomerización.....	10
3.3 Gasolinas.....	11
3.4 Azufre y medio ambiente.....	13
3.4.1 Lluvia ácida.....	13
3.4.2 Efectos.....	14
3.4.3 Tendencias mundiales.....	15
3.5 Hidrotratamiento.....	16
3.6 Hidrodesulfuración.....	17
3.6.1 Generalidades.....	17
3.6.2 Reacciones.....	18
3.6.3 Proceso.....	21
3.6.4 Variables de operación del proceso.....	24
3.7 Unidad Hidrodesulfuradora U-12000.....	26
3.7.1 Refinería General Lázaro Cárdenas.....	26
3.7.2 Planta Hidrodesulfuradora.....	27
3.8 Simulación de Procesos.....	39
3.8.1 Usos de los simuladores.....	40
3.8.2 Ventajas y desventajas de la simulación.....	40
3.8.3 Aspen HYSYS.....	42
3.8.4 Hydrocraker.....	43
4. Simulación de la planta.....	47

Índice.

4.1 Reactores.....	48
4.2 Enfriadores.....	55
4.3 Tanques.....	57
4.4 Aeroenfriadores.....	59
4.5 Bombas.....	61
4.6 Intercambiadores de calor.....	62
4.7 Torres de destilación.....	65
4.8 Torre de absorción.....	67
4.9 Compresores.....	69
4.10 Mezcladores.....	70
4.11 Recirculación.....	72
4.12 Simulación final.....	73
5. Resultados y análisis de resultados.....	74
5.1 Nafta Ligera y Nafta pesada.....	76
5.2 Hidrogeno de recirculación.....	79
5.3 Gases Amargos.....	80
5.4 Análisis con simulación.....	81
6. Conclusiones.....	83
7. Bibliografía.....	87

Índice de figuras.

Figura 1. Esquema simplificado de una unidad de destilación.....	8
Figura 2. Estructura de los componentes n-heptano e isooctano.....	12
Figura 3. Aumento de los vehículos y consumo de combustibles.....	15
Figura 4. Esquema simplificado de una unidad Hidrodesulfuradora.....	22
Figura 5. Catalizador Cobalto-Molibdeno.....	25
Figura 6. Ubicación de la refinería “general lázaro Cárdenas del Rio”	27
Figura 7. Sección de Reacción de la unidad Hidrodesulfuradora “U-12000”	29
Figura 8. Sección de Fraccionamiento de la unidad Hidrodesulfuradora “U-12000”	33
Figura 9. Sección de Regeneración de Amina de la unidad Hidrodesulfuradora “U-12000”	36
Figura 10. Diagrama de Flujo de Proceso de la unidad Hidrodesulfuradora “U12000”	38
Figura 11. Ambiente de simulación de la unidad “Hydrocraker”	44
Figura 12. Ensayo de la alimentación, caracterizado en el simulador.....	49
Figura 13. Selección de la unidad Hydrocracker.....	49
Figura 14. Página 1 para la configuración del Hydrocracker.....	50
Figura 15. Página 2 de la configuración del Hydrocracker.....	51
Figura 16. Especificaciones de la alimentación.....	52
Figura 17. Condiciones de la alimentación.....	52
Figura 18. Datos para el sistema de recirculación de hidrogeno.....	53
Figura 19. Condiciones de operación del catalizador.....	53
Figura 20. Generación de la corriente de salida de la unidad Hydrocracker..	54
Figura 21. Selección de un enfriador.....	55
Figura 22. Corrientes que hay en el enfriador E-12004A/D.....	55
Figura 23. Caída de presión y cambio de temperatura enfriador E-12004A/D.....	56
Figura 24. Selección de un tanque.....	57

Índice de figuras.

Figura 25. Corrientes en el tanque D-12002.....	57
Figura 26. Caída de presión en el tanque D-12002.....	58
Figura 27. Selección de un aerofriador.....	59
Figura 28. Corriente de entrada y de salida del aerofriador EA-12001.....	59
Figura 29. Condiciones de operación del aerofriador EA-12001.....	60
Figura 30. Temperatura de salida del aerofriador EA-12001.....	60
Figura 31. Selección de una bomba.....	61
Figura 32. Corrientes que hay en la bomba P-12002/R.....	61
Figura 33. Caída de presión en la bomba P-12002/R.....	62
Figura 34. Selección de un intercambiador de calor.....	63
Figura 35. Corrientes de entrada y de salida en el intercambiador E-12011 A/B.....	63
Figura 36. Caída de presión en el intercambiador de calor E-12011 A/B.....	64
Figura 37. Temperatura de la corriente de salida por la coraza del intercambiador de calor E-12011 A/B.....	64
Figura 38. Selección de una torre de destilación.....	65
Figura 39. Corrientes y presión de domo y fondos para la torre T-12001.....	66
Figura 40. Corrientes y presión de domo y fondos para la torre T-12001.....	66
Figura 41. Especificaciones de la columna de destilación T-12001.....	67
Figura 42. Selección de una torre de absorción.....	68
Figura 43. Corrientes involucradas en la torre de absorción.....	68
Figura 44. Selección de un compresor.....	69
Figura 45. Corrientes involucradas en el compresor C-12002(T).....	69
Figura 46. Especificación del cambio de presión en el compresor C-12002(T).....	70
Figura 47. Selección de un mezclador.....	71
Figura 48. Especificación de las corrientes en el mezclador.....	71
Figura 49. Selección de la recirculación.....	72
Figura 50. Corriente de entrada y salida a la recirculación.....	72

Índice de figuras.

Figura 51. Simulación final.....	73
Figura 52. Corrientes principales de la Unidad Hidrodesulfuradora.....	75
Figura 53. Curvas ASTM-D86 para nafta ligera y pesada.....	79
Figura 54. Cantidad de azufre a la salida del reactor vs flujo.....	82

Índice de tablas.

Tabla 1. Especificación para la cantidad de azufre en México.....	13
Tabla 2. Adopción en la especificación de combustibles con bajo Azufre....	16
Tabla 3. Reacciones que se llevan a cabo en la Hidrodesulfuración.....	19
Tabla 4. Reacciones que se llevan a cabo en la Hidrodenitrogenación.....	20
Tabla 5. Reacciones que se llevan a cabo en la Hidrodeoxigenación.....	20
Tabla 6. Otras reacciones que ocurren durante la Hidrodesulfuración.....	20
Tabla 7. Productos de la refinería “General Lázaro Cárdenas del Rio”	26
Tabla 8. Especificaciones de la alimentación.....	28
Tabla 9. Condiciones de operación de los intercambiadores.....	56
Tabla 10. Condiciones de operación de los tanques.....	58
Tabla 11. Condiciones de operación enfriadores de aire.....	60
Tabla 12. Cambio de presión en las bombas.....	62
Tabla 13. Especificaciones necesarias para los intercambiadores de calor..	65
Tabla 14. Especificaciones necesarias para las torres de destilación.....	67
Tabla 15. Especificaciones necesarias para simular el compresor C-12001..	70
Tabla 16. Resultados de la corriente de nafta ligera.....	76
Tabla 17. Resultados de la corriente de nafta pesada.....	77
Tabla 18. Curvas de destilación ASTM-D86 Para la Nafta Ligera y Nafta Pesada.....	78
Tabla 19. Resultados de la corriente de Hidrógeno de recirculación.....	80
Tabla 20. Condiciones de la corriente de gases amargos.....	81



1. Introducción.



Según el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), la contaminación del aire se debe en gran medida al uso excesivo de vehículos, esto afecta la salud y provoca daños al ambiente [24]. Dicho problema se provoca debido a gases como son, óxidos de carbono (COx), óxidos de nitrógeno (NOx), ozono (O₃) y óxidos de azufre (SOx). Gran parte de los contaminantes se generan al quemar compuestos que contengan estos elementos.

Entre los más dañinos se encuentran los óxidos de azufre los cuales se forman a partir de la combustión de moléculas que contienen azufre que se pueden encontrar en los combustibles. Al quemarlos se forma dióxido de azufre (SO₂), una fracción de éste puede ser oxidada para formar trióxido de azufre (SO₃) que reacciona fácilmente con el agua para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) el cual provoca la lluvia ácida.

Por estos motivos se establecen normas para la reducción de contenido de azufre en los combustibles, por medio del mejoramiento para tener combustibles de bajo contenido de azufre.

La reducción de la cantidad de azufre en los combustibles a 0.5 partes por millón (ppm) es una tendencia mundial, ya que la correlación del contenido de azufre con las emisiones de partículas de SO₂ está claramente establecida.

Como se puede notar es necesario reducir la cantidad de azufre en los combustibles, para con ello disminuir la contaminación ambiental y lograrlo es posible con procesos como el hidrotratamiento, el cual consiste en remover compuestos indeseables utilizando hidrógeno y un catalizador.

Los principales compuestos indeseables son los que contienen azufre, y nitrógeno, así como algunos hidrocarburos insaturados.

En la unidad Hidrodesulfuradora U-12000, se lleva a cabo la hidrodesulfuración de naftas, así como la separación de éstas para obtener como productos Nafta Ligera



y Nafta Pesada, las cuales deben de contener menos de 0.5 ppm, este proceso es de gran ayuda para resolver el problema del azufre en los combustibles.

Por otra parte, en la actualidad, los sistemas computacionales han avanzado a pasos agigantados lo que provoca descubrimientos científicos y facilita el trabajo. Ejemplo de ello es la simulación de procesos, la cual nos ayuda a realizar los balances de materia y energía de una manera más sencilla y rápida para así analizar y estudiar más a fondo algún proceso específico.

Con la ayuda de la simulación podemos cambiar las condiciones de operación para conocer si el proceso aún puede llevarse a cabo en diferentes condiciones y si es necesario realizar alguna modificación en el proceso. Por otra parte se puede observar hasta qué punto el proceso puede resistir los cambios como condiciones de operación. Con la ayuda de un simulador se pueden analizar este tipo de casos sin poner en riesgo equipos y personas.

Con base en lo anterior, el realizar la simulación de plantas de proceso que se encuentran actualmente operando, permitirá identificar puntos de mejora (optimizaciones) y, de ser necesario, algún cambio en el proceso. Así como se puede analizar el impacto que podría tener dicho cambio.



2. Objetivos.



Llevar a cabo la simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquización "U-12000" de la Refinería Gral. Lázaro Cárdenas que se encuentra ubicada en Minatitlán, Veracruz, utilizando para ello el simulador de procesos Aspen Hysys, versión V.8.8.

Validar la simulación al comparar los resultados obtenidos con los que se encuentran reportados en las bases de diseño de la planta, calculando un porcentaje de error entre ambos resultados.

Obtener con el simulador Aspen Hysys V.8.8 las curvas de destilación ASTM-D86 para los productos principales de la unidad Hidrodesulfuradora (Nafta Pesada y Nafta Ligera), para comprobar si estas corrientes cumplen con lo esperado.



3. Antecedentes.



3.1 Destilación.

Como se sabe el petróleo está constituido por diversos componentes, por lo cual para poder darle un uso, es necesario llevar a cabo su separación en fracciones más ligeras, a las cuales en ocasiones se les da mayor tratamiento. De este proceso se encargan las refinerías, las cuales son grandes plantas de producción con sistemas de procesamiento extremadamente complejos. Aquí se convierte el petróleo crudo en varios subproductos, por ejemplo:

- Gas licuado de petróleo (GLP).
- Gasolina.
- Combustible pesado.
- Queroseno.
- Combustible diésel
- Materias primas de petroquímicos.
- Aceites lubricantes y ceras.
- Gasóleo.
- Asfalto.

De estos, los combustibles para transporte tienen mayor valor que los aceites combustibles y el asfalto.

Para la obtención de estos subproductos se lleva a cabo una destilación, la cual consiste en separar los componentes del petróleo en fracciones, basándonos en los distintos puntos de ebullición que tienen, un diagrama simple de lo que es la destilación se muestra en la figura 1.

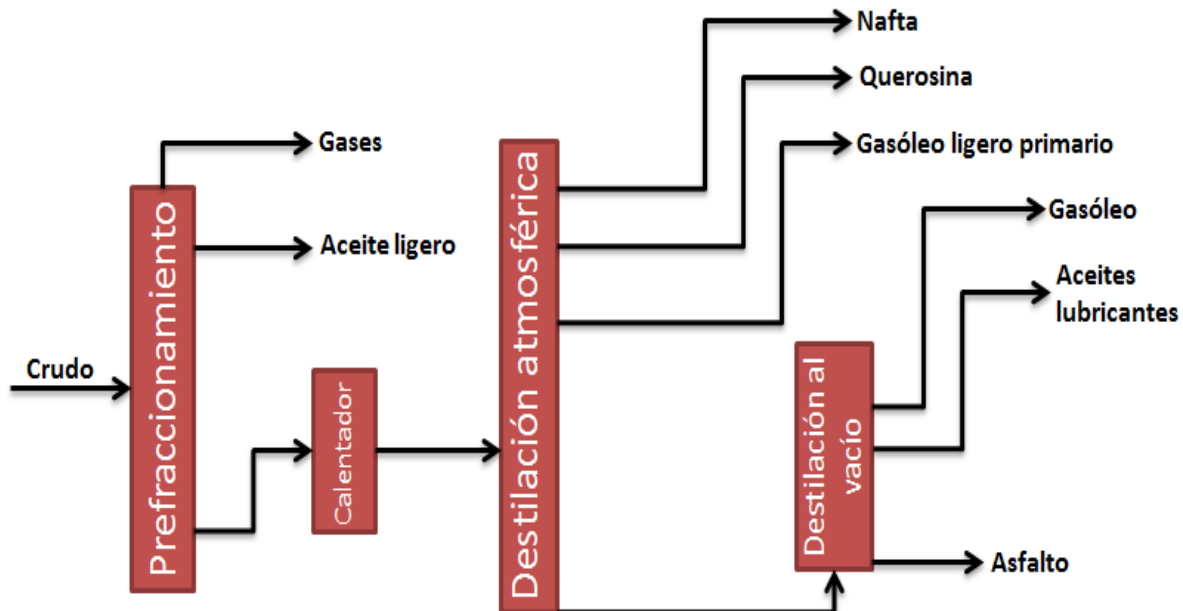


Figura 1. Esquema simplificado de una unidad de destilación, aquí se muestra dónde se generan los diferentes productos que se pueden obtener del petróleo.

La refinación es un proceso fundamental y de suma importancia para el procesamiento de petróleo crudo, ya que es aquí donde se obtienen productos refinados con un alto valor comercial, algunos de ellos usados como combustibles. El principal objetivo económico de la refinación consiste en maximizar el valor del crudo, cuando a partir de él se obtienen componentes con mayor valor comercial.

Actualmente, existen más de 660 refinerías en todo el mundo que producen más de 85 millones de barriles de productos refinados por día. Cada refinería cuenta con sus propias condiciones de operación, diferentes a las de las demás refinerías, esto se debe a que la alimentación, así como las condiciones del sitio donde se encuentran ubicadas son diferentes [6].

Por otro lado, existen diferentes normas, estándares ambientales y especificaciones para los productos refinados, lo que obliga a que cada refinería tenga diferente configuración. Un ejemplo de ello es la gasolina, la cual se produce en diferentes grados, para tener así distintos índices de octano o contenido de azufre.



3.2 Nafta.

La nafta, es una fracción ligera de petróleo que se obtiene mediante destilación directa entre los 35 y 175 °C, se utiliza principalmente como insumo en la fabricación de gasolinas y como solvente en la industria. Se obtiene a partir de una destilación del petróleo crudo, en donde diferentes fracciones salen a lo largo de la torre. Los diferentes puntos de ebullición de los componentes del crudo, dependen del tamaño del acomodo estructural [5].

Para aumentar el octanaje a las naftas y poder obtener gasolina, se usan diferentes procesos dependiendo del tipo de nafta. Con la nafta pesada se utiliza un proceso conocido como reformación catalítica, por otra parte, para la nafta ligera, se realiza un proceso conocido como isomerización.

3.2.1 Reformación catalítica.

Es un proceso químico fundamental para la obtención de gasolinas, en el cual se busca aumentar el número de octano de la nafta pesada. Para ello se realiza la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. En este proceso, el contenido de aromáticos del producto puede ser modificado, por ajuste de algunos parámetros operativos. El número de octano puede variar desde 80 hasta valores superiores a 100, dependiendo de la alimentación y las condiciones de operación [9].

La unidad de reformado catalítico se compone de varios calentadores, reactores en serie y un separador tipo flash. Parte del vapor separado en el flash, se recicla al sistema de reactores, el líquido se envía a la sección de fraccionamiento. La nafta reformada se obtiene en el fondo de la columna en la sección de fraccionamiento. En esta sección también se obtienen gases ligeros incondensables y gas licuado de petróleo por los domos de la torre [9].



Normalmente, el reformado catalítico está constituido por sistemas de tres o cuatro reactores que operan con temperaturas de entre 450 y 550 °C, presiones de 10 a 35 atm, y relaciones de hidrogeno hidrocarburo de 3 a 8 ft³/barril. Entre los reactores se encuentran calentadores, ya que la mayoría de las reacciones son endotérmicas. Conforme la alimentación pasa a través de los reactores, la rapidez de reacción disminuye requiriéndose mayor volumen en los reactores [9].

El producto que sale del último reactor se enfría y es enviado a un separador de alta presión, el gas obtenido es hidrógeno que se reutiliza, el producto líquido se estabiliza y se usa directamente para la formulación de gasolinas. En la estabilización se remueve butano y compuestos más ligeros.

3.2.2 Isomerización.

Es un proceso de reordenamiento molecular de parafinas lineales de pentano y hexano que da como resultado una nafta con un mayor octanaje.

La Unidad de Isomerización está compuesta por dos secciones, las cuales se mencionan a continuación:

En la sección de hidrotratamiento de naftas (HTN) se lleva a cabo la separación de pentanos y hexanos de la alimentación, también se trata con hidrógeno para quitar las sustancias que pueden envenenar el catalizador de la siguiente sección. Para empezar, un separador tipo flash separa los pentanos y hexanos de los componentes más pesados presentes en la carga, esta corriente se mezcla con hidrógeno y se pasa a través de un horno para elevar la temperatura, de aquí se manda la corriente a un reactor para eliminar compuestos que puedan envenenar el catalizador, seguido se manda a otro separador para quitar los gases de azufre que se producen. Después de esto se manda a la sección de isomerización de pentanos y hexanos.



En la siguiente sección es donde se lleva a cabo la isomerización de los pentanos y hexanos, en esta sección la carga pasa a través de unos secadores, después se calienta hasta la temperatura de reacción que va de 250 a 270 °C, la presión de reacción es aproximadamente 1.7 kg/cm² y la relación hidrógeno/hidrocarburo se encuentra alrededor de 2.6 ft³/barril. La corriente pasa por dos reactores, el primero se encuentra a mayor temperatura que el segundo. Una vez saliendo del segundo reactor la carga se envía a una torre de destilación para quitar los compuestos livianos de la nafta isomerizada [10].

3.3 Gasolinas.

Las gasolinas son una mezcla de varios hidrocarburos que tiene un intervalo de ebullición que va de 50 a 200 °C y en todo el mundo se producen distintos tipos de gasolina, los cuales se diferencian por su índice de octano, contenido de azufre y otras propiedades [6].

El índice de octano es una escala arbitraria que nos dice qué tanto se puede comprimir la gasolina antes de que comience a arder de manera espontánea, esto se relaciona con la calidad que tiene la gasolina, ya que está directamente relacionada con el rendimiento del motor.

Para realizar esta escala se da un valor de cero a un componente altamente detonante (n-heptano), y cien a uno poco detonante (2,2,4-trimetilpentano), también conocido como isooctano, los cuales se pueden observar en la figura 2. Cuando una gasolina se dice que tiene 98 octanos, esta mezcla se comporta como una mezcla de 98% del isooctano y un 2% de n-heptano. A mayor índice de octano, menor será el poder de detonación que se tiene [11].

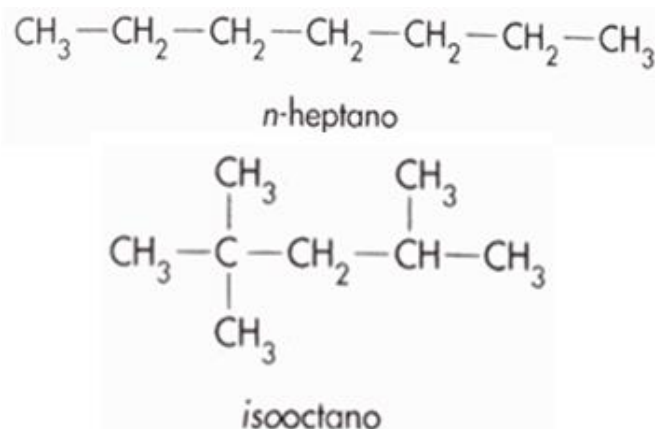


Figura 2. Estructura de los componentes *n*-heptano e *isooctano* utilizados para medir el índice de octano.

Hay dos tipos de índices de octano:

- Octanaje medio en laboratorios – Research Octane Number (RON).
- Octanaje de motor estático – Motor Octane Number (MON).

RON: Para calcular este valor se hace una comparación en el autoencendido que provoca la gasolina comparada con la mezcla de *isooctano* y *n*-heptano. Así se puede conocer el índice de octanaje que tiene el combustible, esta comparación se hace con el golpeteo o sonido que realiza la gasolina, el cual si es igual se dice que tienen el mismo octanaje que la mezcla [11].

