

#### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

### **FACULTAD DE QUÍMICA**

### ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DE LA REFINERIA MIGUEL HIDALGO EN TULA, HIDALGO.

**TESIS** 

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE** 

**INGENIERO QUÍMICO** 

**PRESENTA** 

**ALFREDO ARÁOZ PALOMINO** 







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:**

VOCAL:	Profesor: MARTIN RIVERA TOLEDO			
SECRETARIO:	Profesor: NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO			
1er. SUPLENTE:	Profesor: CARLOS ALVAREZ MACIEL			
2° SUPLENTE:	Profesor: ILEANA RODRIGUEZ CASTAÑEDA			
SITIO DONDE SE DESA	RROLLÓ EL TEMA:			
LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS. CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA.				
ASESOR DEL TEMA:				
CELESTINO MONTIEL MALDONADO	<u> </u>			
SUPERVISOR TÉCNICO:				
ILEANA RODRIGUEZ CASTAÑEDA.				
SUSTENTANTE (S):				
ALFREDO ARÁOZ PALOMINO.				

PRESIDENTE: Profesor: CELESTINO MONTIEL MALDONADO





#### Índice

	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas	5
INTRODUCCIÓN	6
1.1 OBJETIVO	8
1.2 Antecedentes.	9
1.2.1 Propiedades del Diesel.	10
1.2.2 Número de cetano	10
1.2.3 Contenido de Azufre	10
1.3 Hidrotratamiento (HDT).	11
1.3.1 Reacciones de Hidrodesnitrogenación	14
1.3.2 Reacciones de Hidrodesoxidación (HDO)	15
1.3.3 Reacciones de Hidrodesmetalización (HDM)	15
1.3.4 Reacciones de Hidrodesulfuración (HDS)	16
1.4 Simulación del Proceso	17
1.4.1 Planta de Hidrodesulfuración	18
1.4.1.1 Sección de Reacción	18
1.4.1.2 Sección de Lavado con DEA	20
1.4.1.3 Sección de Compresión y Recirculación de Gas	21
1.4.1.4 Sección de Agotamiento.	23
1.4.1.5 Sección de Regeneración de Amina	26
SIMULACIÓN	29
2.1 Simulación de la planta.	30





2.2.1 Sección de Reacción	31
2.2.1.1Caracterización de la alimentación	32
2.2.1.2 Reactor de Hidrodesulfuración	37
2.2.2 Sección de Lavado con DEA	46
2.2.3 Sección de Compresión y Recirculación de gas	48
2.2.4 Sección de Agotamiento.	50
RESULTADOS	52
3.1 Sección de Reacción.	53
3.2 Sección de Lavado con DEA	58
3.3 Sección de Agotamiento	61
ANÁLISIS DE RESULTADOS	64
4.1 Sección de Reacción	65
4.1.1 Alimentación a la planta	66
4.1.2 Alimentación al reactor	66
4.2. Sección de lavado con DEA	71
4.3 Sección de compresión y recirculación de gas	71
4.4 Sección de Agotamiento.	72
CONCLUSIONES	73
5.1 Conclusiones	74
BIBLIQGRAFÍA	75
ANEXOS	77





### Índice de Figuras.

Figura 1. Octanaje y Número de Cetano al Aumentar la longitud de cadena	. 10
Figura 3. Incremento en la dificultad para remover	. 15
Figura 4. Reactor de Hidrodesulfuración	. 17
Figura 5. Esquema de la planta	. 18
Figura 6. Esquema de simulación para la sección de reacción	. 31
Figura 7. Lista de componentes en la alimentación.	. 32
Figura 8. Instalación de la alimentación en la simulación	. 34
Figura 9. Distribución de la mezcla	. 35
Figura 10. Estructura del Tiofeno y DBT	. 35
Figura 11. Cantidad de azufre que aporta cada compuesto	. 36
Figura 12. Rutas de reacción de la HDS del DBT. (Vanrysselberghe V., 1996)	. 38
Figura 13. Esquema de reacciones en sitios σ y τ	. 38
Figura 14. Componentes para simular las reacciones	. 39
Figura 15. Selección del tipo de reacción	. 41
Figura 16. Cinética del Simulador	. 41
Figura 17. Ecuaciones cinéticas de la HDS del DBT	. 42
Figura 18. Selección del reactor	. 43
Figura 19. Caída de presión en el reactor de HDS	. 43
Figura 20. Especificación del conjunto de reacciones	. 44
Figura 21. Dimensiones del Reactor	. 44
Figura 22. Perfiles a lo largo del reactor	. 45