MON: Esta medición nos indica exactamente como trabaja el combustible cuando se encuentra en el motor, aquí también se usa como patrón la mezcla estándar, pero se usa una mezcla de combustible calentado, además de un motor con más revoluciones y mayores tiempos de ignición [11].

Por otra parte, la cantidad de azufre es importante de analizar en las gasolinas, ya que esta puede ayudar a la formación de lluvia ácida al ser el azufre quemado dentro de un motor, por lo cual, en México existen límites para esta propiedad, los cuales se muestran a continuación:



Según la NOM-EM-005-CRE-2015, la gasolina en México debe presentar las siguientes especificaciones de acuerdo a la región.

Tabla 1. Especificación para la cantidad de azufre en México por regiones, donde ZMVM es la Zona Metropolitana del Valle de México, ZMG se refiere a la Zona Metropolitana de Guadalajara y ZMM es la Zona Metropolitana de Monterrey.

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Valor límite				
			ZMVM	ZMG	ZMM	Resto del País	
			Gasolinas Premium y Regular			Gasolina Premium	Gasolina Regular
Azufre total	mg/kg o ppm	Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM-D-5453, D-2622, D-7039, D-7220)	30 promedio	30 promedio	30 promedio	30 promedio	1000 máximo
			80 máximo	80 máximo	80 máximo	80 máximo	

3.4 Azufre y medio ambiente.

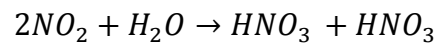
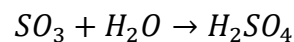
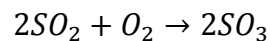
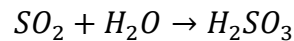
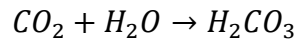
3.4.1 Lluvia ácida.

La lluvia ácida es una forma de contaminación que se debe a la caída de ácidos presentes en la atmósfera a través de la lluvia. Los compuestos que propician la formación de ácidos, son los óxidos de azufre (SO_x) y de nitrógeno (NO_x), que son emitidos por los motores de combustión interna de coches, aviones y por algunas industrias.

Estos se forman al quemar combustibles que contengan azufre y nitrógeno, de esta forma se produce dióxido de azufre (SO₂) y de nitrógeno (NO₂). En el caso del SO₂, al ser emitido a la atmósfera y entrar en contacto con el aire y la humedad se convierte en trióxido de azufre (SO₃). La rapidez de esta reacción en condiciones normales es baja, pero en agua se disuelve formando una disolución



ácida. El SO_3 se transforma directamente en ácido sulfúrico, lo cual es la principal causa de la lluvia ácida, algunas de las reacciones que la provocan son las siguientes [8]:



Estas también son algunas reacciones que propician la formación de ácidos, a partir de la quema de compuestos que contienen azufre y nitrógeno.

3.4.2 Efectos.

Los efectos de la lluvia ácida dependen de diversos factores, como el grado de acidez del agua, la composición química del suelo, así como de las características de los organismos vivos afectados. También contribuye a la reducción del pH en ecosistemas terrestres y acuáticos y conlleva daños a bosques, suelos, peces y otros seres vivos, así como a los materiales de construcción y a la salud humana [7].

Es por esto que se llevó a cabo la Alianza para Combustibles y Vehículos Limpios (PCFV) que fue presentada en la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible en Johannesburgo, en septiembre de 2002. Esta Alianza ayuda a los países a reducir la contaminación del aire mediante la promoción de combustibles limpios. La principal misión es la eliminación de plomo en la gasolina y la reducción de azufre en los combustibles [7].



3.4.3 Tendencias mundiales.

En la actualidad, el número de vehículos ha aumentado, lo cual hace que aumente la cantidad de combustible que se consume, como se muestra en las gráficas de la figura 3.

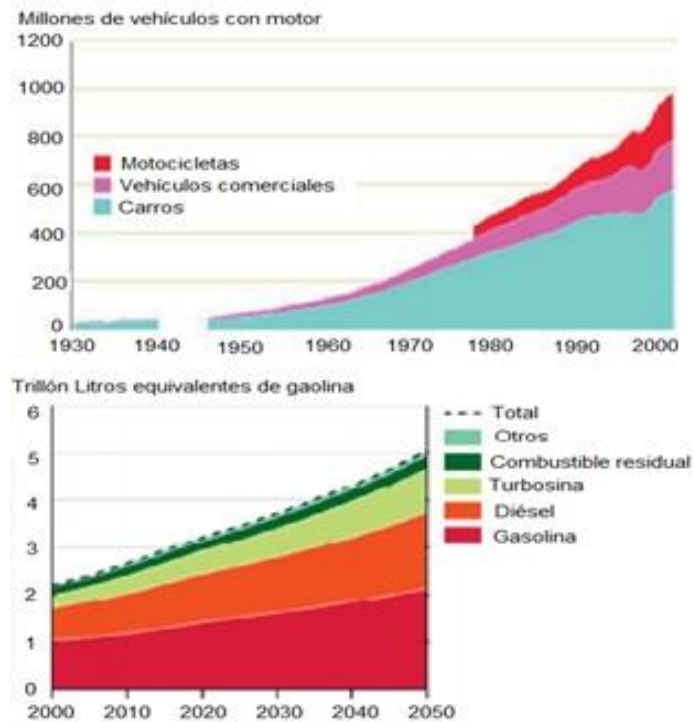


Figura 3. Aumento de los vehículos y consumo de combustibles. Fuente Grupo de Trabajo sobre Azufre de la Alianza para Combustibles y Vehículos Limpios (PCFV).

Por estas razones es necesario el disminuir la cantidad de azufre en los combustibles, medida que ya han tomado distintos países como se muestra en la tabla 2, cabe destacar que entre ellos también se encuentra México.



Tabla 2. Años en los cuales diversos países han decidido reducir la cantidad de azufre en sus combustibles.

ADOPCIÓN DE LA ESPECIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES DE BAJO AZUFRE	
PAIS	FECHA DE IMPLANTACIÓN
Suecia	Enero de 1991
Dinamarca	Julio de 1992
Finlandia	Julio de 1993
Estados Unidos	Octubre de 1993
Suiza	Enero de 1994
Noruega	Enero de 1994
Canadá	Octubre de 1994
México (ZMVM)	Octubre 1993
Austria	Octubre de 1995
Taiwán	Enero de 1997
Japón	Mayo de 1997
Corea del Sur	Enero de 1998
Tailandia	Enero de 2000

Se puede notar que es necesario reducir la cantidad de azufre en los combustibles actuales, para lo cual existen distintos métodos, pero en este trabajo nos enfocaremos en un método conocido como hidrotratamiento.

3.5 Hidrotratamiento.

Este tipo de proceso consiste en provocar reacciones químicas para extraer compuestos como azufre, nitrógeno y metales pesados de las fracciones de petróleo. El hidrotratamiento comúnmente se lleva a cabo para cumplir las especificaciones del producto refinado como el contenido de azufre, este tratamiento es el que se usa con más frecuencia [12].

En el hidrotratamiento se extraen los heteroátomos (azufre, nitrógeno o algún metal pesado) ocasionando una reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador. El hidrógeno se combina con los heteroátomos para formar moléculas distintas de los hidrocarburos que se separan fácilmente [12].



El hidrotratamiento tiene diversas formas para realizarse, razón por la cual se le conoce con diferentes términos en la industria de la refinación. Cuando se quiere eliminar azufre, se define como hidrodesulfuración, mientras que para eliminar el nitrógeno se llama hidrogenitrificación, y así sucesivamente. Dicho proceso se realiza a alta temperatura, presión y concentración de hidrógeno. Dentro del hidrotratamiento también se llevan a cabo procesos como la hidrorefinación, hidroacabado, pero el fin de este trabajo es la hidrodesulfuración, por lo cual no se ahondará en estos temas.

3.6 Hidrodesulfuración.

3.6.1 Generalidades.

Después del hidrógeno y el carbono, el azufre es el elemento más abundante en el petróleo, la mayor parte del azufre se encuentra en forma de compuestos orgánicos, lo que hace más complicada su remoción.

Este es un proceso que ha tenido una mayor importancia en los últimos años dentro de las refinerías, el cual consiste en reducir la cantidad de azufre con ayuda de hidrógeno y un catalizador.

Como se mencionó anteriormente, la hidrodesulfuración es un tratamiento con hidrógeno que se aplica tanto a crudos como cortes de destilación con el apoyo de catalizadores. Con este proceso se busca mejorar la calidad del producto. Aquí se eliminan compuestos que se encuentran en forma de sulfuros, nitrógeno y diolefinas.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores como son la composición y tipos de compuestos de azufre presentes, del tipo de catalizador utilizado, las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación



hidrocarburo/hidrógeno, entre otros) y el diseño del proceso. Cuando ocurren las reacciones de remoción de azufre, se forma H_2S el cual debe ser removido ya que este inhibe las reacciones y envenena el catalizador que se utiliza en procesos posteriores (reformación e isomerización) [12].

Se ha mencionado antes, el propósito de la hidrodesulfuración es la eliminación del azufre presente en la corriente de alimentación a la Unidad Hidrodesulfuradora, principalmente porque lo exigen las especificaciones de los productos, aunado a esto, los catalizadores del reformado se contaminan fácilmente con azufre, por lo cual este elemento debe de estar por debajo de 1 ppm [13].

Los procesos de hidrodesulfuración usan catalizadores en presencia de hidrógeno, con altas presiones y temperaturas, con lo cual se logra que se lleve a cabo la reacción entre el hidrógeno y algunos compuestos indeseables que hay en la alimentación.

En este proceso, la alimentación que se desea desulfurar se mezcla con hidrógeno en presencia de un catalizador especial para hidrodesulfuración a una presión y temperatura altas, con estas condiciones de operación se busca romper los enlaces entre el carbono y el azufre, logrando que el hidrógeno se una a los enlaces que quedan libres tras romper el enlace carbono-azufre, el objetivo es convertir la mayor cantidad de azufre orgánico en hidrocarburos y ácido sulfhídrico.

3.6.2 Reacciones.

En este proceso, a parte de remover el azufre, también se busca dar mejores propiedades al producto, por lo cual dentro del proceso en ocasiones se realiza un proceso conocido como hidrodefinación, donde se busca conseguir una mejora en el color, olor, estabilidad y otras propiedades.



Este proceso se lleva a cabo en rangos de temperaturas entre 500-825 °F, presiones de entre 150-3000 psig y relaciones de Hidrógeno-Hidrocarburo entre 250-10000 ft³/Barril [12].

Pero el proceso más relevante, es el de hidrodesulfuración (HDS), en donde pueden ocurrir varios tipos de reacciones como son:

- Hidrodesulfuración o eliminación de azufre (HDS).
- Hidrodenitrogenación o eliminación de compuestos nitrogenados (HDN).
- Hidrodeoxigenación o eliminación de oxígeno (ODS).
- Hidrogenación o saturación de olefinas y aromáticos.

Las reacciones de hidrodesulfuración son una hidrogenólisis del enlace carbono-azufre en presencia de un catalizador. La eliminación de los compuestos azufrados, es diferente dependiendo de la estructura que tengan, siendo los más difíciles de desulfurar los compuestos cíclicos, ejemplos de reacciones de Hidrodesulfuración se muestran en la tabla 3 [18]:

Tabla 3. Algunas reacciones que se llevan a cabo en la hidrodesulfuración, donde R es una cadena de hidrocarburos.

Mercaptanos.	$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
Sulfuros.	$R - S - R + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$
Disulfuros.	$R - S - S - R + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$
Tiofenos.	$C_4H_4S + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$
Benzotiofenos.	$C_8H_6S + 3H_2 \rightarrow C_8H_{10} + H_2S$
Dibenzotiofenos.	$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$

Las reacciones conocidas como de hidrodenitrogenación también se llevan a cabo dentro del mismo reactor, y son reacciones que suceden al mismo tiempo, solo que en ellas el compuesto que reacciona con el hidrógeno, es nitrógeno, con esto se busca romper los enlaces carbono-nitrógeno. El nitrógeno también se encuentra dentro de compuestos orgánicos, algunas reacciones de este tipo se pueden apreciar en la tabla 4 [18]:



Tabla 4. Algunas reacciones que se llevan a cabo en la Hidrodenitrogenación.

Piridina.	$C_5H_5N + 5H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$
Pirrol.	$C_5H_6N + 4H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3$
Quinoleína.	$C_9H_7N + 4H_2 \rightarrow C_9H_{12} + NH_3$

Por otra parte, en la carga suele encontrarse oxígeno, este principalmente se encuentra en forma de peróxidos, compuestos fenólicos, así como en compuestos de azufre y nitrógeno, cuando se lleva a cabo una reacción de hidroxigenación se obtienen como resultados agua e hidrocarburos, como se puede apreciar en la tabla 5 [18].

Tabla 5. Algunas reacciones que se llevan a cabo en la Hidroxigenación.

Furano.	$C_4H_4O + 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2O$
Fenol.	$C_6H_6O + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$

El último tipo de reacciones que se llevan a cabo en la hidrogenolisis, son la saturación de olefinas y aromáticos, también conocidas como reacciones de hidrogenación, estas reacciones se deben principalmente a que dichos compuestos tienen carbonos insaturados, lo cual hace que sean altamente reactivos. En éstas, el hidrógeno reacciona con los dobles enlaces, para así quedar Hidrocarburos con enlaces sencillos.

Comúnmente suceden también reacciones de hidrocraqueo, en las cuales una molécula de mayor tamaño se rompe para dar como resultado un hidrocarburo con menor número de carbonos.

Cuando en la carga se encuentran presentes moléculas que tienen algún halógeno, el hidrógeno suele reaccionar con éste, para removerlo del componente [18], algunos otras reacciones que suelen ocurrir se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Tipos de reacciones que ocurren durante la Hidrodesulfuración.

Hidrogenación.	$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$
Hidrocraqueo.	$C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_3H_8$
Hidrodeshalogenación.	$C_4H_9Cl + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + HCl$



3.6.3 Proceso.

En general, en el proceso para remover el azufre, la carga pasa a través de un reactor de lecho fijo, en donde el azufre, nitrógeno y oxígeno se convierten en H_2S , HN_3 y H_2O más algún hidrocarburo, sobre un catalizador. El hidrógeno que queda sin reaccionar, se pasa por una torre de absorción, donde se retira el ácido sulfhídrico que pueda contener, esto se lleva a cabo con el fin de reutilizar el hidrógeno. Por su parte, para el hidrocarburo ya desulfurado se utilizan métodos de separación, para tener los productos finales deseados.

Como se puede apreciar, el proceso para eliminar azufre de los cortes del petróleo se divide básicamente en tres secciones:

- Sección de los reactores o sección de reacción.
- Sección de gas de recirculación.
- Sección de recuperación del producto.

Una forma para entender mejor el proceso ese encuentra en la figura 4.

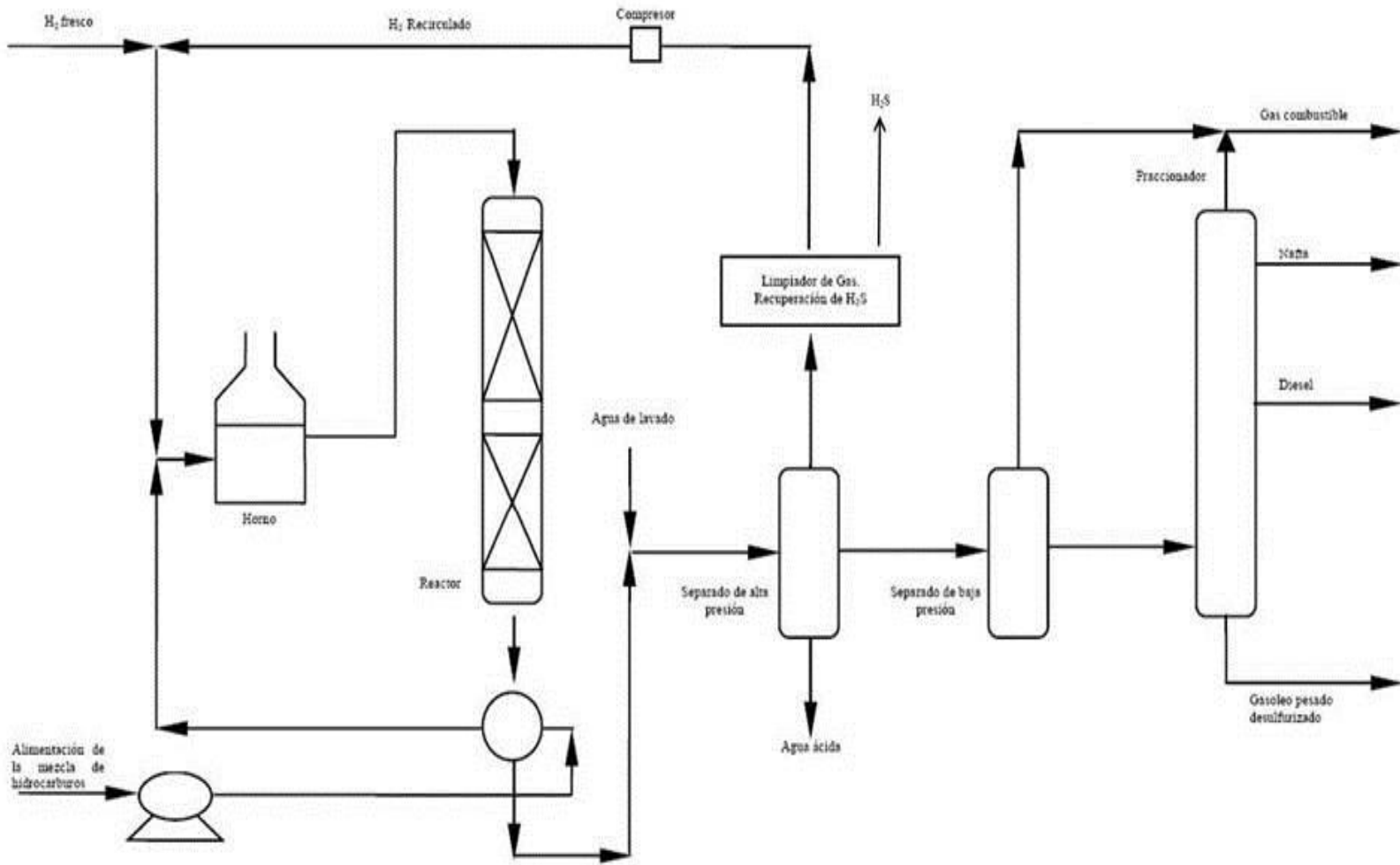


Figura 4. Esquema simplificado de una unidad Hidrodesulfuradora. Las corrientes de salida son los componentes más comunes que se hidrodesulfuran. Tomado de Hidrodesulfuración (HDS) [25].



En una unidad hidrodesulfuradora la alimentación es filtrada para evitar taponamientos. Seguido, la alimentación llega a un tanque el cual se encuentra para evitar variaciones en el flujo, de aquí se bombea y se mezcla con hidrógeno, posteriormente se precalienta en intercambiadores y después entra en un horno a fuego directo, para llegar a la temperatura deseada en los reactores.

Después del horno, la mezcla sale con una temperatura alta y entra en los reactores, aquí ocurren las reacciones químicas que promueve el catalizador. La reacción que predomina es la hidrogenación de los compuestos de azufre y nitrógeno. El efluente de los reactores pasa por intercambiadores de calor para bajar su temperatura, debido a que las reacciones son exotérmicas. De aquí la corriente se introduce en un separador de alta presión y se obtienen tres corrientes.

El gas pasa a la sección de gas de recirculación y el líquido a la sección de recuperación del producto.

Seguido, los gases del separador de alta presión se enfrían antes de entrar en el absorbedor y pasan por un condensador, en el cual si existe hidrocarburos se condensan y envían a la sección de recuperación. Por otra parte, los gases se introducen a una torre de absorción, en la cual con ayuda de una amina se elimina el ácido sulfhídrico. La mayor porción del gas limpio se recircula a la sección del reactor con un compresor. Una pequeña cantidad del gas se purga y el hidrógeno de reemplazo se inyecta a la sección de reacción.

El líquido del separador de alta presión y del fondo del condensador, pasan por un proceso de separación, este puede ser llevado a cabo por separadores de baja presión, o ayudados por una torre de destilación.



3.6.4 Variables de operación del proceso.

Dentro de la hidrodesulfuración existen distintos grados, los cuales se deben a las condiciones de operación del proceso, como son [16]:

- Velocidad espacial.
- Presión parcial del hidrógeno.
- Temperatura del reactor.
- Catalizador.

Estas variables, a excepción del catalizador, pueden ser modificadas por un operador, para cambiar el grado de desulfuración.

La velocidad espacial se define como la cantidad de aceite que hace contacto con el catalizador en un periodo de tiempo. Para obtenerla, se divide el flujo [pies cúbicos/hora], entre el volumen del catalizador en el reactor, [pies cúbicos]. Según se disminuya la velocidad espacial, la desulfuración aumenta. Comúnmente la cantidad de catalizador es fija, pero este parámetro se puede modificar si cambiamos el flujo de entrada al reactor.

Otra variable de operación es la presión parcial del hidrógeno que puede ser definida como la presión que aporta el hidrógeno que se encuentra en el sistema. Al aumentar la presión parcial del hidrógeno también lo hace el grado de desulfuración, esta variable de operación también afecta la vida del catalizador, ya que cuanto más alta sea la presión parcial del Hidrógeno, se tiene una mayor desactivación del catalizador.

Esta variable es una función de la presión total de reactor, de la concentración de hidrógeno y de la relación hidrógeno-hidrocarburo. Por lo que se puede aumentar si se aumenta la presión del reactor, o la concentración de hidrógeno.

Quizá la variable más conveniente que puede ser usada para controlar el nivel de desulfuración es la temperatura, ya que la desulfuración aumenta con el aumento



de la temperatura. El problema es que después de una determinada temperatura, el catalizador empieza a desactivarse y se puede desactivar.

Un catalizador es una entidad que modifica la rapidez con la cual una reacción química se aproxima al equilibrio. Los catalizadores para reacciones heterogéneas presentan una estructura porosa. Los catalizadores utilizados en sistemas de reacciones heterogéneas son fabricados sobre materiales llamados soportes. Para la hidrodesulfuración los catalizadores más usados son de cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno y níquel-wolframio [12].

La reacción de hidrodesulfuración puede controlarse con la selección de un catalizador, ya que el tipo de catalizador que se escoja depende del objetivo del proceso, puede ser la saturación de olefinas, la eliminación de nitrógeno o azufre u otra reacción.

El catalizador usado en las unidades de HDS es de cobalto-molibdeno, tiene una forma cilíndrica y una longitud variable, éste se puede apreciar en la figura 5. Aunque con éste, también suelen ocurrir reacciones de hidrogenación de los compuestos no saturados, lo que hace que el consumo de hidrógeno sea mayor.



Figura 5. Catalizador cobalto-molibdeno. Es el catalizador que se utiliza para el proceso de hidrodesulfuración.



3.7 Unidad Hidrodesulfuradora U-12000

3.7.1 Refinería General Lázaro Cárdenas.

El 22 de febrero de 1956, se inaugura la Refinería "Gral. Lázaro Cárdenas del Río" en Minatitlán, Veracruz. La mayor refinería de Pemex y de América Latina hasta el 2004, con capacidad de 50,000 barriles por día, dentro de la cual se tiene la primera planta de desintegración catalítica en México [14].

Para el 18 de marzo de 1967, se realiza una reconfiguración, así como ampliaciones que permiten un aumento en la capacidad de dicha refinería. Tras otra reconfiguración en el año 2012, actualmente la refinería cuenta con una capacidad de 350 mil barriles por día. Dentro de este complejo se elaboran 10 productos diferentes, 8 energéticos utilizados como combustible así como 2 petroquímicos básicos utilizados para la elaboración de materiales sintéticos, dichos productos se encuentran en la tabla 7 [23].

Los combustibles generados en esta planta abastecen, el sureste del país y parte de la demanda del Distrito Federal. Los estados que reciben combustibles de esta refinería son Puebla, el sur de Veracruz, Tabasco, Campeche, Yucatán y Quintana Roo [14].

Tabla 7. Productos de la refinería "General Lázaro Cárdenas del Río". Fuente: La primera refinería de Latinoamérica Refinería Gral. Lázaro Cárdenas.

Productos Energéticos.		
Productos	Cantidad	Usos
Gasolina Pemex Magna	60,000 Barriles	Combustible para automóviles
Pemex Diesel	28,000 Barriles	Combustible para transportes
Diesel Desulfurado	20,000 Barriles	Combustible para transportes
Turbosina	5,000 Barriles	Combustible para aviones
Combustoleo	72,000 Barriles	Combustible para procesos industriales



Gas LPG	30,000 Barriles	Combustible para usos doméstico e industrial
Isobutano	7,000 Barriles	Materia prima para elaborar gasolinas
Gas Nafta	1,000 Barriles	Solvente
Productos petroquímicos		
Ciclohexano	2,500 Barriles	Materia prima para elaborar fibras
Azufre	65 Toneladas.	Materia prima para productos químicos

Esta refinería se encuentra ubicada en Minatitlán, Veracruz, a un lado del río Coatzacoalcos, lo que se puede apreciar en la figura 6.



Figura 6. Ubicación de la refinería “General Lázaro Cárdenas del Río”. Tomada de Google.

3.7.2 Planta Hidrodesulfuradora.

La unidad hidrodesulfuradora que se encuentra en la refinería de Minatitlán, lleva por nombre Planta Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquización “U-12000”, la cual está diseñada para procesar 7400 barriles por día, la alimentación que llega tiene las características mostradas en la tabla 8[15]:



Tabla 8. Especificaciones de la alimentación que llega a la unidad hidrodesulfuradora U-12000.

Propiedad.	
Flujo, BPD.	7,400
Densidad, °API.	57.1
Azufre, ppm en peso.	9890
Nitrógeno, ppm en peso.	247
Número de Bromo, g Bromo/100g.	61.48
Parafinas % Vol.	41
Olefinas % Vol.	34.5
Naftenos % Vol.	17.0
Aromáticos, % Vol.	7.5
Destilación, % Vol /°C.	ASTM D-86
TIE (1%)	73
5	101.1
10	111.8
20	124.3
30	132.3
50	144.3
70	156.8
80	165.2
90	174.3
95	179.6
TFE (99%)	183.9

Su finalidad es eliminar algunos compuestos que se encuentran en la carga, tales como diolefinas, sílice, olefinas, azufre y nitrógeno, lo cual se hace por medio de hidrogenación catalítica, así como separación y tratamiento para obtener como productos dos corrientes [15]:

Una de Nafta Pesada que es enviada a la planta reformadora de naftas y otra de nafta ligera, la cual se envía a la planta Isomerizadora de pentanos y hexanos.

Dentro de la planta se encuentran tres secciones principales:

- Sección de reacción.
- Sección de fraccionamiento.



- Sección de regeneración de aminas.

Sección de reacción:

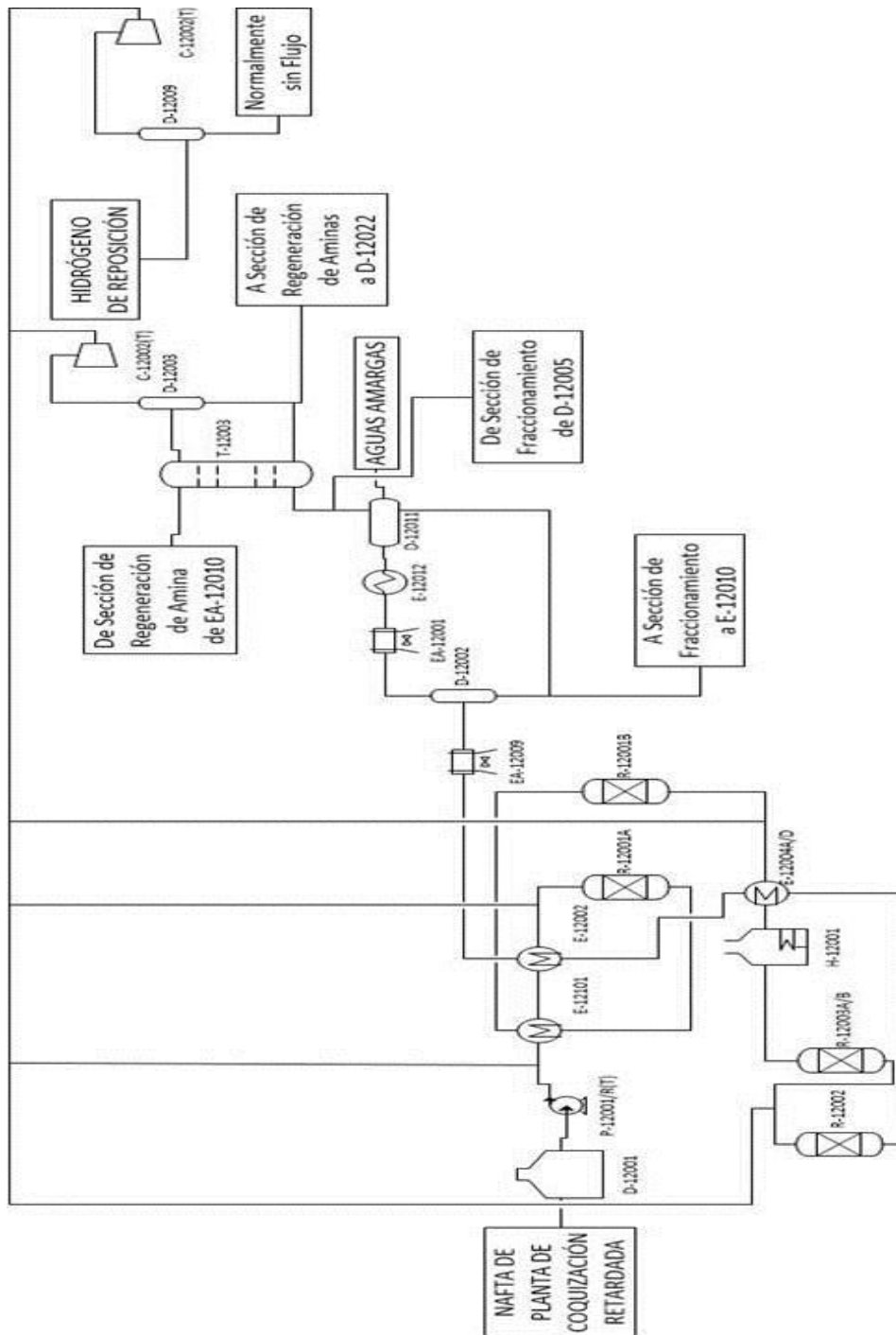


Figura 7. Sección de Reacción de la unidad Hidrodesulfuradora "U-12000".



La función de esta sección es llevar a cabo las reacciones para eliminar los compuestos indeseables que hay en la alimentación, el diagrama se puede apreciar en la figura 7.

Una vez llegada la alimentación se pasa por el Filtro PF-12001 A/B, para llegar al Tanque de Carga D-12001, de aquí se manda mediante la Bomba de Carga P-12001/R(T) al Interenfriador E-12001, mezclándose antes con una corriente de hidrógeno que viene del Compresor de Hidrógeno de Recirculación C-12002(T) [15].

Posteriormente llega a un segundo Intercambiador Carga/Efluente E-12002 de donde sale a una temperatura de 180 °C, temperatura a la cual se envía al Reactor de Saturación de Diolefinas R-12001A, donde las reacciones ocurren a una temperatura de entre 180 y 200 °C, presión entre 64 y 66 kgf/cm² y una relación hidrógeno/hidrocarburo de 350 ft³/Barril [15].

Para controlar la temperatura, la salida del reactor pasa por el Intercambiador E-12101, de donde sale a menor temperatura y se manda a la segunda etapa de saturación de Diolefinas en el Reactor R-12001B [15].

Esta salida del reactor, se mezcla con más hidrógeno, para tener una relación hidrógeno-hidrocarburo constante, con lo cual la temperatura desciende y es necesario calentar introduciéndola al Intercambiador Carga/Efluente E-12004 A/D lo que eleva la temperatura a 233 °C. Para vaporizar totalmente la carga, es necesario utilizar un calentador de fuego directo, este equipo se conoce como Calentador de Carga H-12001, de donde la carga sale a 250 °C para ingresar al reactor R-12003 A/B, el cual opera con una relación de hidrógeno-hidrocarburo de 2846 ft³/Barril, una temperatura de entre 250 y 260 °C y una presión de entre 56.8 y 57.8 kgf/cm² [15].



Los productos de este reactor, se envían como carga al Reactor R-12002, mezclándose antes con una corriente de hidrógeno, esto se hace para mantener una relación hidrógeno-hidrocarburo de 3991 ft³/Barril, la temperatura en este reactor es de 290 °C y la presión 54.8 kgf/cm², el consumo de hidrógeno en el reactor es de 150 ft³ estándar por barril de carga [15].

Las condiciones de operación a la salida del reactor son de 310 °C y 52.8 kgf/cm², esta corriente se envía a calentar la carga, utilizando el Intercambiador E-12004 A/D de donde sale a 244 °C, pasando después por el Intercambiador E-12002, posteriormente entra en el Enfriador EA-12009, el cual utiliza un flujo de aire cruzado [15].

Ya enfriada la corriente se introduce en el Tanque D-12002, en el cual se obtienen dos corrientes, la líquida que se envía a la Sección de Fraccionamiento; por otra parte, la corriente gaseosa constituida principalmente por hidrógeno, se envía al Primer Enfriador de Nafta del Separador Caliente EA-12001 [15].

La corriente de salida se encuentra a una temperatura de 55 °C y se envía al Segundo Enfriador de Nafta del Separador Caliente E-12012 donde se enfría a 43 °C, de aquí se manda al Tanque Separador Frío de los productos del Reactor D-12011, en donde se encuentran tres fases: una líquida formada por aguas amargas, otra que contiene nafta fría, la cual se envía a la sección de fraccionamiento y una corriente en fase vapor, la cual se envía por los fondos a la Torre de Lavado con Amina T-12003, en donde se pone en contacto con una solución de amina para la eliminación del ácido sulfhídrico [15].

En dicha torre la Amina Pobre se alimenta por la parte superior de la torre, esta corriente absorbe el ácido sulfhídrico, lo cual provoca que se obtengan dos corrientes de salida, una corriente rica en hidrógeno que sale por el domo de la torre, así como una corriente de amina rica que sale por el fondo de este equipo, la cual se envía a la Sección de Regeneración de Amina [15].



El hidrógeno que sale por el domo de la Torre se envía al Tanque de Succión del Compresor de Hidrógeno de Recirculación D-12003, en este Tanque no se esperan líquidos, pero si llegan a existir, estos se mezclan con la corriente de Amina Rica. La fase gaseosa del Tanque se envía al Compresor de Hidrógeno de Recirculación C-12002(T), en donde se eleva la presión del gas hasta 71 kgf/cm^2 [15].

Para el hidrógeno de reposición, se cuenta con el Tanque de Succión del Compresor de Hidrógeno de Reposición D-12009, donde el hidrógeno se manda al Compresor de Reposición C-12001, que aumenta la presión hasta 71 kgf/cm^2 , a partir de este compresor la corriente se envía al mezclado con la corriente del compresor C-12002(T), esta mezcla se divide en cuatro, y se alimenta a los reactores [15].

Una parte llega a la descarga de la bomba P-12001/R(T), otro se inyecta a la salida del reactor R-12001B, la tercer corriente se mezcla con la salida del reactor R-12003 A/B y la última corriente normalmente sin flujo, se encuentra después del reactor E-12002 [15].



Sección de Fraccionamiento.

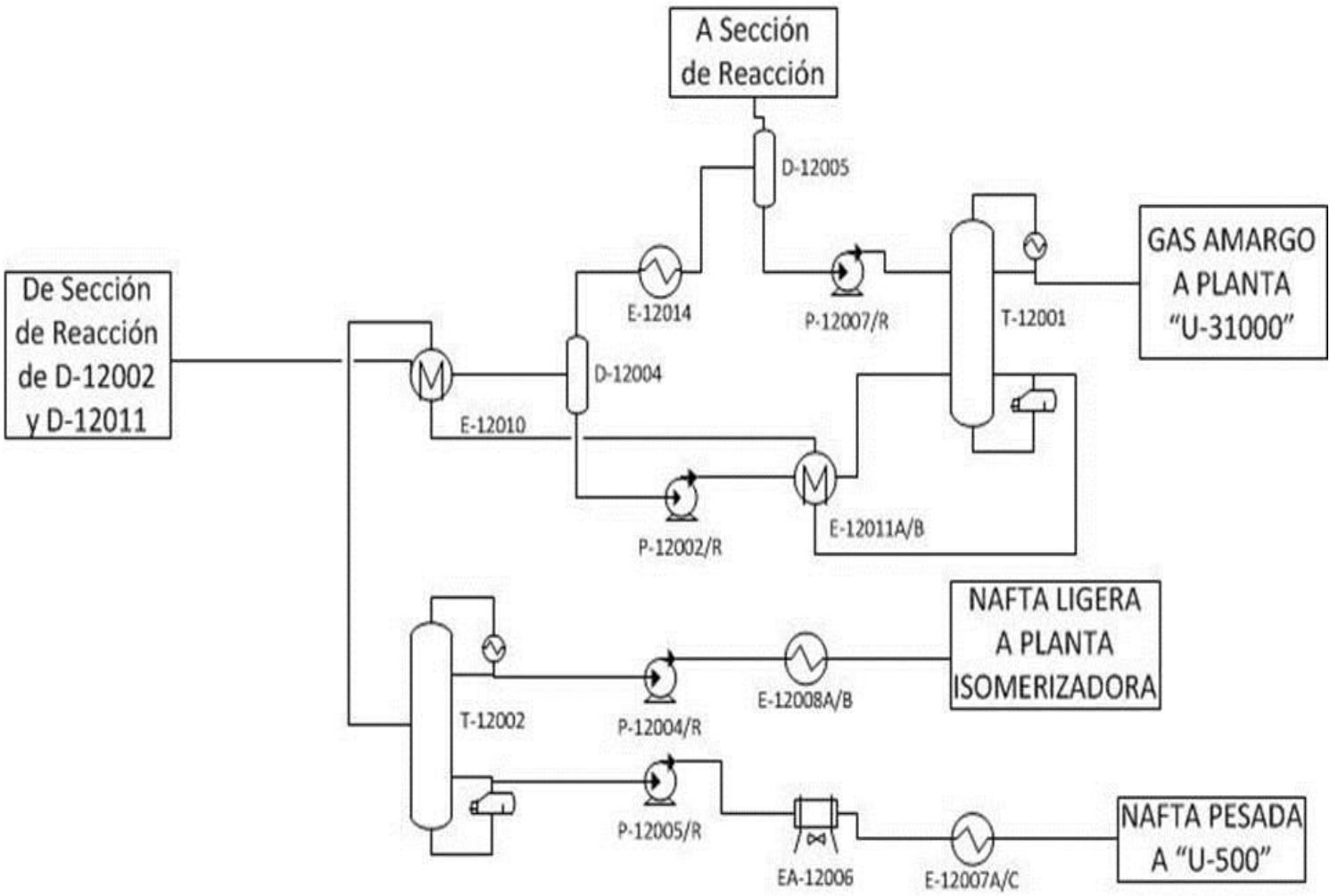


Figura 8. Sección de Fraccionamiento de la unidad Hidrodesulfuradora "U-12000".



En esta sección se separan los hidrocarburos ligeros que hay en la alimentación, para producir nafta ligera, así como nafta pesada. El diagrama de esta sección se puede apreciar en la figura 8.

A la sección llegan dos corrientes, la nafta caliente que proviene del Tanque D-12002 y una de nafta fría que viene del Tanque D-12011, estas corrientes se mezclan dando como resultado una corriente con temperatura de 152 °C, la cual se introduce en el Precalentador de Naftas E-12010 de donde sale a 160 °C para enviarse al Primer Separador de Nafta D-12004, que se encuentra a 160 °C y 10.2 kgf/cm², en este tanque se obtienen dos corrientes. La fase vapor, que se envía al Enfriador de Gas Amargo E-12014 donde se enfría a 43 °C, para enviarse al Segundo Separador de Nafta D-12005 que opera a una presión de 9.5 kgf/cm² y 43 °C [15].

La corriente líquida proveniente del Tanque D-12005 se presuriza hasta 15.6 kgf/cm² por medio de la Bomba P-12007/R, para mandarse como alimentación al plato 9 de la Torre Desbutanizadora T-12001 [15].

Los líquidos provenientes del Tanque D-12004 pasan por la Bomba de carga a la torre desbutanizadora P-12002/R donde se eleva la presión a 15.6 kgf/cm², para enviarse al Precalentador Carga/Fondos de Torre Desbutanizadora E-12011 A/B, aquí se calienta hasta 220 °C para alimentarse en el plato 14 de la Torre Desbutanizadora T-12001. De la torre, el domo tiene una presión de 12.5 kgf/cm² y una temperatura de 83 °C y el fondo de encuentra a una presión es de 12.8 kgf/cm² y temperatura de 260 °C, la torre tiene 30 platos y una relación de reflujo molar (L/D) de 7. En esta torre se producen una corriente de destilados que contienen en su mayoría incondensables amargos, así como metano y etano. Por los fondos la corriente es una mezcla de Nafta Ligera y Nafta Pesada desbutanizada [15].



Por otra parte, los fondos de la torre que se encuentran a 260 °C y 12.8 kgf/cm² se envían a precalentar la carga de la torre en el Intercambiador E-12011 A/B de donde sale a 206 °C, seguido se envía al Intercambiador E-12010 de donde sale a 198 °C, para así enviarse a la Torre Separadora de Naftas T-12002 [15].

Aquí las condiciones de operación de la torre en el domo son una presión de 1.5 kgf/cm² con una temperatura de 100 °C, mientras que en el fondo se tiene una presión de 2.2 kgf/cm² y temperatura de 182 °C. La salida por los domos pasa a través de la Bomba P-12004/R, donde se eleva la presión hasta 8.7 kgf/cm², esta mezcla se encuentra constituida principalmente por pentanos y hexanos, la cual se enfría hasta 38 °C, en el Enfriador de Nafta Ligera Producto E-12008 A/E [15].

Otro producto de esta Torre es la corriente de Fondos, la cual pasa por la bomba P-12005/R, que eleva la presión hasta 7.9 kgf/cm², de aquí se envía al Primer Enfriador de Nafta Pesada Producto EA-12006 de donde sale a 62 °C, seguido de este Enfriador, se pasa la corriente de Nafta Pesada por el Segundo Enfriador de Nafta Pesada Producto E-12007 A/C, de donde sale a 38 °C, para ser enviada a la Planta Reformadora de Naftas "U-500" [15].