Figura 23. Esquema de Simulación de la sección de Lavado con DEA	. 46
Figura 24. Torre absorbedora	. 47
Figura 25. Esquema de simulación para la sección de Compresión y Recirculaci	ión
de Gas	. 48
igura 26. Esquema de simulación para la sección de agotamiento	. 50
igura 27. Separación de componentes ligeros	. 51
Figura 28. Perfil de Concentración a lo largo del reactor	. 55
Figura 29. Perfil de temperatura a lo largo del reactor	. 56
Figura 30. Perfil de concentración de Tiofeno en el reactor	. 57
Figura 31. Perfil de temperatura en la torre de absorción	. 59
Figura 32 Esquema Completo de Simulación	63





#### Índice de Tablas.

Tabla 1. Entalpías de reacción para reacciones de HDT	. 12
Tabla 2. Catalizadores empleados en HDT	. 14
Tabla 3. Datos de la curva ASTM D-86 de la planta.	. 33
Tabla 4. Especies de Azufre en la alimentación	. 36
Tabla 5. Composición de Tiofeno y DBT en la alimentación	. 37
Tabla 6. Condiciones para las reacciones del Tiofeno	. 37
Tabla 7. Datos cinéticos de la HDS del DBT (Vanrysselberghe V., 1996)	. 40
Tabla 8. Pseudocomponentes generados por el simulador	. 53
Tabla 9. Porcentaje de error respecto al peso molecular	. 54
Tabla 10. Balance de Materia a la salida de la torre absorbedora	. 60
Tabla 11. Partes por millón de azufre en el producto	. 61
Tabla 12. Comparación entre curvas ASTM D-86	. 62
Tabla 13. Porcentaje de error entre pseudocomponentes	. 65
Tabla 14. Comparación de pesos moleculares de los pseudocomponentes	. 66





# INTROPUCCIÓN





El petróleo es una mezcla de varios hidrocarburos, en su estado natural su valor es mínimo pero cuando se ha refinado, se obtienen productos de valor elevado como los combustibles, solventes, lubricantes y otros productos.

Dentro de los compuestos de interés del presente trabajo se encuentra el Diesel, cuyo contenido de azufre va del 2% al 8% dependiendo del procesamiento, su obtención y de la carga de azufre del yacimiento. El diésel obtenido se trata en una unidad Hidrodesulfuradora con el objetivo de disminuir la cantidad de azufre contenida en él para disminuir las emisiones al ambiente de SO<sub>x</sub> causantes de la Iluvia ácida.

En años anteriores a 2005 el contenido de azufre permitido en el diésel era de 0.05% máximo en peso, lo que equivale a 500 ppm (partes por millón), sin embargo debido a la política de "Combustibles Limpios" la NOM-086-ECOL cambió a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 cuyo principal objetivo es la disminución de azufre en los combustibles de manera gradual, así para el 2009 se esperaba una producción de azufre con 15 ppm como máximo.

Para lograr este objetivo, PEMEX dispuso de una inversión de \$3,400 millones de dólares. Este proyecto incluía la construcción de 4 nuevas plantas de Hidrodesulfuración en las refinerías de Madero, Minatitlán y Salamanca; la modernización de cuatro plantas en Salina Cruz y en Tula, y la renovación moderada de otras ocho plantas en las refinerías de Salamanca, Salina Cruz y Tula. La Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel se encuentra actualmente en operación en la refinería de Cadereyta y en la de Minatitlán, Veracruz.





#### 1.1 OBJETIVO

Realizar la simulación de la planta Hidrodesulfuradora de diesel correspondiente a la reconfiguración de la refinería Miguel Hidalgo establecida en el estado de Hidalgo cuyo fin es la obtención de diesel con menos de 10 ppm de azufre.

Con base en los resultados, establecer si es viable la reconfiguración de la planta para dar cumplimiento a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.





#### 1.2 Antecedentes.

El petróleo se transforma en las refinerías en una gran variedad de productos utilizando para ello procesos tanto físicos como químicos.

La destilación es el primer proceso al cual se somete el petróleo, las condiciones de ésta suelen ser muy flexibles pues se pueden tratar diversas cantidades de crudo tanto pesados como ligeros.

Al interior de las torres de destilación los líquidos y vapores se separan en diversas fracciones dependiendo de su peso molecular y temperatura de ebullición. Por el domo de la torre suben las fracciones ligeras incluyendo gasolinas y gas licuado de petróleo (GLP) en donde se condensan. La querosina y el diesel se quedan en la parte media mientras que los líquidos más pesados y gasóleos ligeros se separan más abajo y los más pesados en el fondo. A diferencia de las gasolinas, cuyas fracciones ebullen a menos de 200°C, el diesel tiene fracciones cuya temperatura de ebullición tiene un límite de 350°C y está constituida por moléculas que tienen entre 10 y 20 carbonos.

En las refinerías es común que el diesel se manufacture a partir de mezclas de gasóleos con querosinas y aceite cíclico ligero. En el caso del presente trabajo, la alimentación está constituida por diesel, Aceite Cíclico Ligero (proveniente de la FCC) y por Gasóleo Ligero (proveniente de la planta de coquización retardada).

Desde 1986 PEMEX ha ido reduciendo, de manera gradual, el porcentaje de azufre contenido en el diesel para dar cumplimiento a la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

En esta norma se establecen las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.





#### 1.2.1 Propiedades del Diesel.

Dentro de las propiedades más importantes del diésel se encuentran la volatilidad, el número de cetano, viscosidad, contenido de azufre, porcentaje de aromáticos y el punto de niebla.

#### 1.2.2 Número de cetano.

El número de cetano es similar al número de octano en las gasolinas, mide la calidad de ignición del diesel, con este se mide la tendencia del combustible a "cascabelear" en el motor. Se basa en las características de ignición del cetano,  $CH_3$ .  $(CH_2)_{14}$ .  $CH_3$ , mezclado con heptametilnonano. Contrario a las gasolinas, en las cuales se busca es evitar la autoignición, en el diesel se busca la autoignición.

Los motores se diseñan para utilizar índices de cetano entre 40 y 55 pues por debajo de 38 se incrementa el retardo de la ignición.

Mientras que en las gasolinas el número de octano disminuye a medida que aumenta la longitud de cadena, en el diesel aumenta el índice de cetano a medida que se incrementa la longitud de cadena (Figura 1).



Figura 1. Octanaje y Número de Cetano al Aumentar la longitud de cadena

#### 1.2.3 Contenido de Azufre.

La presencia de azufre en el petróleo se da de manera natural; se presenta en forma elemental, como sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos.

El contenido de azufre se expresa como un porcentaje en masa y varía, en el crudo, desde un 0.1% hasta un 5%.





La densidad del petróleo se expresa como grados API (<sup>0</sup>API), se relaciona de manera inversa con la gravedad específica: a mayor gravedad específica serán menos los <sup>0</sup>API. Esta relación se muestra en la siguiente ecuación:

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

El contenido de azufre en el petróleo tiene una estrecha relación con los <sup>0</sup>API, a mayor contenido de azufre, disminuyen los grados API por lo que aumenta la gravedad específica.