Sección de Regeneración de Amina.

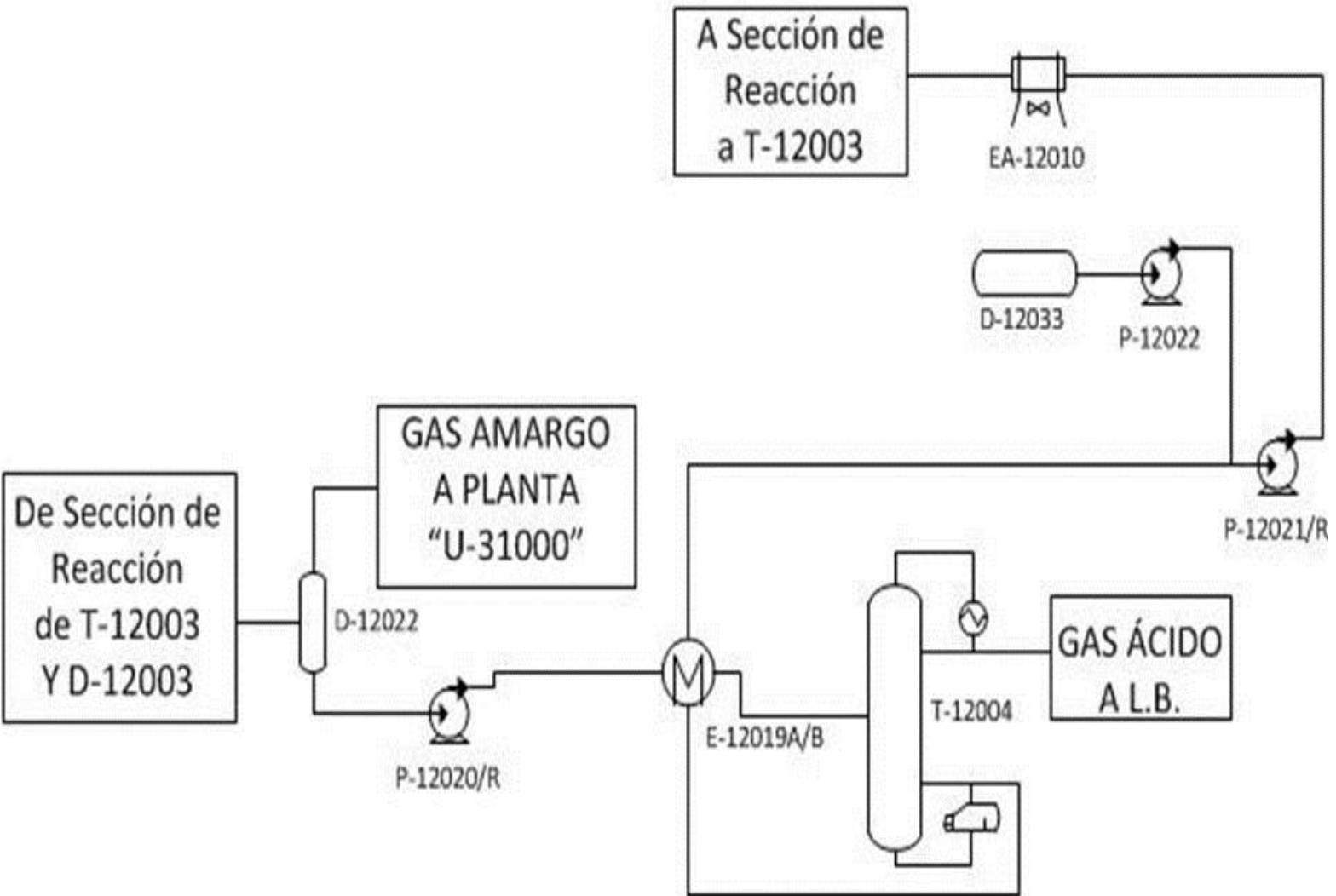


Figura 9. Sección de Regeneración de Amina de la unidad Hidrodesulfuradora "U-12000".



En esta sección se busca eliminar el ácido sulfhídrico que se encuentra presente en la amina rica y en la figura 9 se muestra el diagrama de dicha sección.

Para esta sección, la alimentación es la corriente de amina rica proveniente de los fondos de la Torre de Lavado con Amina T-12003, ésta llega al Asentador de Amina Rica D-12022 donde se tiene una presión de 0.7 kgf/cm^2 , donde la corriente de vapor está constituida por hidrocarburos ligeros y ácido sulfhídrico y la corriente líquida es la amina rica, la cual es enviada mediante la Bomba P-12020/R, hacia el Intercambiador de Amina Pobre/Rica E-12019 A/B, en este Intercambiador la Amina Rica se calienta utilizando los fondos de la Torre T-12004, después de calentarse, esta corriente se introduce en el plato 3 de la Torre Regeneradora de Amina [15].

En la Torre T-12004 el domo opera a 1.1 kgf/cm^2 y $119 \text{ }^\circ\text{C}$, por otra parte, los fondos se encuentran a 1.3 kgf/cm^2 y $126 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

El gas ácido proveniente del domo se envía a control de presión a L.B.

Los fondos de la torre se enfrían a $88 \text{ }^\circ\text{C}$ en el Intercambiador E-12019 A/B, a esta corriente se le adiciona más Amina, la cual proviene de la Fosa de Amina F-12001, la mezcla se envía por medio de la Bomba de Amina Regenerada P-12021/R al Enfriador de Amina Pobre EA-12010, de donde sale a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, ya fría la amina se pasa por un tren de filtrado, donde se encuentran los Filtros de Cartucho de Amina Pobre PF-12002 A/B, de Carbón de Amina Pobre PF-12003 y el Post-Filtro de Cartucho de Amina Pobre PF-12004, para eliminar impurezas, esta corriente es enviada al domo de la torre T-12003 [15].

En la Fosa de Amina F-12001, se prepara la solución de amina, la cual se encuentra al 20% en peso, mezclando la amina fresca con condensado de baja presión en el Tanque D-12033, de este Tanque la solución de Amina es impulsada por la Bomba de la Fosa de Amina P-12022, antes de introducirse al proceso [15].



Con estas tres secciones se forma la unidad Hidrodesulfuradora "U-12000", el diagrama de flujo de proceso de la unidad completa se puede apreciar en la figura 10.

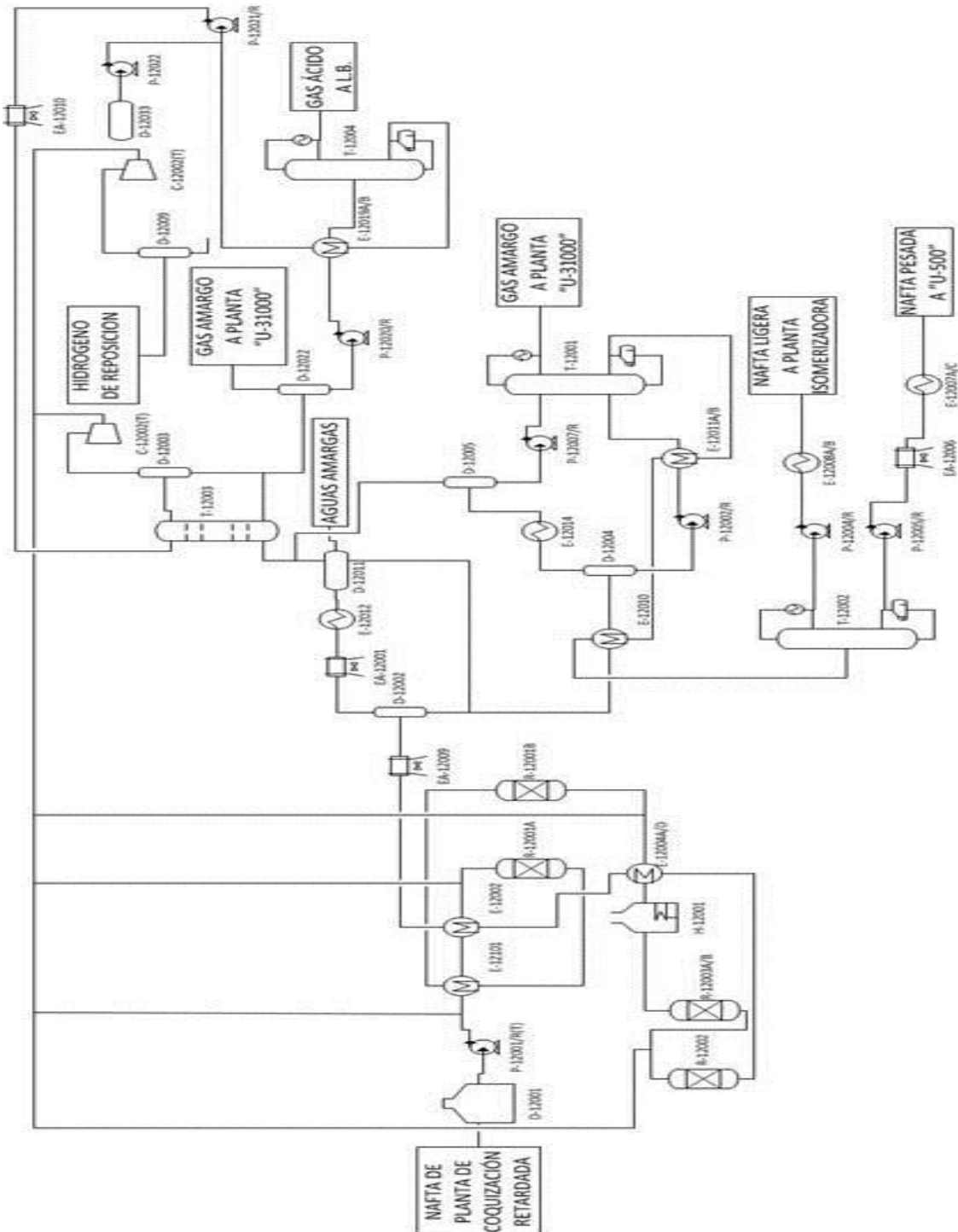


Figura 10: Diagrama de Flujo de Proceso de la unidad Hidrodesulfuradora "U-12000" de la refinería General Lázaro Cárdenas.



3.8 Simulación de Procesos.

La simulación de procesos puede definirse como una técnica para evaluar de forma rápida un proceso, mediante la utilización de modelos matemáticos, los cuales pueden ser resueltos por sistemas computacionales, lo que da una mayor comprensión de cómo es que se comporta el proceso [19].

El problema con la simulación es que para generar una buena representación del proceso, es necesario tomar en cuenta las variables suficientes para esto, lo que nos lleva a tener un gran número de ecuaciones, para las cuales, la forma más rápida de resolverlas es mediante una computadora [19].

Los orígenes de la simulación de procesos se dieron en los años cincuenta, aunque en los años setenta hubo una crisis petrolera que obliga a la industria a optimizar sus procesos, debido a la escases de energéticos, eso también hizo que se buscaran hacer procesos más eficientes, al inicio se dio lentamente en Estados Unidos, Canadá y Europa, donde se crearon los primeros simuladores, con poca aplicación [19].

Para 1980 comenzaron a surgir compañías que se dedicaban a la creación de software para simulación de procesos, éstos tenían la entrada y salida de información de una manera complicada y difícil de entender, entre 1991 y 1995 se comienzan a crear simuladores más interactivos y que integran el balance de energía, lo que hizo un mayor uso de estos softwares en las universidades [19].

Actualmente la simulación de procesos es una herramienta de gran ayuda para el diseño y optimización de procesos químicos, también se utiliza mucho en las universidades para la formación de ingenieros químicos.



3.8.1 Usos de los simuladores.

En la actualidad, los simuladores de procesos tienen muchísimos usos, ya que ayudan a tener una manera de predecir el comportamiento de un determinado proceso; entre los usos más relevantes se encuentran:

- Predecir los efectos de cambios en las condiciones de operación.
- Optimizar las variables de operación.
- Optimizar el proceso cuando cambian las propiedades de la carga que llega a la planta.
- Analizar nuevos procesos.
- Buscar alternativas para reducir el consumo de energía.
- Analizar el proceso cuando se tiene condiciones críticas de operación.
- Hacer cambios en un proceso para obtener distintos productos.
- Análisis de factibilidad para nuevos procesos.
- Optimizar procesos para minimizar desechos y contaminantes.
- Aprendizaje para nuevos ingenieros.

Estos solo son algunos de los usos, lo cual es bueno ya que la mayoría de éstos se pueden hacer sin tener la necesidad de hacer algún gasto o poner en riesgo el proceso o los productos, al modificar las condiciones de operación.

3.8.2 Ventajas y desventajas de la simulación.

La simulación de procesos puede ser de gran utilidad, aunque también tiene desventajas, dentro de las cuales se encuentran:

Ventajas:

- Es una representación aproximada del mundo real, pero no interfiere en él.



- Cuando se tiene construido el modelo se puede modificar de una manera rápida para analizar diferentes escenarios.
- Suele ser más barato mejorar el sistema vía simulación que hacerlo en el sistema real.
- Es mucho más sencillo comprender los métodos de simulación que los métodos analíticos.
- Permite analizar sistemas de mayor complejidad o con mayor detalle.

Desventajas:

- Desarrollar un modelo más apegado a la realidad, requiere de un mayor número de variables, así como ecuaciones más complejas, debido a que se deben utilizar modelos diferenciales.
- Los softwares para simular son costosos y requieren mucho tiempo para desarrollarse y validarse.
- La solución de un modelo de simulación puede dar al análisis un falso sentido de seguridad.
- Se requieren largos periodos de desarrollo y resolución.
- Existen variables que no se toman en cuenta, lo cual puede cambiar los resultados en la vida real que la simulación no previó.

Como se puede observar, la simulación es de gran utilidad, pero se debe utilizar con cuidado, así como realizar una comparación de los resultados con datos reales de procesos, para poder tener una certeza de que la simulación se encuentra apegada a la realidad lo mayormente posible.

Un aspecto importante en los simuladores de proceso, son las propiedades termodinámicas que existen disponibles en éste, así como los cálculos termodinámicos que realiza, ya que esto será lo que dé confiabilidad a los resultados que arroje y dará versatilidad al simulador, para poder utilizarlo con distintos procesos y componentes.



Actualmente, hay distintos simuladores en el mercado, dentro de los cuales se encuentran Aspen Plus y Speedup, propiedad de Aspen Technology, USA. Pro II de Simulation Sciences, USA. Hysys, de Hypotetical, Canadá. Chemcad, de Chemstations, USA. Entre otros, aunque solo se mencionará el simulador que se utilizó (Aspen Hysys).

3.8.3 Aspen HYSYS.

El Simulador de procesos Aspen HYSYS es una herramienta que permite diseñar o modelar procesos químicos mediante la ayuda de un software, el cual permite simular procesos en estado estacionario y dinámico, dentro del simulador se pueden estimar propiedades físicas, balances de materia y energía, equilibrios líquido-vapor y la simulación de muchos equipos de Ingeniería Química [20].

Una limitación que existe en Aspen HYSYS es qué parámetros de diseño como número de tubos de un intercambiador de calor no pueden ser calculados, aunque se puede realizar una simulación utilizando datos de los equipos y corrientes. También puede utilizarse probando varias configuraciones de un sistema para optimizarlo [19].

Para utilizar Aspen HYSYS se necesita disponer de la ingeniería básica, por lo cual, es necesario tener documentos que describan la secuencia de las operaciones, así como las hojas de datos donde se especifiquen los equipos.

Este software posee una base de datos para realizar diversos cálculos. Para que el programa realice los cálculos hay que proporcionarle la información necesaria.

Dentro de la base de datos del simulador existen más de 1500 componentes sólidos, líquidos y gaseosos, así como propiedades fisicoquímicas de las sustancias puras y parámetros de Interacción binaria para el cálculo del



coeficiente de actividad. También tiene bastantes propiedades para poder simular petróleo [20].

Para realizar la simulación, se necesita de operaciones unitarias, dentro de Aspen HYSYS podemos encontrar varias como son [20]:

- Columnas de Destilación.
- Columnas de Extracción
- Reactores Continuos y por lotes.
- Compresores.
- Turbinas.
- Bombas.
- Intercambiadores de Calor.
- Acumuladores de separación instantánea.
- Separadores.
- Mezcladores.
- Controladores.
- Tuberías.
- Válvulas de Bloqueo y Control.

Aspen HYSYS cuenta también con diversas unidades que se utilizan en la refinación de petróleo, uno de ellos es el llamado "Hydrocracker", que es la simulación de una unidad Hidrodesulfuradora.

3.8.4 Hydrocraker.

El Hydrocraker es una unidad de simulación que puede ser utilizada para representar alguna planta de hidrodesulfuración, dentro de ésta se incluye la caracterización de la alimentación, así como la sección de reacción, de separación de productos y de gas de recirculación. El modelo del reactor está basado en



cinéticas rigurosas, también está diseñado para introducir la alimentación utilizando ensayos [21].

En la figura 11 se muestran los equipos que existen dentro de la unidad "Hydrocraker".

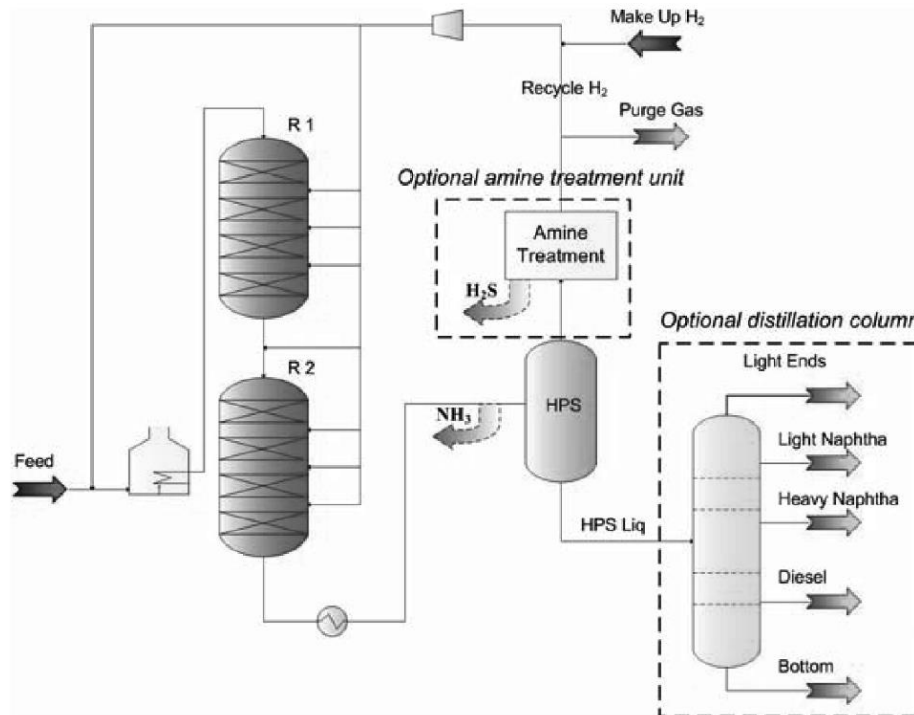


Figura 11. Ambiente de simulación de la unidad "Hydrocraker", donde se incluyen las partes que hay en esta unidad. Fuente: HYSYS Refining Hydrocraker.

Para la cinética del reactor, el simulador crea una lista de 116 componentes hipotéticos que llegan hasta moléculas con 47 carbonos. 97 de estos son con los que se realizan 177 reacciones típicas de la hidrodesulfuración [21].

Dentro de los componentes, 19 olefinas diferentes son las que reaccionan. Para los hidrocarburos de cadena corta C_4 - C_{10} solo se utiliza un solo componente para representar a los demás, por ejemplo el n-butano, también representa al i-butano. Los hidrocarburos con mayor cantidad de carbonos, son representados por rangos de ebullición. Los componentes que contienen azufre, son 13, los cuales se



dividen en grupos, por otra parte el nitrógeno esta representado por 10 componentes en los cuales se incluyen componentes con nitrógeno básico [21].

Esta unidad de simulación incluye reacciones como [21]:

- Hidrodesulfuración.
- Hidrodenitrogenación.
- Saturación de hidrocarburos aromáticos.
- Abertura de anillos.
- Dealquilación de anillos.
- Ruptura de parafinas.
- Saturación de olefinas.

Las características importantes que existen en las reacciones son que hay 45 de saturación de aromáticos que son reversibles, 19 reacciones de saturación de olefinas irreversibles, así como saturación e hidrogenación de componentes de nitrógeno y reacciones de saturación de componentes de azufre [22].

Dichas reacciones siguen el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, el cual considera que la reacción se lleva a cabo de la siguiente forma [22]:

Primero ocurre la difusión de las moléculas de reactivo a la superficie del catalizador, en el cual se encuentran sitios activos donde se adsorben sobre la superficie, aquí es donde ocurre la reacción, una vez terminada la reacción los productos sufren una desorción y se alejan de la superficie del catalizador. El modelo cinético que sigue el simulador es el establecido por Aspen Hysys Refining Hydrocraker, para un compuesto:

$$\frac{d[conc]}{dt} = ACT * ADS * k_f * [conc] * [H_2]^n$$



Dónde:

[*conc*] Concentración.