#### 1.3 Hidrotratamiento (HDT).

Las fracciones de petróleo contienen metales como Azufre, Nitrógeno, Oxígeno y Cloro las cuales pueden ser removidos al llevarse a cabo el Hidrotratamiento. Las unidades de Hidrotratamiento son necesarias en la refinería para limpiar las corrientes de materiales como sulfuros, nitrógeno o metales del catalizador.

La alimentación se trata de manera térmica con Hidrógeno bajo presión. La temperatura del Hidrógeno fluctúa en el rango de los 300°C-400°C y la presión entre 120-2000 psi con la presencia de un catalizador.

Durante el Hidrotratamiento los heteroátomos son removidos en forma de Sulfuro de Hidrógeno (H<sub>2</sub>S), amoniaco (NH<sub>3</sub>) y Agua. Los metales como el Vanadio y el Níquel son removidos por medio de las reacciones de Hidrodesmetalización.

Las reacciones de Hidrotratamiento pueden ser clasificadas como reacciones de:

- Hidrodesulfuración (Mercaptanos, Sulfuros, Disulfuros y Tiofenos).
- Desnitrogenación (Pirroles, Piridina)
- Desoxidación (Fenol, Peróxidos)
- Hidrogenación de Cloruros
- Hidrogenación de Olefinas





- Hidrogenación de aromáticos
- Hidrogenación de compuestos órgano-metálicos y deposición de metales
- Formación de Coque por la condensación química de Radicales
   Polinucleares.

Las reacciones de Hidrotratamiento son altamente exotérmicas y reversibles como se muestra en la Tabla 1.

Reacción	ΔH (kJ/mol)
Desulfuración de Sulfuros	-117.0
Desulfuración de Disulfuros	-209.0
Desulfuración de Tiofenos	-284.2
Desoxidación de fenol	-66.9
Hidrogenación de Benceno	-209.0
Hidrogenación de Nafteno	-125.4

Tabla 1. Entalpías de reacción para reacciones de HDT.

Las reacciones de HDT tienen un rango de aplicación bastante amplio en las refinerías pues con ello se logra obtener productos con un alto valor agregado (M.A. Fahim, 2010). Figura 2.





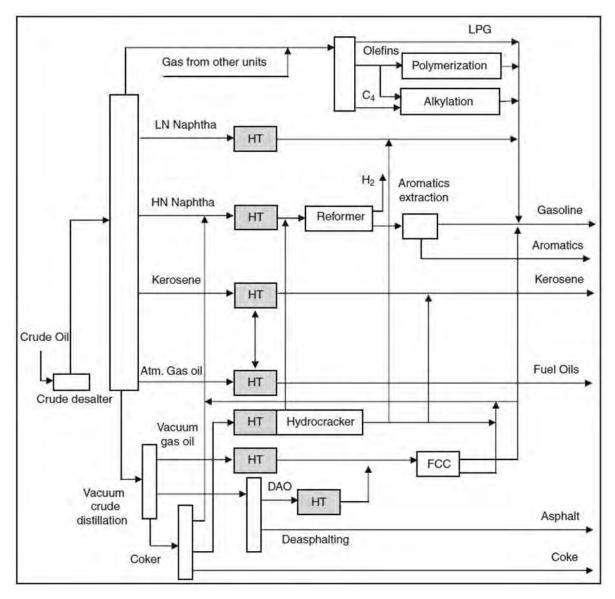


Figura 2. Rol del Hidrotratamiento dentro de la Refinería. (M.A. Fahim, 2010)

En el Hidrotratamiento del Diésel, la corriente de alimentación se combina con una corriente de Hidrógeno recirculado e Hidrógeno fresco para ser calentados en un calentador a fuego directo. El efluente del reactor se separa en un separador de alta presión en Hidrógeno líquido y reciclado. El líquido se separa en un tanque flash de baja presión produciendo un gas que se envía a la unidad de recuperación C3 y C4 y la fase líquida se envía a un fraccionador que produce





gases, nafta y diésel hidrotratado. Generalmente se emplea un lavado de sulfuro de Hidrógeno y un gas de purga con la finalidad de mejorar la calidad del Hidrógeno recirculado.

Los catalizadores utilizados en el proceso de Hidrotratamiento son de Cobalto, Níquel, Molibdeno y Tungsteno soportados en alúmina. En la Tabla 2 se muestran los diferentes tipos de catalizadores así como sus reactividades.

Catalizador	Hidrode- sulfuración	Hidrodes- nitrogenación.	Hidrogenaciones Aromárticas
Co-Mo / Alúmina.	Excelente	Bueno	Favorable
Ni-Mo / Alúmina.	Muy bueno	Muy Bueno	Bueno
Ni –W / Alúmina.	Bueno	Bueno	Excelente

Tabla 2. Catalizadores empleados en HDT

A continuación se muestran las características generales de las reacciones de HDT.

#### 1.3.1 Reacciones de Hidrodesnitrogenación.

Estas reacciones se utilizan para eliminar los compuestos orgánicos de nitrógeno y convertirlos a amoniaco. Para lograr esto se requieren condiciones más severas que las utilizadas en las demás reacciones de Hidrotratamiento. La complejidad, cantidad y la dificultad de moléculas que pueden ser removidas incrementa con el aumento en la TBP. Los compuestos de nitrógenos pueden ser básicos, como las piridinas e hidrocarbazoles, y también ácidos: como los pirroles

La TBP es la curva que se utiliza para la caracterización del crudo y de mezclas petrolíferas en términos de la distribución de sus puntos de ebullición y proporciona una excelente aproximación de los resultados que se pueden esperar en la planta. (Nedelchev, Stratiev, Ivanov, & Stoilov, 2011)





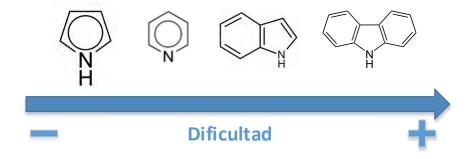


Figura 2. Incremento en la dificultad para remover

Este tipo de reacciones son exotérmicas en las que el valor de la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ , son positivos en un amplio intervalo de temperaturas además de ser irreversibles. Para poder lograr la separación del nitrógeno, primero se debe saturar el anillo.

El modelo de reacción para los compuestos de Nitrógeno es el siguiente:

$$R-N+2H_2 \rightarrow R-H+NH_3$$

En donde R-N es el compuesto que contiene nitrógeno y R-H es el compuesto libre de nitrógeno.

#### 1.3.2 Reacciones de Hidrodesoxidación (HDO).

Este tipo de reacciones sirven para eliminar los compuestos oxigenados orgánicos para formar agua. Al igual que las reacciones de Hidrodesnitrogenación, los compuestos con pesos moleculares más bajos son más fáciles de eliminar que aquellos con pesos moleculares altos. El fenol es uno de los compuestos más difíciles de eliminar.

$$C_6H_5OH + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H_2O$$

#### 1.3.3 Reacciones de Hidrodesmetalización (HDM).

En estas reacciones, los compuestos organometálicos son transformados a sulfuros. En el petróleo, los elementos que se encuentran con mayor frecuencia





son el níquel y el vanadio. A menudo las reacciones de HDM se dividen en reacciones de hidrodesniquelización (HDNi) y en reacciones de hidrodevanadización (HDV). Cuando los sulfuros del metal se han formado, estos son depositados sobre el catalizador. La ecuación que representa esta reacción es la siguiente. (Ancheyta, 2011)

$$M-EP+H_2 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} M-EPH_2+nH_2 \rightarrow dep\'osito+hidrocarburo$$

#### 1.3.4 Reacciones de Hidrodesulfuración (HDS).

Su objetivo es convertir los compuestos organoazufrados de las fracciones de petróleo en hidrocarburos. Para ello primero se tienen que llevar a cabo reacciones de hidrogenólisis para después hidrolizar los compuestos resultantes.