ACT Actividad total de la reacción.

ADS Término de adsorción LHHW.

H_2 Concentración de hidrógeno.

n Poder del hidrógeno para realizar la reacción, este es único para cada tipo de reacción.



4. Simulación de la planta.



La planta hidrodesulfuradora de naftas de coquización "U-12000" cuenta con tres secciones:

- Sección de reacción.
- Sección de fraccionamiento.
- Sección de regeneración de amina.

Éstas también se encuentran dentro de la unidad "Hydrocraker", aunque la forma en que simula la sección de fraccionamiento y regeneración de amina tiene algunas limitaciones, puesto que no se pueden introducir varios de los datos con los que se dispone para la torre de destilación, así como el hecho de que solo cuenta con una torre y en el diagrama de flujo de proceso existen dos. Por estas razones, este equipo solo se utilizará para la simulación de los reactores.

Para la simulación de la planta se utilizaron las condiciones de operación de los equipos que hay en todas las secciones. La simulación se realizó de la siguiente forma:

4.1 Reactores.

Dentro de la planta existen varios reactores, pero las reacciones de hidrodesulfuración solo se llevan a cabo en dos de ellos, por lo cual se utilizará el equipo "Hydrocracker" del simulador Aspen HYSYS, ya que este equipo cuenta con la cinética para las reacciones de hidrodesulfuración.

Para introducir el Hydrocraker, primero se abre el simulador Aspen HYSYS V.8.8, se introduce un ensayo con las características de la alimentación (curva D-86, cantidad de azufre, cantidad de nitrógeno, porcentaje de parafinas, porcentaje de olefinas, porcentaje de hidrocarburos naftenicos, porcentaje de hidrocarburos aromáticos, densidad y número de bromo) y se caracteriza el ensayo, lo cual se



muestra en la figura 12. De esta forma se pueden obtener las especificaciones necesarias en la simulación para la alimentación.

	Whole Crude	Cut 1	Cut 2	Cut 3	Cut 4	Cut 5	Cut 6	Cut 7	Cut 8	Click to Add Cut
Initial Temperature (C)	IBP	IBP	65.5459	89.9779	126.0889	145.8049	163.8498	186.7085	189.4830	
Final Temperature (C)	FBP	65.5459	89.9779	126.0889	145.8049	163.8498	186.7085	189.4830	FBP	
CutYieldByVol (%)	100.00	5.05	4.96	20.24	19.79	19.97	24.07	3.54	2.38	
StdLiquidDensity (kg/m...)	705.5029	501.7904	671.5643	696.4032	712.6759	723.0910	733.9378	738.4283	741.7354	
SulfurByWt (%)	0.989	0.002	0.026	0.211	0.567	1.035	1.862	2.303	2.735	
KinematicViscosity (cSt)...	0.725	0.380	0.442	0.572	0.711	0.838	1.019	1.114	1.194	
ParaffinsByVol (%)	41.000	41.000	41.000	41.000	41.000	41.000	41.000	41.000	41.000	
NaphthenesByVol (%)	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	17.000	
OlefinsByVol (%)	34.500	34.500	34.500	34.500	34.500	34.500	34.500	34.500	34.500	
AromByVol (%)	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	
PourPoint (C)	-88.996	-157.350	-132.612	-112.582	-98.745	-88.625	-77.045	-72.564	-68.570	
FreezePoint (C)										
CloudPoint (C)	-65.599	-129.600	-112.854	-91.476	-76.951	-66.321	-54.306	-49.806	-45.744	
SmokePt (m)	0.04	0.08	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
NitrogenByWt (%)	0.025	0.000	0.001	0.005	0.014	0.026	0.047	0.058	0.068	
VanadiumByWt (%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
ConradsonCarbonByWt...										
RONClear	25.18	102.62	47.94	31.75	23.00	17.95	11.01	7.91	5.48	
MONClear	29.29	97.64	48.86	34.92	27.34	22.93	16.96	14.30	12.21	
BromineNumber	61.480	61.480	61.480	61.480	61.480	61.480	61.480	61.480	61.480	

Figura 12. Ensayo de la alimentación, caracterizado en el simulador.

Una vez con el ensayo, se pasa al ambiente de simulación donde se introduce la unidad Hydrocracker de la siguiente forma. En la paleta se selecciona la sección "Refining" y después el "Hydrocracker". Como se muestra en la figura 13.

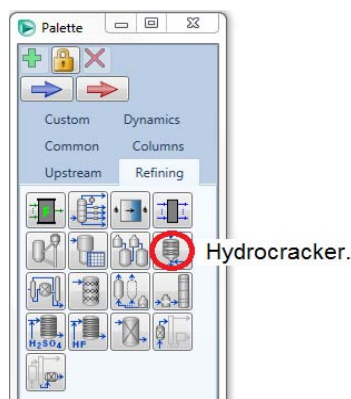


Figura 13. Selección de la unidad Hydrocracker.

Cuando se selecciona dicho equipo, el simulador pregunta si se quiere configurar un equipo nuevo o utilizar un ejemplo, en esta parte se selecciona configurar uno nuevo. Al seleccionar esta opción, se crea un paquete termodinámico nuevo



(HCRSRK) que es el que utiliza el Hydrocracker, en seguida, se abre una ventana para comenzar a introducir las condiciones de operación, la ventana se muestra en la figura 14.

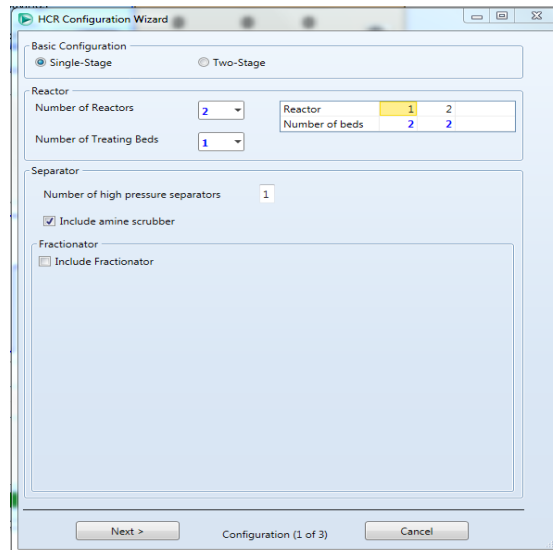


Figura 14. Página 1 para la configuración del Hydrocracker.

Se especifican la cantidad de reactores, y el número de camas que hay por cada reactor, así como la opción para incluir un absorbedor de aminas y un fraccionador. En este caso no se incluye ninguno de los dos, ya que estas secciones también se simularán por separado. Una vez configurado, se presiona el botón Next, lo que lleva a la siguiente ventana.

En la unidad H-12000 los reactores para hidrodesulfuración son dos, con dos camas cada uno y para introducirlos se hace en la ventana mostrada en la figura 15.



	Internal Diameter	Catalyst Loading	Catalyst Density	Bed Voidage
Reactor 1				
Bed 1	1.892 m	5.151e+004 kg	710.0 kg/m ³	0.5900
Bed 2	1.892 m	5.151e+004 kg	710.0 kg/m ³	0.5900
Reactor 2				
Bed 1	2.134 m	8.542e+004 kg	640.0 kg/m ³	0.4500
Bed 2	2.134 m	8.542e+004 kg	640.0 kg/m ³	0.4500

Figura 15. Página 2 de la configuración del Hydrocracker.

En esta ventana se introducen algunos datos como son el diámetro de los reactores, la cantidad de catalizador así como la densidad del catalizador y la porosidad de éste.

Después de introducir los datos se presiona el botón "Next" y se abre la última ventana donde aparecen dos opciones.

Opción 1: Generar nuevos factores de calibración.

Opción 2: Utilizar factores de calibración de algún caso que tiene precargado el simulador.

En este caso se eligió la opción 1, lo que lleva a la simulación, en donde se selecciona el Hydrocracker para especificar las condiciones de operación.

Con ayuda del ensayo que se realizó, se introduce la composición de la alimentación como se observa en la figura 16.

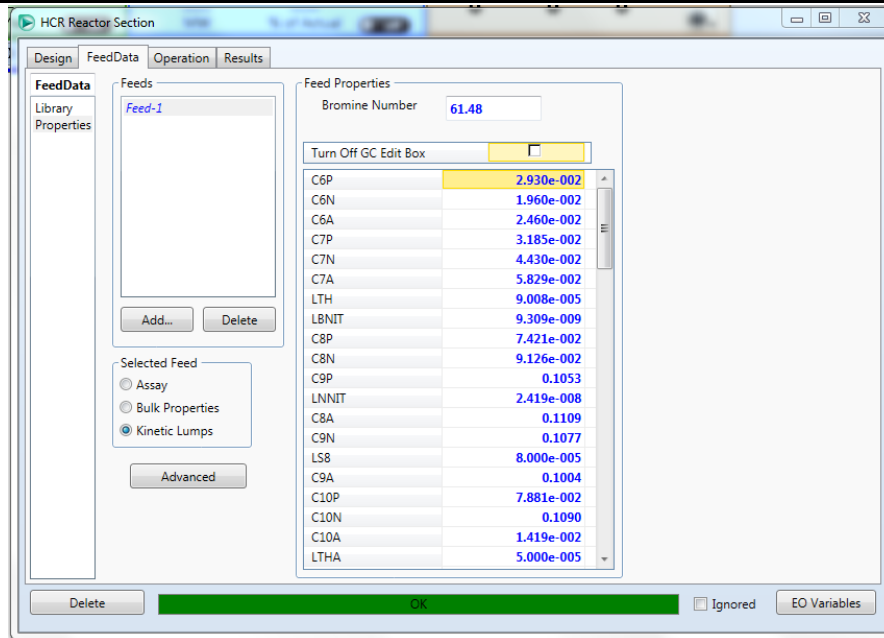


Figura 16. Especificaciones de la alimentación.

Lo siguiente es especificar las condiciones a las que llega la alimentación, así como la relación de hidrógeno (figura 17).

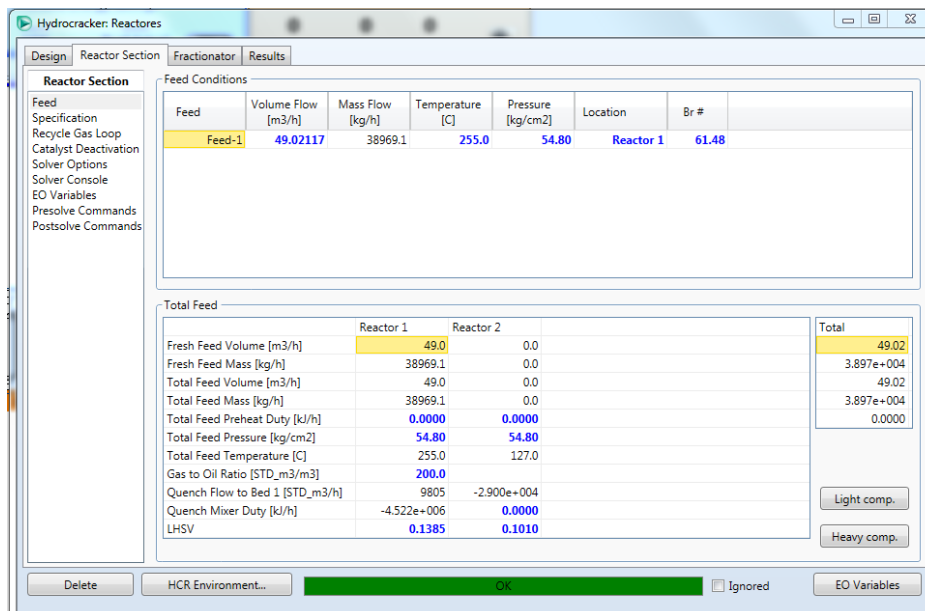


Figura 17. Condiciones de la alimentación.

También es necesario especificar en la pestaña "Recycle Gas Loop" algunas condiciones del hidrógeno que llega a los reactores, como es la temperatura,



presión, composición, la purga así como las condiciones a las cuales salen los productos, estos datos se introducen en la ventana que se muestra en la figura 18.

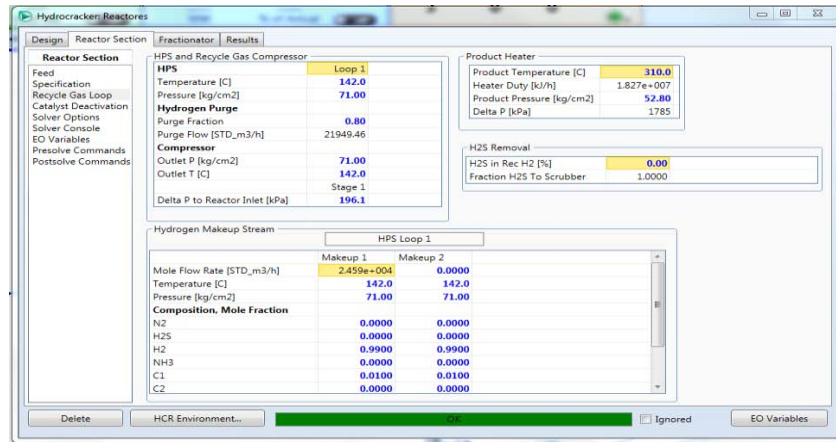


Figura 18. Datos para el sistema de recirculación de Hidrógeno.

Lo último que se especifica son datos del catalizador, la temperatura de desactivación y la vida útil que tiene los cuales son proporcionados por el proveedor, la introducción de estos datos se puede apreciar en la figura 19.

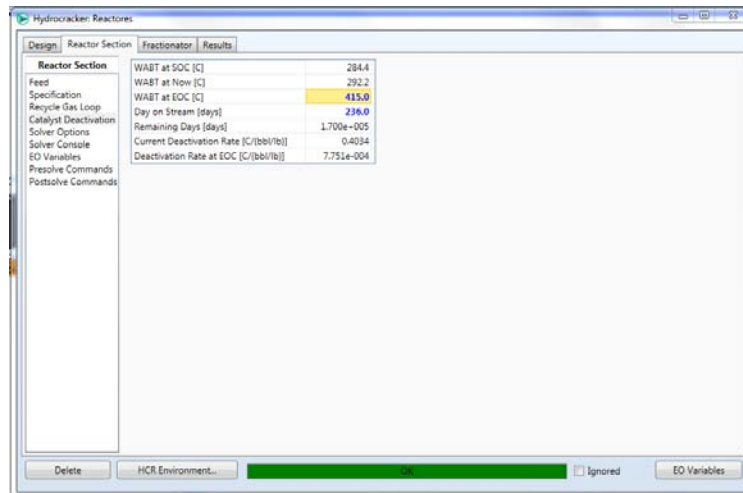


Figura 19. Condiciones de operación del catalizador.

Estos son los datos necesarios para el equipo Hydrocracker, al introducir las condiciones de operación del catalizador, el simulador realiza los cálculos, lo



siguiente es generar una corriente de salida donde se encuentran los productos provenientes del segundo reactor.

Para introducir la corriente de salida solo se selecciona una corriente y se conecta al Hydrocracker, en la sección HPS líquido. Es necesario especificar qué tipo de transición debe de hacer el simulador para obtener la composición de la corriente de salida, en este caso se utilizó la opción "Petroleum transition" (figura 20).

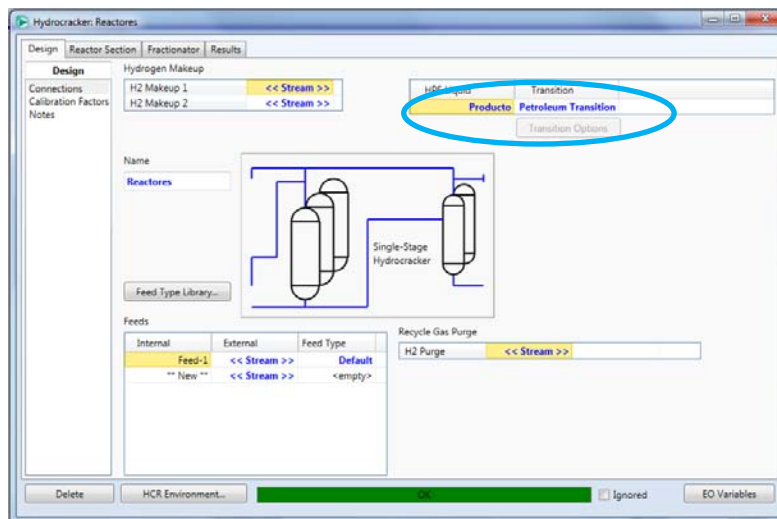


Figura 20. Generación de la corriente de salida de la unidad Hydrocracker.

Con esta corriente se tiene completa la simulación de los reactores para hidrodesulfuración.

El siguiente equipo es un intercambiador que se encuentra a la salida del reactor, el intercambiador lleva por nombre E-12004A/D, este equipo se encarga de enfriar el producto proveniente del reactor. Para introducir el intercambiador se hace lo siguiente.



4.2 Enfriadores.

Lo primero es seleccionar un enfriador. Este se encuentra en la sección de común, como se ve en la figura 21.

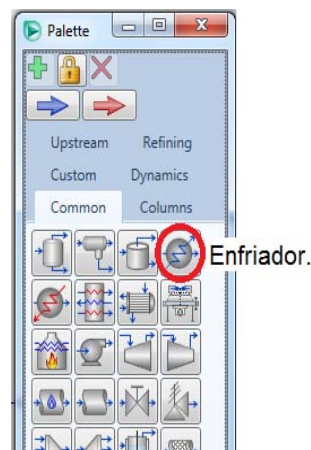


Figura 21. Selección de un enfriador.

Ya que se introdujo a la simulación el enfriador, se nombran las corrientes de entrada y salida así como una corriente de energía como se puede apreciar en la figura 22.

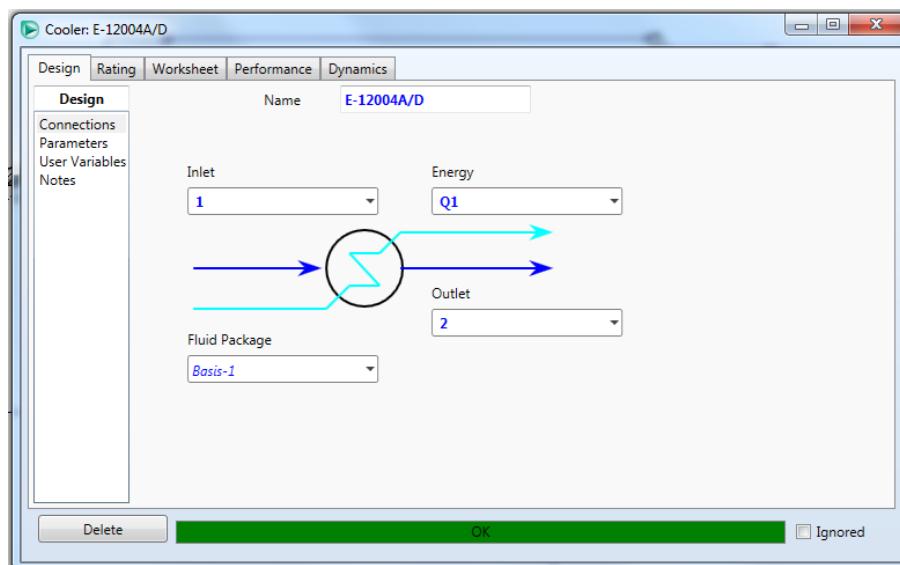


Figura 22. Corrientes que hay en el enfriador E-12004A/D.



Posteriormente, es necesario especificar la caída de presión que hay en el equipo y el cambio de temperatura que sufre la corriente de proceso, estas especificaciones se hacen en la sección de parámetros como se muestra en la figura 23.

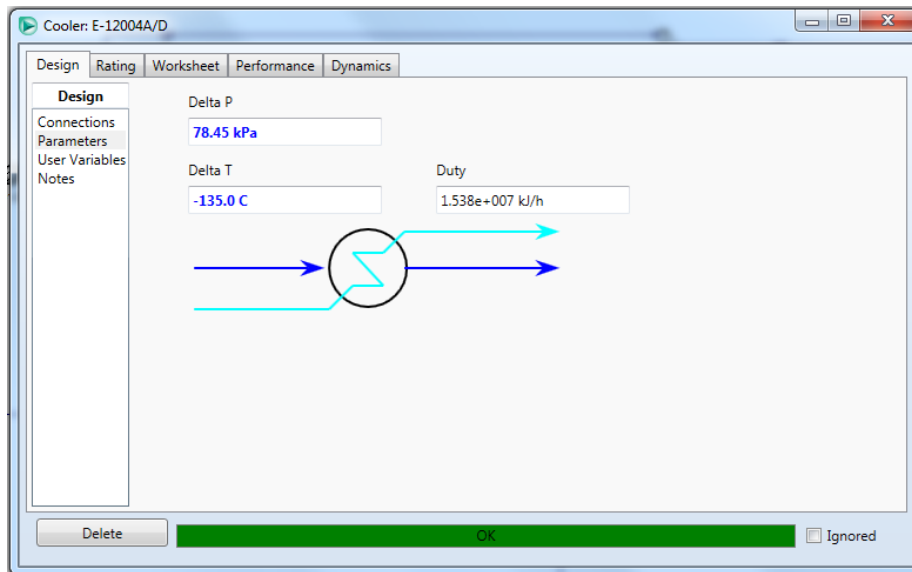


Figura 23. Caída de presión y cambio de temperatura para el enfriador E-12004A/D.