La dificultad para remover el azufre incrementa en el siguiente orden:

Los compuestos organoazufrados se clasifican como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos.

El reactor utilizado en la Hidrodesulfuración es un reactor de lecho fijo en el cual se alimenta por el domo y los productos se extraen por el fondo. Este reactor consta de 3 camas de catalizador y a la entrada de cada uno de estos se alimenta Hidrógeno con el fin de controlar la temperatura, ya que las reacciones de Hidrodesulfuración son altamente exotérmicas y el catalizador empleado se desactiva a los 450°C.





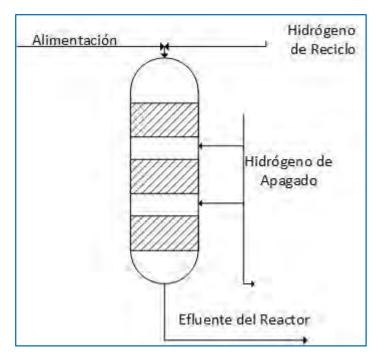


Figura 3. Reactor de Hidrodesulfuración

#### 1.4 Simulación del Proceso.

Los simuladores son herramientas tecnológicas utilizadas para simular procesos y manipular las variables involucradas sin que esto sea un riesgo para el operador de la planta. Dentro de los simuladores comerciales, el utilizado para este trabajo fue el Aspen Hysys en su versión 8.4

Para realizar cualquier simulación lo primero que se tiene que hacer es seleccionar los componentes y con base en ellos seleccionar el modelo termodinámico con el cual se calcularan las propiedades.

En versiones actuales de simuladores, se ofrece una guía para seleccionar el método adecuado de acuerdo al tipo de componente y a las condiciones del proceso.





#### 1.4.1 Planta de Hidrodesulfuración.

La planta de Hidrodesulfuración está constituida por cinco secciones:

- Sección de Reacción.
- Sección de Lavado con DEA
- Sección de Compresión y Recirculación de Gas
- Sección de Agotamiento y
- Sección de Regeneración de Amina

Estas secciones se muestran en el siguiente diagrama de bloques:

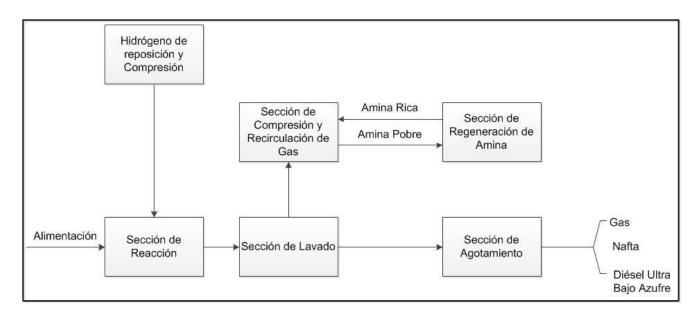


Figura 4. Esquema de la planta

#### 1.4.1.1 Sección de Reacción.

En esta sección se tiene la flexibilidad de recibir la carga directamente de las plantas o bien, recibir la carga en tanques localizados fuera de los límites de batería de la planta.





Como operación normal, la corriente de alimentación se recibe de almacenamiento, previo, pasa por un filtro de carga, para después calentarse en el intercambiador Carga/Diesel Producto, E-001, donde eleva su temperatura a y posteriormente, se alimenta al acumulador de carga, D-0001.

En el caso de operación con carga caliente, se recibirán las corrientes de diésel de planta combinada y gasóleo ligero los cuales se mezclarán con aceite cíclico ligero proveniente de la planta FCC o de almacenamiento.