Los demás intercambiadores de calor se introducen a la simulación de la misma manera, solo cambian las corrientes, así como la caída de presión y el cambio de temperatura, estas condiciones de operación se muestran en la tabla 9 para los intercambiadores de calor que hay en la simulación.

Tabla 9. Condiciones de operación de los intercambiadores.

Intercambiador.	Delta P (kPa).	Delta T (°C).
E-12012	66.69	-12
E-12010	68.65	-15
E-12014	65.7	-117
E-12012 A/B	31.38	-15.32
E-12021 A/D	49.3	-36.46
E-12008 A/E	68.65	-51.9
E-12007 A/C	37.27	-24



Después del intercambiador se encuentra el tanque D-12002, el cual ayuda a separar la corriente en dos fases, para simular un tanque de separación se hace de la siguiente manera.

4.3 Tanques.

Se debe escoger el tanque en la sección este se encuentran en la paleta en el lugar que se muestra en la figura 24.

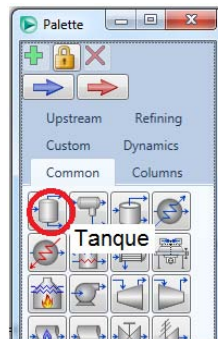


Figura 24. Selección de un tanque.

Luego se introducen las corrientes de entrada, la corriente de vapor y la corriente de líquido, como en la figura 25.

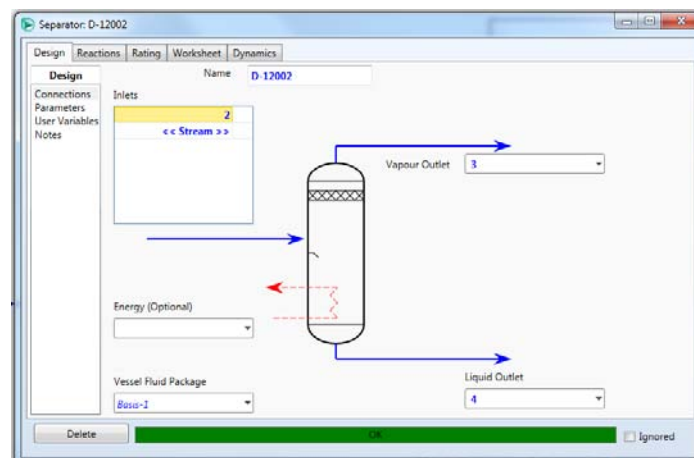


Figura 25. Corrientes en el tanque D-12002.



Después de las corrientes se especifica la caída de presión que hay en el tanque (figura 26).

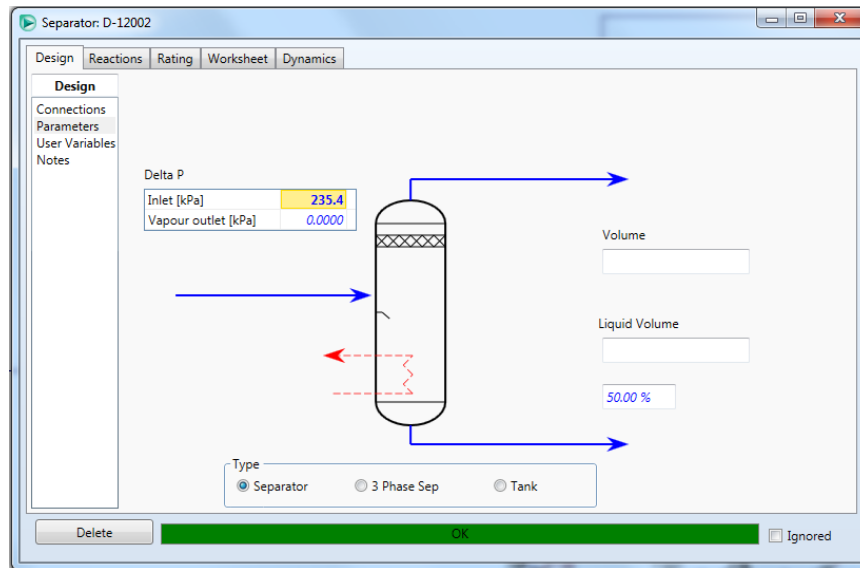


Figura 26. Caída de presión en el tanque D-12002.

Con estas condiciones, sucede la separación de los componentes, los demás tanques se introducen igual solo con las condiciones de operación que aparecen en la tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de operación de los tanques.

Equipo.	Delta P (kPa).
D-12011	70.61
D-12004	3736
D-12005	3.04
D-12022	4737
D-12003	98.07
D-12009	147.1

Más adelante se encuentra el aerofriador EA-12001, para simular dicho enfriador se hace lo siguiente.



4.4 Aeroenfriadores.

Se debe de seleccionar el equipo en la sección de común y en la ubicación que se muestra en la figura 27.

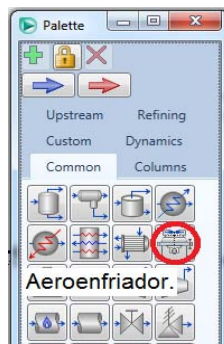


Figura 27. Selección de un aeroenfriador.

En este equipo también es necesario especificar las corrientes de entrada y de salida como en la figura 28.

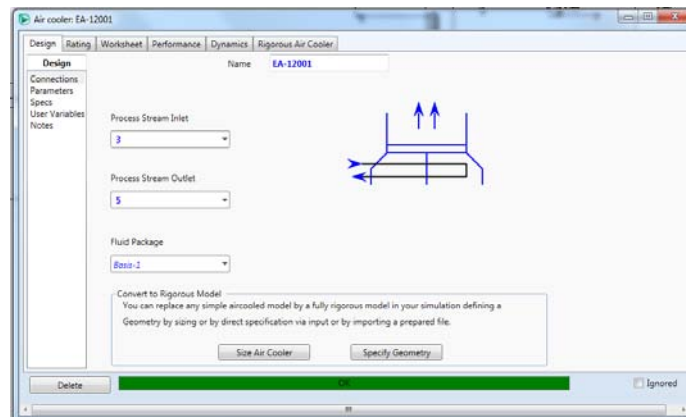


Figura 28. Corriente de entrada y de salida del aeroenfriador EA-12001.

También es necesario especificar la caída de presión, así como las condiciones que tiene el aire en el lugar (figura 29), el cambio en la temperatura para este equipo no se hace directamente, más bien, que se especifica la temperatura a la cual se encuentra la corriente de salida, como se muestra en la figura 30.

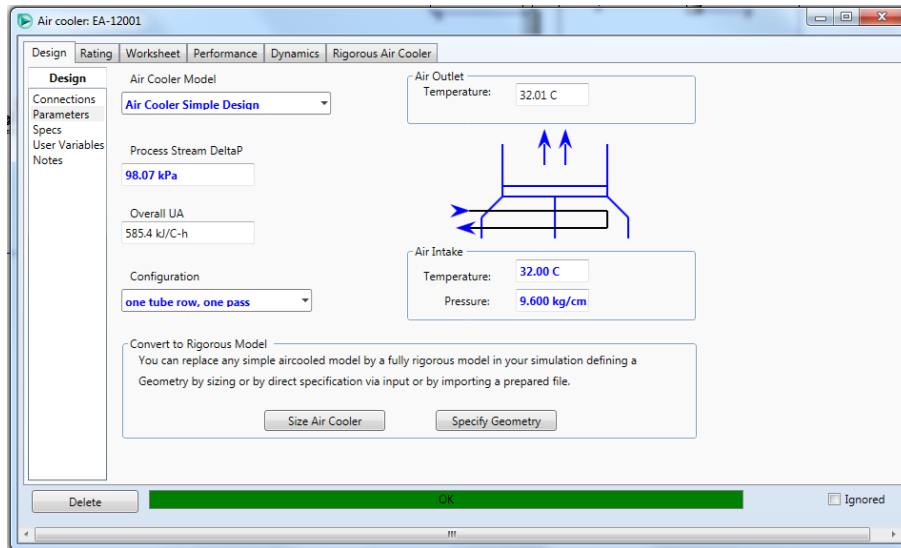


Figura 29. Condiciones de operación del aerofriador EA-12001.

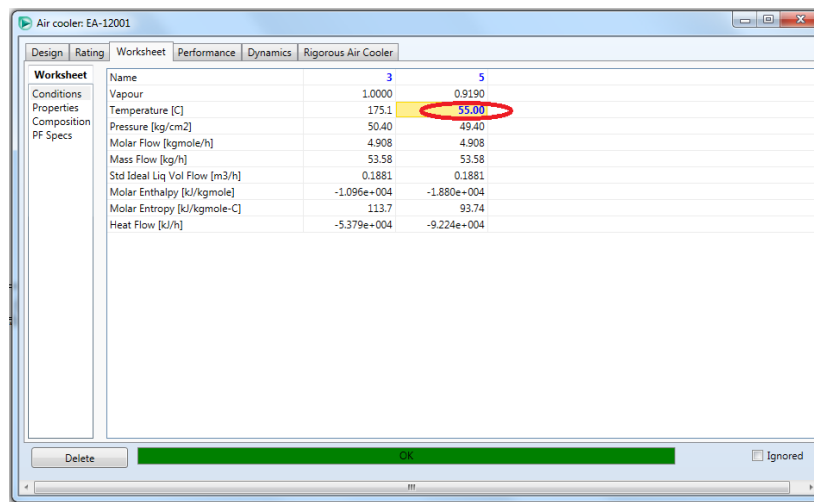


Figura 30. Temperatura de salida del aerofriador EA-12001.

Los demás aerofriadores se introducen de la misma manera, solo con diferentes condiciones de operación, que se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de operación para los enfriadores de aire.

Equipo.	Delta P (kPa).	Temperatura de salida (°C).
EA-12010	186.3	55
EA-12006	31.38	62



La corriente después de pasar por algunos tanques e intercambiadores más, llega a una bomba P-12002/R, la cual se simula de la siguiente manera.

4.5 Bombas.

Primero se selecciona el icono de bomba, en la sección de común, como se muestra en la figura 31.

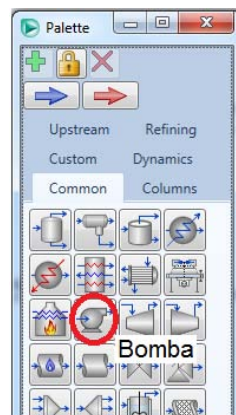


Figura 31. Selección de una bomba.

Para la bomba se introducen las corrientes de entrada, de salida, así como una corriente de energía (figura 32).

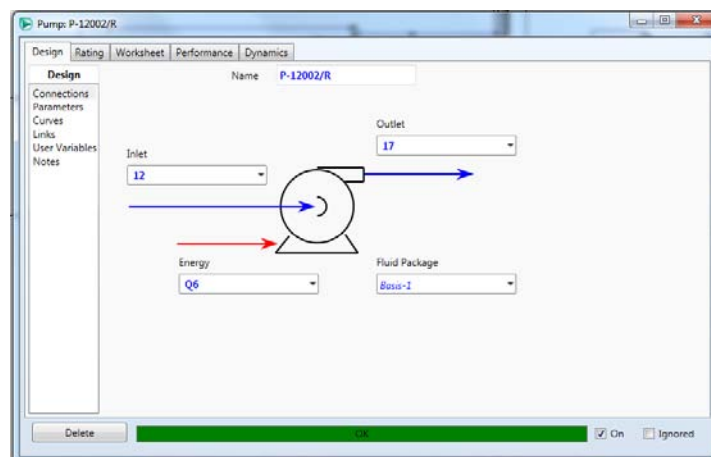


Figura 32. Corrientes que hay en la bomba P-12002/R.



Para este equipo solo se especifica el cambio en la presión, lo cual se hace como se puede ver en la figura 33.

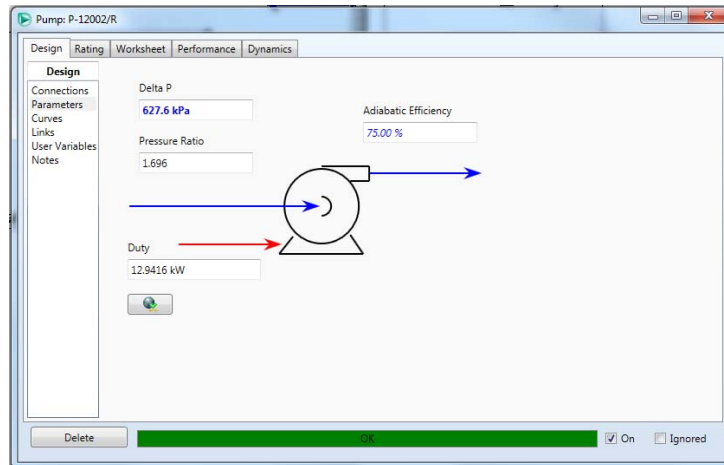


Figura 33. Caída de presión en la bomba P-12002/R.

Las demás bombas que se encuentran en el proceso, se simulan de la misma manera, solo con diferentes cambios en la presión, los cuales aparecen en la tabla 12.

Tabla 12. Cambio de presión en las bombas.

Equipo.	Delta P (kPa).
P-12007/R	794.4
P-12020/R	500.1
P-12021/R	549.2
P-12004/R	637.4
P-12005/R	343.2

Después de la bomba la corriente pasa por el intercambiador de calor proceso-proceso E-12011 A/B. Este tipo de intercambiador se simula de la siguiente manera.

4.6 Intercambiadores de calor.

Se selecciona el icono de intercambiador de calor (figura 34).

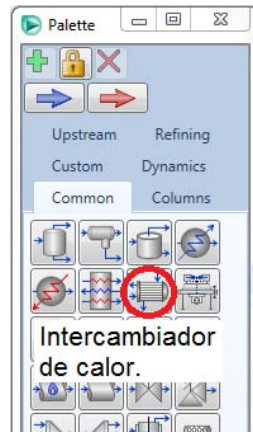


Figura 34. Selección de un intercambiador de calor.

Una vez seleccionado, se especifican las corrientes que pasan por la coraza, así como las que pasan por los tubos, tanto de entrada como de salida, se hace de la forma que se muestra en la figura 35.

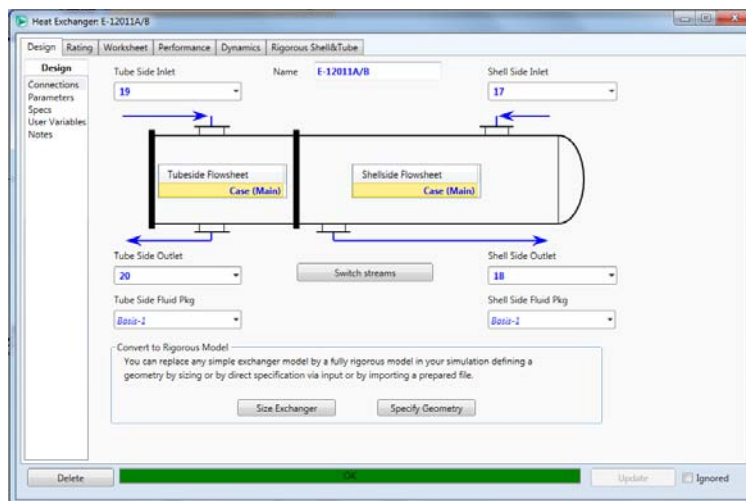


Figura 35. Corrientes de entrada y de salida en el intercambiador E-12011 A/B.

Para este tipo de intercambiadores, se especifica la caída de presión (tanto en la coraza como en los tubos), lo cual se observa en la figura 36, por otra parte el cambio en la temperatura se especifica en la corriente de salida (figura 37).

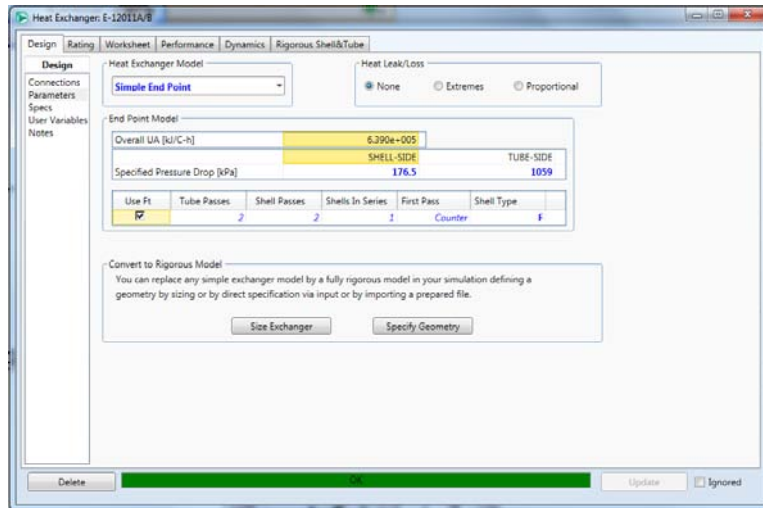


Figura 36. Caída de presión en el intercambiador de calor E-12011 A/B.

	19	20	17	18
Vapour	0.0000	0.4100	0.0000	0.0000
Temperature [C]	257.1	160.9	160.2	270.0
Pressure [kg/cm2]	12.80	2000	15.60	13.80
Molar Flow [kgmole/h]	325.6	325.6	324.4	324.4
Mass Flow [kg/h]	3.759e+004	3.759e+004	3.717e+004	3.717e+004
Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	47.26	47.26	46.81	46.81
Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1.864e+005	-2.045e+005	-2.157e+005	-1.975e+005
Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	224.4	190.6	160.8	200.0
Heat Flow [kJ/h]	-6.070e+007	-6.659e+007	-6.996e+007	-6.407e+007

Figura 37. Temperatura de la corriente de salida por la coraza del intercambiador de calor E-12011 A/B.

Los demás intercambiadores proceso-proceso se simulan de la misma manera, solo con las especificaciones de la tabla 13.



Tabla 13. Especificaciones necesarias para los intercambiadores de calor.

Equipo.	Delta P _{tubos} (kPa).	Delta P _{coraza} (kPa).	Temperatura de salida (°C).
E-12019 A/B	451.1	68.65	91.95

Lo siguiente es llevar a cabo la simulación de una de las torre de destilación, la torre desbutanizadora (T-12001).

4.7 Torres de destilación.

Para realizar la simulación de la torre de destilación, ésta se selecciona de la sección de columnas. El equipo es una torre con rehervidor y condensador que se puede observar en la figura 38.

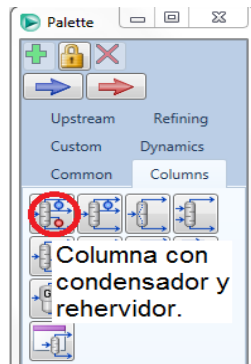


Figura 38. Selección de una torre de destilación.

Después de seleccionada la torre se especifican las corrientes de entrada y de salida, así como la presión de los domos y de fondos y las corrientes de energía que hay en el rehervidor y el condensador.

También es necesario especificar el plato en el cual están las alimentaciones, en caso de existir más de una, así como el número de platos que tiene la columna de destilación lo cual se hace de la forma que aparece en la figura 39.

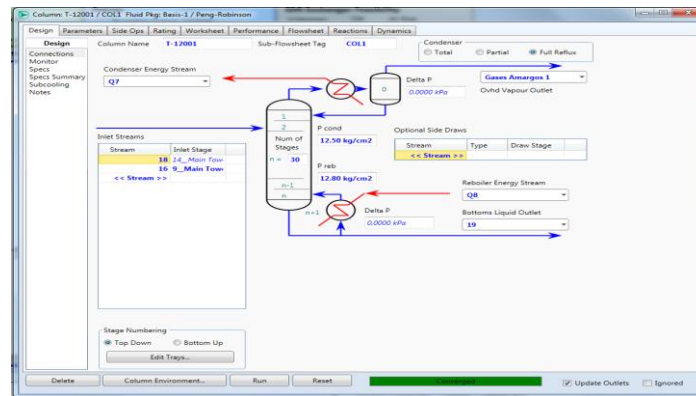


Figura 39. Corrientes y presión de domo y fondos para la torre T-12001.

Otras especificaciones que se deben proporcionar, son la relación de reflujo y el flujo que hay en una de las salidas de la torre (domo o fondos), estas especificaciones se pueden cambiar por algunas otras, como temperaturas de salida, cantidad de materia que regresa a la torre en el reflujo, etc. Estas especificaciones son necesarias para cubrir los grados de libertad dentro de la torre, en esta torre se introdujeron como especificaciones la temperatura de salida y la relación de reflujo como se puede ver en la figura 40 y 41.

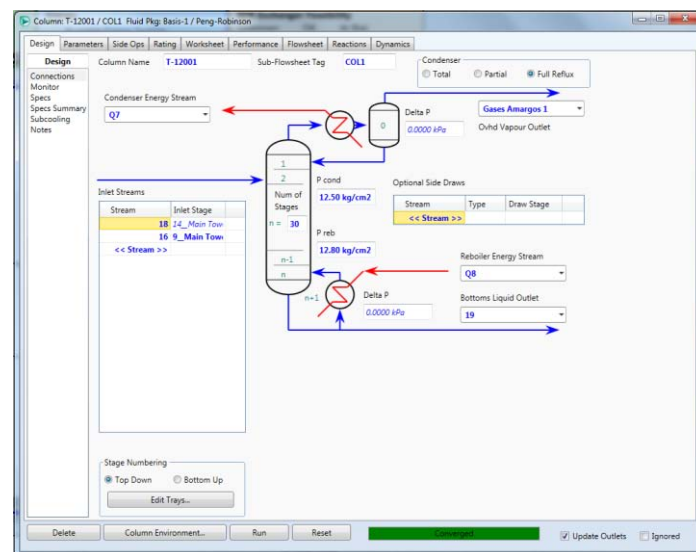


Figura 40. Corrientes y presión de domo y fondos para la torre T-12001.

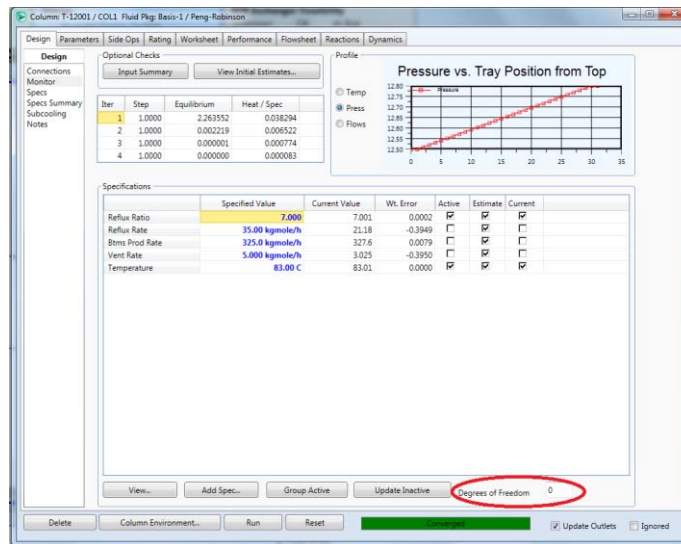


Figura 41. Especificaciones de la columna de destilación T-12001.

Todas las torres de destilación se simulan de la misma manera, solo cambian las especificaciones, las cuales son las de la tabla 14.

Tabla 14. Especificaciones necesarias para las torres de destilación.

Equipo.	Numero de platos.	Presión (kPa).		Temperatura (°C)		Relación de reflujo	Flujo en domo (kmol/h)
		Domo.	Fondo.	Domo.	Fondo.		
T-12002	28	176.5	215.7	100	180	15	21
T-12004	24	107.9	127.5	119	126	14	1.89

En la sección de regeneración de amina existe una torre de absorción (T-12003), para simular este equipo, primero se selecciona de la sección de columnas.

4.8 Torre de absorción.

Este equipo se encuentra en la sección de columnas, bajo el nombre de absorbedor, el cual se muestra en la figura 42.

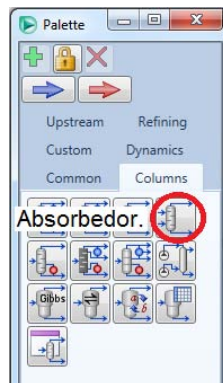


Figura 42. Selección de la torre de absorción.

Para la torre de absorción es necesario introducir una corriente con las condiciones de presión temperatura flujo y composición que tiene la solución de amina que se alimenta a la torre. Ya con esta corriente, se introducen en el equipo las corrientes de entrada, de salida, el número de platos así como la presión que hay en el domo y el fondo de la torre.

En la figura 43 aparecen todas las especificaciones que se le dan a la torre de absorción.

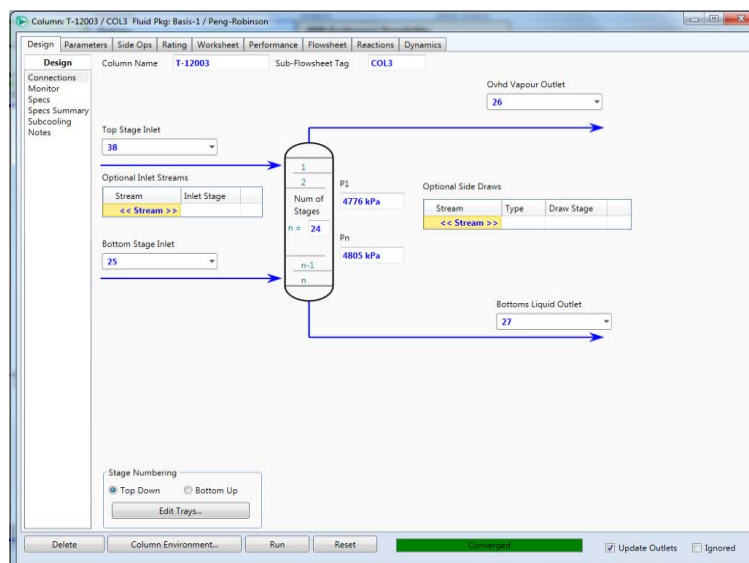


Figura 43. Corrientes involucradas en la torre de absorción.



4.9 Compresores.

Dentro de la sección de reacción se encuentra la regeneración de hidrogeno, en esta parte existen dos compresores, uno de ellos es el compresor C-12002(T). Para simular dicho compresor se hace lo siguiente.

Se debe seleccionar el compresor de la sección de común como se ve en la figura 44.

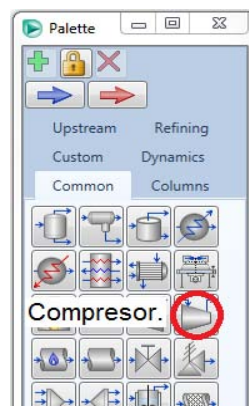


Figura 44. Selección de un compresor.

Para especificar el compresor es necesario tener una corriente de entrada, una de salida así como una de energía (figura 45).

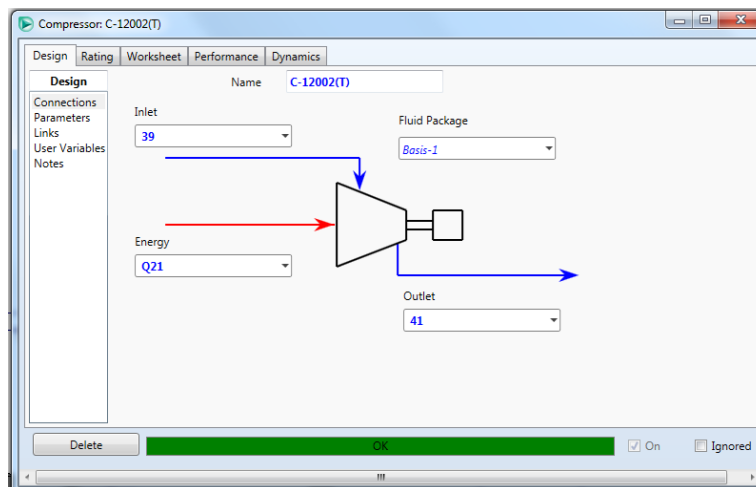


Figura 45. Corrientes involucradas en el compresor C-12002(T).



Un compresor se encarga de elevar la presión de una corriente gaseosa, por lo cual solo es necesario especificar el cambio que existe en la presión, aunque también pueden modificarse algunas otras cosas como la eficiencia, esto se ve en la figura 46.

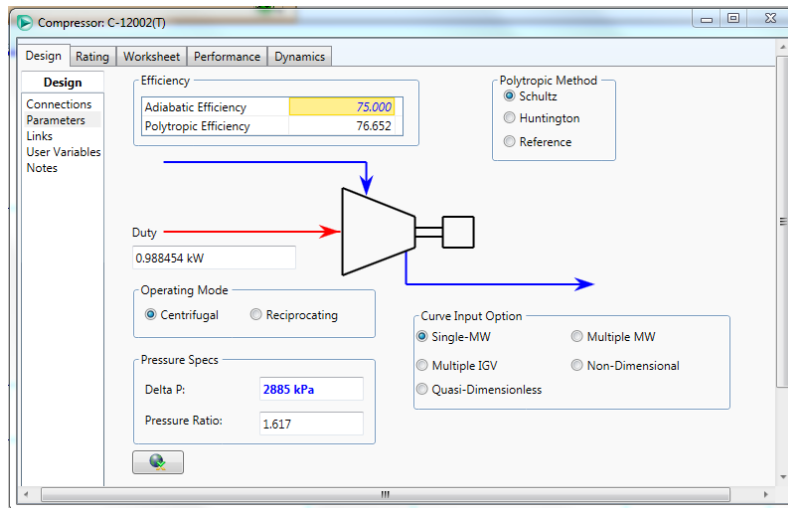


Figura 46. Especificación del cambio de presión en el compresor C-12002(T).

El otro se simula de la misma manera, solo que el cambio en la presión es el que aparece en la tabla 15.

Tabla 15. Especificaciones necesarias para simular el compresor C-12001.

Equipo.	Delta P (kPa).
C-12001	3677

4.10 Mezcladores.

Otro equipo que se encuentra en la simulación son los mezcladores, la función de estos equipos es combinar dos corrientes, y para introducirlos en la simulación solo se selecciona el icono que se encuentra en la figura 47.

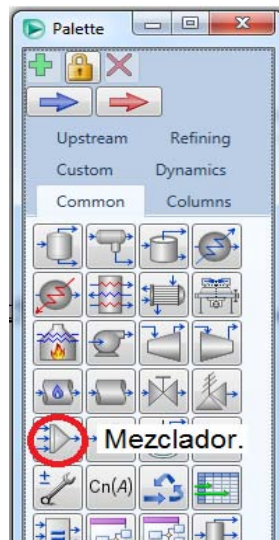


Figura 47. Selección de un mezclador.

Luego solamente se especifican las corrientes de entrada y la de salida como en la figura 48.

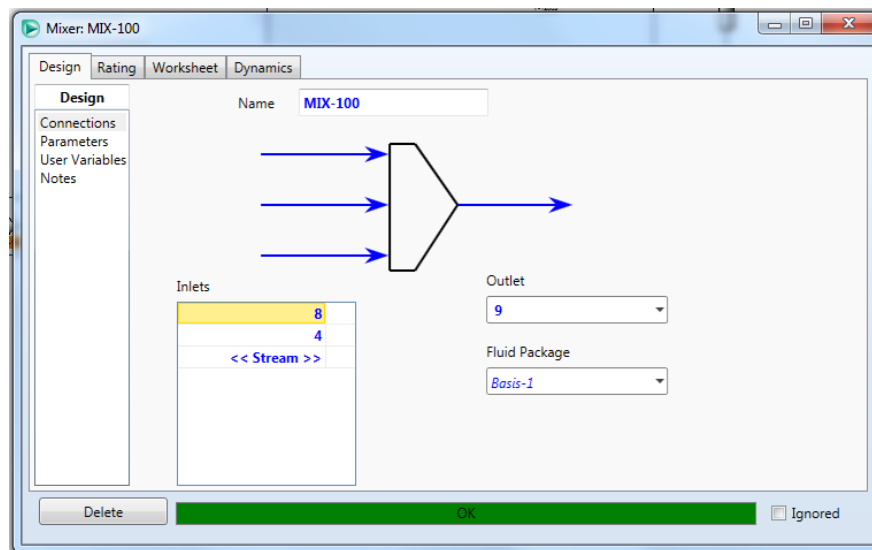


Figura 48. Especificación de las corrientes en el mezclador.

Lo último que se introduce en la simulación es la recirculación de la amina pobre que se obtiene en la salida de la torre T-12004.



Para hacer la recirculación se utiliza un "Recycle", este se encuentra en la sección de común (figura 49).

4.11 Recirculación.

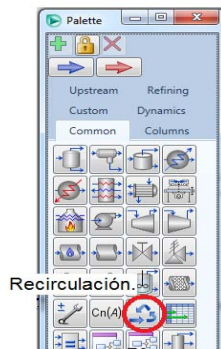


Figura 49. Selección de la recirculación.

Para la recirculación no son necesarias especificaciones más que de la corriente que entra y la corriente que sale lo cual se hace como en la figura 50, de este modo el simulador genera una corriente de corte y realiza la recirculación.

Aunque también se pueden ajustar el número de iteraciones, y el tamaño de paso entre otras cosas.

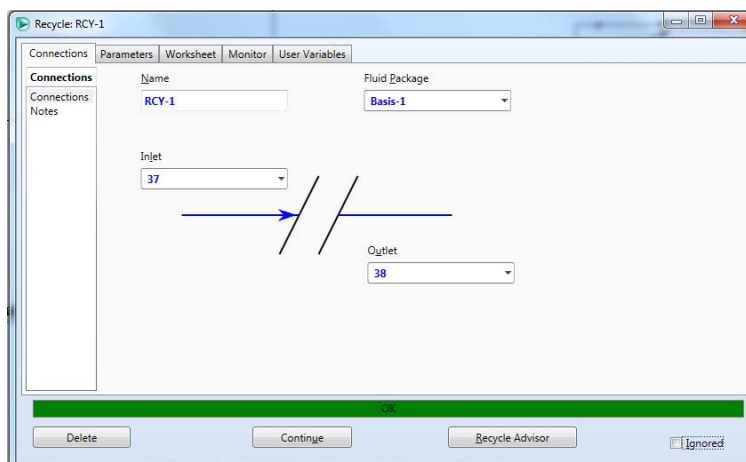


Figura 50. Corriente de entrada y salida a la recirculación.



La recirculación es lo último que se hace, con esto la simulación queda completa y se puede apreciar en la figura 51.

4.12 Simulación final.

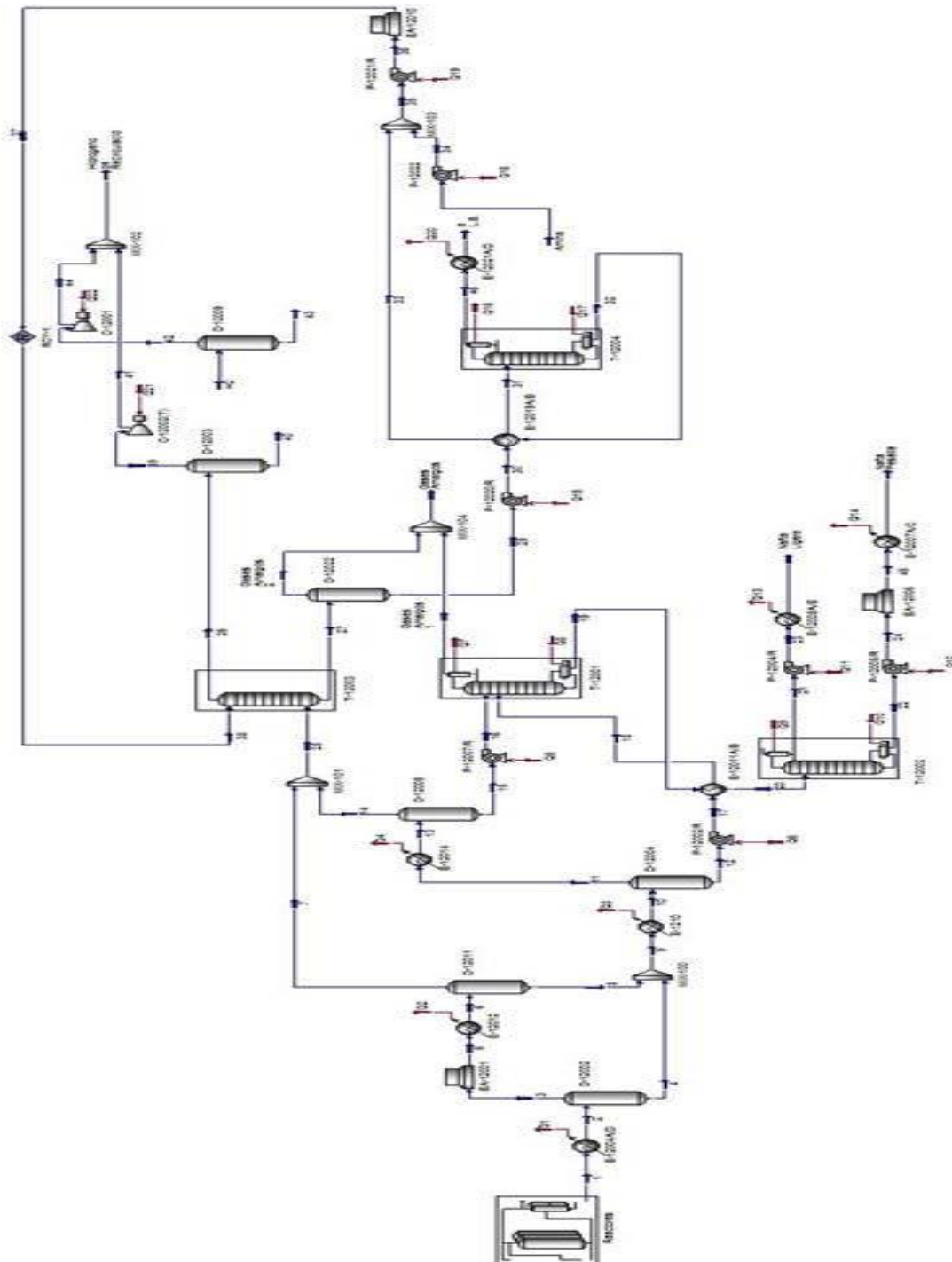


Figura 51. Esquema final de simulación.



5. Resultados y análisis de resultados.



En esta sección se muestran los resultados que arroja la simulación, estos se comparan con los de operación, lo cual se hace para validar la simulación asegurando que éstos coincidan con los de la planta real.

Se compararon los resultados que hay en las corrientes principales de la unidad Hidrodesulfuradora, las cuales aparecen en la figura 52 y son:

- Nafta ligera.
- Nafta pesada.
- Hidrogeno de recirculación.
- Gases Amargos.

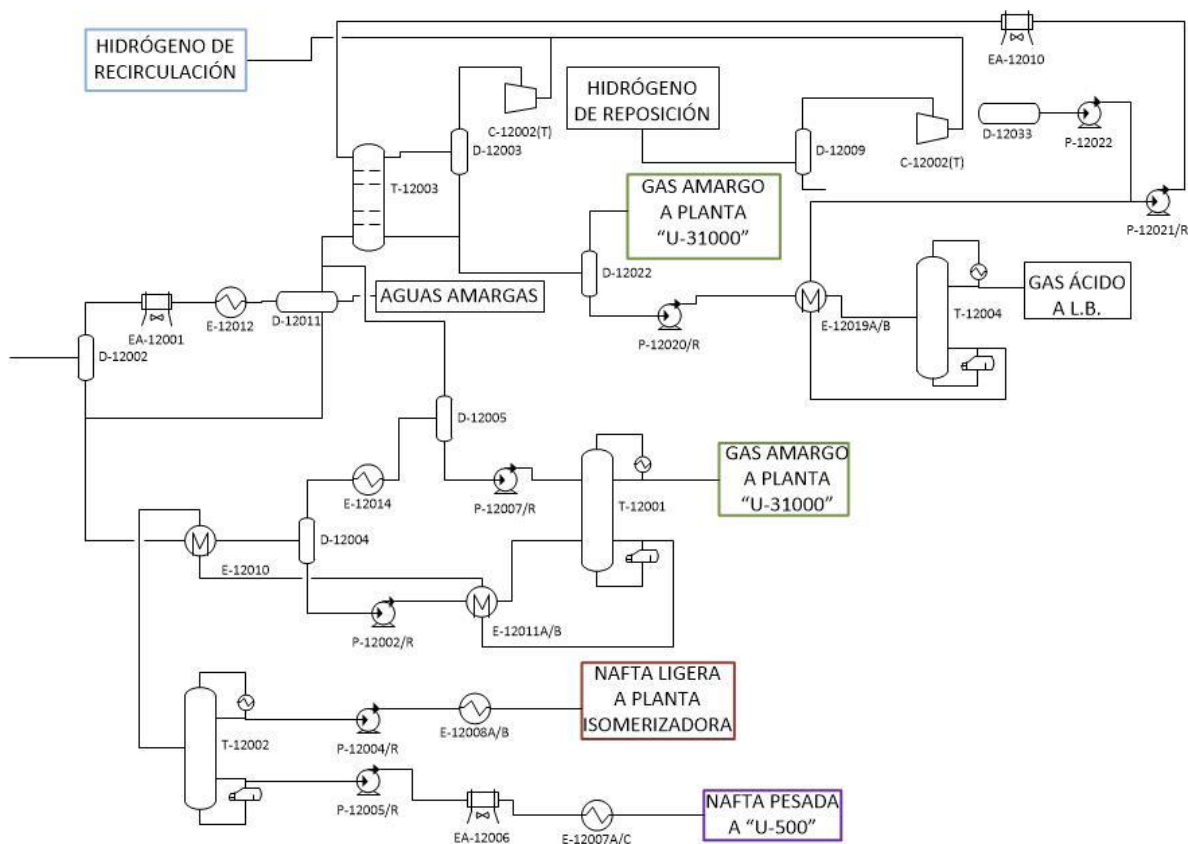


Figura 52. Corrientes principales de la unidad Hidrodesulfuradora. Estas son las corrientes de las cuales se comparan los resultados para validar la simulación.



De estas corrientes los parámetros que se analizan son el flujo, la temperatura y la presión.

La forma de revisar que tan apegada es la simulación de la planta real es por medio de calcular un porcentaje de error.