En el acumulador de carga D-0001 se separa el agua amarga que pudiera traer consigo la corriente de carga, la cual se envía a control de nivel de interfase de la pierna del mismo acumulador de carga hacia el tanque acumulador de agua amarga. Por otra parte, la corriente de carga, libre de agua se envía mediante la bomba de carga B-0001, al primer intercambiador Carga/Efluente del reactor E-0002, intercambiando calor con el producto de reacción efluente del intercambiador E-0003, donde se eleva su temperatura. Posteriormente, la corriente de hidrocarburos se divide en dos, en seguida cada una de estas corrientes se mezcla con el Hidrógeno proveniente de la coraza del intercambiador E-24003 A/B. La primer corriente de mezcla se alimenta al Calentador de carga, H-24001, donde alcanza las condiciones de reacción. La segunda corriente después de mezclarse con el Hidrógeno, pasa por el Segundo Intercambiador Carga/Efluente del Reactor, E-24005 A/B, donde alcanza la temperatura de reacción al intercambiar calor con el efluente del Reactor de Hidrodesulfuración, R-24001; una vez que ambas corrientes han alcanzado las condiciones de reacción se mezclan y se alimentan al Reactor de Desmetalización R-24002 a una presión manométrica de 81 kg/cm<sup>2</sup> y 309 °C. Este reactor tiene como función la hidrogenación de olefinas, remoción de olefinas, remoción de sílice y la hidrodesnitrogenación.

Posteriormente la corriente efluente del Reactor de Desmetalización se alimenta al Reactor de Hidrodesulfuración R-24001 previa adición de Hidrógeno.





El reactor de Hidrodesulfuración está constituido por tres lechos fijos de catalizador, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre y aromáticos.

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

El efluente del Reactor R-24001 se enfría al pasar por un tren de cambiadores de calor. Primero pasa por el E-24005 A/B, donde intercambia calor para enfriarsehasta 334°C enfriarse con una de las corrientes de Hidrógeno/hidrocarburos de alimentación al reactor de Desmetalización. Posteriormente pasa por el intercambiador Hidrógeno/Efluente del Reactor E-24003 A/B intercambiando calor con el Hidrógeno de reposición y recirculación proveniente de los compresores C-24001 A/B/R y C-24002 (T).

Finalmente intercambia calor en el E-24002 A/B con la corriente de carga proveniente de la bomba P-24001 A/B/R, para llegar al Separador Caliente de Alta Presión, D-24002.

El líquido separado se envía a control de nivel del D-24002 al Primer separador de Diésel D-24008 de la sección de agotamiento y los vapores se envían a la sección de lavado con DEA.

#### 1.4.1.2 Sección de Lavado con DEA.

Al Hidrógeno de recirculación de la sección de reacción se le inyecta agua de lavado junto con inhibidor de corrosión, y se envía al Enfriador del Hidrógeno de Recirculación EA-24001, en donde condensa parcialmente para separarse en tres fases en el separador Frío de Alta Presión D-24003. La fase ligera se envía al separador D-24009 de la sección de agotamiento; la fase acuosa (agua amarga) se envía al Tanque Acumulador de Agua Amarga D-24015, de donde, mediante la





bomba de agua amarga P-24007/R se alimenta al enfriador de agua amarga E-24014 A/B, con el propósito de alcanzar las condiciones requeridas en el límite de batería; los vapores se alimentan a la Torre Lavadora, T-24001.

La torre T-24001 tiene 12 platos y en ella se le elimina el ácido sulfhídrico al gas amargo, mediante una solución pobre de dietanolamina (DEA), la cual se alimenta por la parte superior de la misma, la amina pobre absorbe el ácido sulfhídrico del gas amargo y se obtiene un gas dulce y una amina rica, los cuales salen por el domo y el fondo de la torre respectivamente.

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

#### 1.4.1.3 Sección de Compresión y Recirculación de Gas.

La alimentación a esta sección la constituye el Hidrógeno proveniente de importación, el Hidrógeno de la Planta Hidrodesulfuradora de Gasóleos, así como la propia purga de la misma planta. Esta sección de la planta cuenta con una alimentación de respaldo de Hidrógeno de la Planta de Hidrógeno "U-20000".

Como flexibilidad, la planta tiene interconexión con el anillo de Hidrógeno de las plantas existentes, esta línea se recibe a control de flujo.