Para obtener el porcentaje de error, se hace de la siguiente manera:

$$\%Error = \left[\left| \frac{Valor\ de\ bases\ de\ diseño - Valor\ de\ la\ simulacion}{Valor\ de\ bases\ de\ diseño} \right| \right] * [100]$$

5.1 Nafta ligera y nafta pesada.

La nafta ligera es uno de los productos que salen de la unidad Hidrodesulfuradora, esta corriente se envía a la planta isomerizadora de Pentanos-Hexanos, por lo cual debe de cumplir ciertas especificaciones, las cuales también se revisaron además de la presión, temperatura y flujo.

Las especificaciones de operación vienen dadas en las bases de diseño, con las que se comparan los resultados obtenidos de la simulación como se muestra en la tabla 16:

Tabla 16. Resultados de la corriente de nafta ligera.

	Operación.	Simulación.	% Error
Flujo (BSP/día)	396.874	386.005	2.74
Temperatura (°C)	38	38	0
Presión (kg/cm2)	8.3	7.6	8.43
FBP (ASTM-D-86)	95	99.63	4.87
Azufre (ppm)	0.5	0.4949	NA
C7+ (% Vol.)	2	0.04	NA

Como se puede notar en la tabla 16 los resultados tanto del simulador como de operación, son similares lo cual se puede apreciar mejor si se observa el



porcentaje de error, para el flujo, temperatura, presión, así como para el punto final de la curva de destilación ASTM-D-86.

Existen otras especificaciones que son requeridas para la nafta ligera como son el contenido de azufre y la cantidad de hidrocarburos que contengan más de siete carbonos, mismos que también se cumplen.

Por otra parte la nafta pesada es también un producto principal que se manda a otra planta, solo que esta se envía a la Planta Reformadora de Naftas. Por lo que es importante que cumpla ciertas especificaciones extra además de flujo temperatura y presión como son:

El contenido de azufre, así como la cantidad de benceno y ciclohexano que deben de existir en esta corriente. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 17.

Tabla 17. Resultados de la corriente de Nafta Pesada.

	Operación.	Simulación.	% Error
Flujo (BSP/día)	7049.832	6787.162	3.73
Temperatura (°C)	38	38	0
Presión (kg/cm ²)	5	5	0
IBP (ASTM-D-86)	101	108.7	7.62
Azufre (ppm)	0.5	0.4949	NA
Benceno (% Vol.)	2	0.03	NA
Ciclohexano (% Vol.)	2	0.27	NA

De la tabla 17 se puede destacar que las condiciones a las que se encuentra la corriente del simulador tanto en presión como en temperatura son las mismas a las de operación, el flujo presenta una pequeña desviación.

Las especificaciones que también debe de cumplir la nafta pesada, son menores en la simulación a los mencionados en las bases de diseño.

Para ambas corrientes el contenido de azufre está por debajo de lo especificado en las bases de diseño, este depende de la sección de reacción, ya que es aquí donde reacciona para convertirse en ácido sulfhídrico. Esta conversión depende



de algunas cosas como son la temperatura, la presión, el catalizador así como la cantidad de hidrógeno que hay dentro del reactor.

Por otra parte se piden ciertas especificaciones (cantidad de hidrocarburos mayores a siete carbonos, cantidad de benceno y ciclohexano) y se puede notar que en estas especificaciones los datos obtenidos con el simulador son mucho menores que las que se piden en las bases de diseño, lo cual es bueno ya que esto depende de la separación que ocurre en las torres de destilación y al ser menor, se puede decir que los métodos para calcular la separación en torres de destilación están arrojando buenos resultados.

Los datos que tenemos del punto final (nafta ligera) y el punto inicial (nafta pesada) de ebullición de la curva ASTM-D86, como se puede ver son muy similares y del simulador podemos obtener las curvas de destilación ASTM-D86 para ambos productos, las cuales aparecen en la tabla 18.

Tabla 18. Curvas de destilación ASTM-D86 Para la Nafta Ligera y Nafta Pesada.

Curva ASTM-D86. (%Vol.)	Nafta Ligera (°C)	Nafta Pesada (°C)
IBP	60.32	108.71
5	65.09	118.18
10	65.54	123.38
30	68.34	125.91
50	71.62	139.42
70	76.02	152.37
90	77.81	175.21
95	78.39	184.67
FBP	99.63	199.58

En la tabla 18 cuando observamos las temperaturas de ebullición para la nafta pesada y la nafta ligera se puede notar rápidamente que tenemos dos productos diferentes y que en efecto la nafta pesada contiene componentes de mayor peso que la nafta ligera. Esto se menciona ya que para la misma cantidad de volumen



destilado, la temperatura de ebullición es mayor en la nafta pesada que en la ligera.

Otra forma en la que se pueden apreciar las curvas de destilación es por medio de una gráfica, la cual se puede observar en la figura 53.

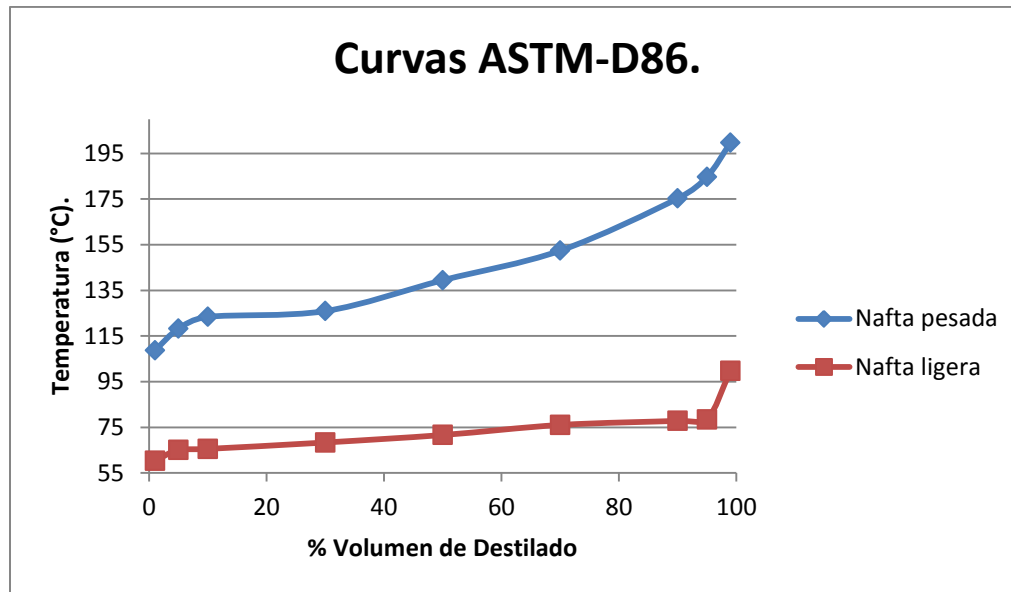


Figura 53. Curvas ASTM-D86 para nafta ligera y pesada.

En esta figura se aprecia claramente cómo es que para el mismo volumen de destilado las temperaturas cambian, siendo las de la Nafta Pesada mayores, tenemos dos curvas diferentes por lo cual podemos decir que se trata de dos cortes diferentes. En los cuales la Nafta Pesada tiene mayor temperatura, lo que nos dice que tiene Hidrocarburos mas pesados.

5.2 Hidrógeno de recirculación.

Esta corriente, es el resultado de juntar la corriente de hidrógeno fresco que llega a la planta (hidrógeno de reposición), con el hidrógeno que se obtiene de la torre



de absorción (hidrogeno dulce), dicha corriente en se divide en cuatro, las cuales se recirculan a la sección de reactores.

La recirculación no fue posible realizarla, pues el "Hydrocracker" ya tiene integrados los dos reactores y no es posible introducir las corrientes de hidrógeno en los lugares donde se recirculan, por lo cual solo se compara la corriente que tenemos en la simulación con la corriente que hay en la planta antes de dividirse para su recirculación a los reactores, esto aparece en la tabla 19.

Tabla 19. Resultados de la corriente de hidrógeno de recirculación.

	Operación.	Simulación.	% Error
Flujo (BSPD)	6376852.32	6317676	0.928
Temperatura (°C)	142.4	139.5	2.037
Presión (kg/cm ²)	71	71	0

Al observar la tabla 19, podemos notar que la presión cumple con los datos de la planta.

Por otra parte la temperatura tiene una ligera diferencia, la cual se debe a que la temperatura de salida de los compresores es un cálculo que realiza el simulador, aunque la diferencia que existe es muy poca, así como entre los flujos. Pero en general las condiciones a las cuales se encuentran la corriente del simulador y la de operación son muy parecidas.

5.3 Gases Amargos.

Esta corriente se manda fuera de la planta (a desfogue ácido) y es el resultado de juntar la corriente que sale del domo de la torre desbutanizadora con la salida de vapor del tanque D-12022.

Dicha corriente se encuentra a las condiciones de la tabla 20.



Tabla 20. Condiciones de la corriente de gases amargos.

	Operación.	Simulación.	% Error
Flujo (BSP/día)	3532.464	3179.218	10.00
Temperatura (°C)	55	61.04	10.98
Presión (kg/cm ²)	0.7	0.7	0

Se puede notar en la tabla 20 que de todas las corrientes analizadas, esta corriente es la que cuenta con una mayor variación entre los resultados del simulador y los datos de operación para el caso del flujo y la temperatura.

La diferencia se debe a que el hidrógeno no es recirculado al proceso, pero podemos decir que el no hacer la recirculación en este caso no afecto mucho ya que no es muy grande la variación entre el flujo reportado en las bases de diseño y la simulación.

En el caso de la presión, es la misma tanto en los datos de operación como en la simulación, esto se debe a que en los equipos de los cuales salen las corrientes mezcladas, se tiene que especificar la presión, lo cual nos da como resultado que no exista variación.

Como se puede notar, la simulación presenta resultados cercanos o iguales a las condiciones de operación y especificaciones para algunas corrientes, con lo que podemos decir que es válida.

La simulación se apega a la unidad Hidrodesulfuradora U-12000 de la refinería de Minatitlán y puede utilizarse posteriormente para cambios en las condiciones de operación y probar escenarios de optimización.

5.4 Análisis con simulación.

Se puede observar que sucede con la cantidad de azufre en la salida del reactor si se aumentara el flujo en la unidad Hidrodesulfuradora (figura 54), modificando el



espacio velocidad que se menciona en los antecedentes, ya que ésta condición de operación se relaciona con el flujo.

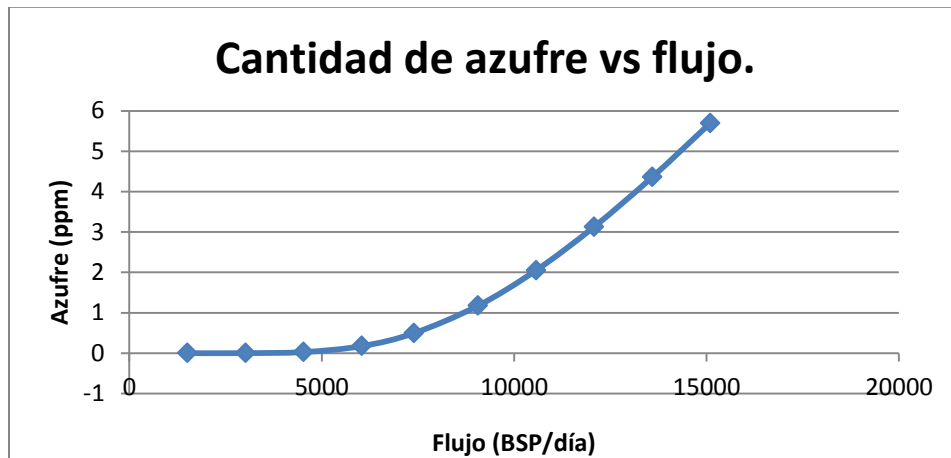


Figura 54. Cantidad de azufre a la salida del reactor vs flujo.

En la figura 54, se puede observar que al aumentar el flujo de alimentación la conversión disminuye y por lo tanto la salida del reactor presentara mayor cantidad de azufre.

Con estos resultados, se pueden tomar acciones para que los productos sigan cumpliendo con las especificaciones que se requieren, para también poder cumplir con las normas que existen para los productos.



6. Conclusiones.



Al analizar los resultados se puede notar que se logró cumplir con el objetivo principal. Realizar la simulación de la unidad Hidrodesulfuradora U-12000 de la Refinería General Lázaro Cárdenas. Para la simulación se utilizaron datos de operación de la planta y al terminar de simular todos los equipos, se compararon los resultados arrojados por el simulador con los de las bases de diseño lo que se hizo para ver si la simulación se parecía a la planta real y ya que los porcentajes de error son menores al diez por ciento en su mayoría, podemos decir que la simulación es válida.

Las corrientes (nafta ligera y nafta pesada), son los productos principales de la unidad Hidrodesulfuradora, por lo cual aparte de cumplir con las condiciones de operación, se debe garantizar que las especificaciones también se encuentren por debajo de los límites permitidos.

Es importante reportar las curvas de destilación de los productos, ya que con estas podemos darnos una idea de que corte de petróleo es del que se trata, en este caso, al analizar las curvas de destilación ASTM-D86 (tabla 18 y figura 53), de inmediato es notorio que se tienen dos productos y uno de ellos es más pesado que el otro. Esto lo podemos conocer ya que entre mayor sea el número de carbonos en un hidrocarburo, tendrá un mayor punto de ebullición, y como se puede ver la nafta pesada tiene una temperatura de ebullición más alta que la nafta ligera para los mismos volúmenes de destilado, por lo cual podemos decir que existen componentes con mayor número de carbonos en la nafta pesada y por lo tanto obtenemos los productos esperados, lo cual también se corrobora al revisar el punto final y el punto inicial de la curva ASTM-D86, que son datos tomados de las bases de diseño, ya que son muy parecidos tanto para la nafta pesada como la ligera.

El principal objetivo de esta unidad es el reducir la cantidad de azufre presente en la alimentación, lo cual se lleva a cabo en los reactores. Es importante tener cuidado con los datos que se introducen en el equipo "Hydrocracker", ya que es



aquí donde se llevan a cabo las reacciones para remover el azufre, en la simulación se utilizaron las condiciones a las que operan los reactores, así como las condiciones a las que se encuentra el hidrógeno, se logra obtener la remoción de azufre esperada, es decir que tenemos un producto con menos de 0.5ppm de azufre.

Cabe recalcar que la remoción del azufre se ve afectada por diversos factores como lo son la temperatura a la cual están los reactores, el flujo, la cantidad de catalizador y la relación de hidrógeno/hidrocarburo. Así mismo es importante mencionar que se utilizaron las condiciones de operación y se obtuvo la cantidad de azufre esperada. La simulación realizada permite modificar algunos parámetros de operación para predecir el comportamiento del proceso, como lo fue en el caso del flujo en la Figura 54.

Otro factor importante en esta planta, son las torres de destilación, en este caso la torre T-12002 es uno de los equipos principales pues afecta directamente a los productos obtenidos en la planta, ya que en esta torre es donde se separa la nafta pesada de la ligera.

Se debe cumplir con las especificaciones de los productos que están directamente relacionadas con la separación, como son la cantidad de hidrocarburos mayores a siete carbonos (nafta ligera) y la cantidad de ciclohexano y benceno (nafta pesada). Para poder cumplir dichas especificaciones es necesario que la separación de los productos se de una manera satisfactoria y no existan gran cantidad de trazas en los productos finales.

Lo anterior se logra con las condiciones de operación a las cuales se encuentra la torre en la planta, ya que con la relación de reflujo de quince, se logra enriquecer los productos.



Si la relación de reflujo es modificada, en el caso de las especificaciones de los productos, ya no se cumplen lo que puede provocar problemas en las siguientes secciones de la refinería.

Es importante tener cuidado con los datos introducidos al simulador, ya que un error puede afectar significativamente en los cálculos realizados por el simulador y de esta forma los resultados no ser satisfactorios, ya que los resultados se obtienen a partir de ecuaciones termodinámicas, por lo cual es importante conocer los compuestos a tratar, para seleccionar el modelo termodinámico que mejor describa el comportamiento de los compuestos simulados, para así aprovechar de una mejor manera el simulador de procesos y en caso de presentarse algún problema con la simulación, poder como resolverlo.

Finalmente, la simulación realizada puede ayudar para que se puedan modificar parámetros de operación y observar lo que sucede sin necesidad de hacerlo en la realidad.



7. *Bibliografía.*



- [1] "Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental". Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Diario oficial de la federación. 30 de enero del 2006.
- [2] "Especificaciones de calidad de los petrolíferos". Norma Oficial Mexicana de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015. Diario oficial de la federación 30 de octubre del 2015.
- [3] "La lluvia ácida y los ecosistemas forestales". D. Granados Sánchez. G. F. López Ríos. M. Á. Hernández García. División de Ciencias Forestales, Universidad Autónoma Chapingo. 27 de abril del 2010.
- [4] "La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local". Luis Fernando Garcés Giraldo. Marta Lucía Hernández Ángel. Revista Lasallista de Investigación. Vol. 1, núm. 2. 2004. pp. 67-72.
- [5] "Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre". Elaborado para: The International Council on Clean Transportation (ICCT) por economía aplicada a la optimización de la energía. 24 de Octubre del 2011.
- [6] "Handbook of Petroleum Refining Processes". Meyers, Robert A. Third Edition. McGraw-Hill. 2003
- [7] "Abriendo la puerta a los Vehículos limpios en países en desarrollo y en transición; El papel de los combustibles de bajo azufre. Informe del Grupo de Trabajo sobre Azufre de la Alianza para Combustibles y Vehículos Limpios (PCFV)". Nairobi, Kenia, febrero de 2007
- [8] "Lluvia ácida". Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Recuperado de <http://www.inecc.gob.mx/calair-info/informacion-basica/554-calair-info/lluvia-acida>. Consultado el 31 de marzo del 2016.



[9] "Simulación de la unidad de reformado catalítico de la refinería estatal Esmeraldas". Trabajo de Fin de Máster. Diego Eduardo Montesdeoca Espín. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid. Febrero 2013.

[10] "Isomerización". Azuaje, Liz Cardozo, Hebert et col. Universidad Nacional Experimental Politécnica De La Fuerza Armada. Departamento De Ingeniería Petroquímica. Maracaibo, Mayo de 2013. Recuperado de: <http://es.scribd.com/doc/142056411/ISOMERIZACION#scribd>. Consultado el 01 de marzo del 2016.

[11] "Octanaje (índice de octano)". 5 de noviembre de 2010. Ángeles Méndez. La Guía de Química. Recuperado de: <http://quimica.laguia2000.com/general/octanaje-indice-de-octano#ixzz44bgyLIS6>. Consultado el 01 de Marzo del 2016.

[12] "Cinética de Hidrodesulfuración de los dimetilbenzotiofenos presentes en el diésel". Carlos Martín Cortés Romero. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

[13] "Siglo XX (1939-1991)". (27 de Octubre del 2015) PEMEX Refinación. Marina Nacional #329, México. Recuperado de <http://normasapa.com/como-citar-referenciar-paginas-web-con-normas-apa/> visto el 5-04-2016.

[14] "La primera refinería de Latinoamérica Refinería Gral. Lázaro Cárdenas". PEMEX Refinación. Marina Nacional #329, México. Recuperado de <http://www.ref.pemex.com/octanaje/23laza.htm> consultado el 5-04-2016.

[15] "Manual de operación, Unidad Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquización, Manual de Operación, Refinería de Minatitlán". Elaborado por EBRAMEX para PEMEX Refinación. 25 de Octubre del 2010.

[16] "Introducción a la simulación y a la teoría de colas". Cao Abad, Ricardo. Editorial NETBIBLO S.L. A Coruña (España). 2002. 1º Edición.



- [17] "Análisis y Simulación de procesos". David M. Himmelblau y Kenneth B. Bischoff. Reverte. Barcelona. 2004.
- [18] "Análisis y Simulación de la Planta Hidrodesulfuradora de Naftas de cóquer en la Refinería "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca, Guanajuato". Irma Lemus Domínguez. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 2015.
- [19] "Simulación de Procesos en Ingeniería Química". Martínez Sifuentes, Víctor Hugo; Alonso Ávila, Pedro; López Toledo, Jacinto; Salado Carbajal, Manuel; Rocha Uribe, José Antonio. Editorial Plaza y Valdez. México, 2003.
- [20] "User Guide. HYSYS. Aspen tech". Aspen technology, INC. Octubre, 2005.
- [21] "Refinery Engineering, Integrated Process Modeling and Optimization". Ai-Fu Chang, Kiran Pashikanti; Y.A. Liu. Wiley-VCH Verlag & Co. Alemania, 2012.
- [22] "Aspen HYSYS. Hysys Refining Hydrocraker. Aspen tech". Aspen technology. Inc. Febrero, 2011.
- [23] "Reconfiguración de la refinería "Lázaro Cárdenas", en Minatitlán, Ver". Pemex Refinación. Del primero de diciembre del 2006 al 30 de Noviembre del 2012. Recuperado de <http://www.ref.pemex.com/files/content/03transparencia/RC/REF01.pdf> consultado el 9-05-2016.
- [24] "Guía metodológica para la estimación de emisiones vehiculares en ciudades mexicanas". INECC. Primera edición. 2009. Recuperado de http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/consultaPublicacion.html?id_pub=618 consultado el 10-05-2016.
- [25] Hidrodesulfuración (HDS). 5 de abril del 2012. Recuperado de <http://hidrodesulfuracion.blogspot.mx/?view=classic> consultado el 10-05-2016.



[26] "Gestión de Procesos, mejoramiento continuo y reingeniería". José Ángel Maldonado. Edición revisada. Mexico. 2015.