El Hidrógeno proveniente de la Hidrodesulfuración de Gasóleos "U-11000" se alimenta al tanque K.O. de Succión del Compresor C-24005, D24016 donde se eliminan los posibles líquidos de la corriente, enviándose estos a control de nivel a desfogue. El Hidrógeno es comprimido en el Compresor de H<sub>2</sub> de HDS de Gasóleos C-24005 para luego ser enfriado en el Enfriador de Gas de HDSG E-24020 A/B, este Hidrógeno se mezcla con el Hidrógeno de baja pureza del tanque K.O. de Succión del Compresor de Recirculación D-24007 y el Hidrógeno de





importación que se recibe a control de flujo, la mezcla se envía al Tanque Coalescedor de la PSA D-24004X, cuya finalidad de eliminar contaminantes que afectan la operación adecuada de la Unidad Purificadora de Hidrógeno (PSA) a la cual se alimenta.

La Unidad Purificadora de Hidrógeno PA-24001X, tiene como función primordial purificar el Hidrógeno que se requiere reponer a la Sección de Reacción debido a su consumo en las reacciones de Hidrodesulfuración, desnitrogenado y desaromatizado. De la unidad purificadora se obtienen dos corrientes, una es Hidrógeno de alta pureza, la cual se envía como Hidrógeno de reposición y la segunda corriente efluente de la PSA se envía como gas combustible a la red de gas de la refinería.

El Hidrógeno de alta pureza efluente de la PSA entra al tanque K.O. de Succión del Compresor de Hidrógeno de Reposición D-24014, y posteriormente al Compresor de Hidrógeno de Reposición C-24001 A/B/R que consta de tres etapas con interenfriadores y separadores entre la primera y segunda etapa, así como entre la segunda y tercer etapa, contándose con los siguientes equipos:

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

La operación normal del compresor C-24001 A/B/R son dos compresores en operación y uno de relevo.





De la succión de la tercera etapa del compresor de reposición se extrae una corriente de Hidrógeno a plantas nuevas la cual se envía al enfriador de Hidrógeno a Plantas Nuevas E-24024X para entregarse en L.B.

Del gas efluente de la última etapa del compresor se recircula una corriente al tanque K.O. de succión del compresor de Hidrógeno de reposición D-24014, previo paso por el Enfriador de Recirculación del Compresor de Reposición EA-24007. Esto se hace para controlar el flujo de succión de compresor de Hidrógeno de reposición C-24001 A/B/R. La corriente restante se mezcla con la descarga del compresor C-24002 (T), la mezcla de Hidrógeno resultante se divide en dos corrientes, una de ellas se envía al reactor R-24001 como Hidrógeno de apagado y la segunda al intercambiador E-24003 A/B de la Sección de Reacción.

El Hidrógeno de recirculación procedente de la torre T-24001 de la Sección de Lavado con DEA se envía al tanque K.O. de succión del compresor de recirculación D-24007, una parte del vapor efluente de este tanque se envía al compresor de Hidrógeno de recirculación C-24002(T) a fin de alcanzar una presión manométrica de 95.1 kg/cm² necesaria para su recirculación, y la otra parte de esta se extrae como purga y se envía a la Planta Purificadora de Hidrógeno (PSA).

La corriente de baja pureza que se obtiene de la PSA, se alimenta al Compresor del Gas de Colas C-24003X, posteriormente entra la corriente al Enfriador de Gas de Colas E-24010X, en seguida se alimenta al Tanque Separador de Arrastre del Gas de Colas D-24012X enviándose el gas a la red de gas combustible.

#### 1.4.1.4 Sección de Agotamiento.

El objetivo principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros del Diésel desulfurado utilizando para este fin la Torre Estabilizadora T-24002.

La sección recibe como carga el líquido proveniente del Tanque Separador de Alta Presión D-24002 de la Sección de Reacción, el cual se expande y el líquido-vapor resultante se separa en el Primer Separador de Diésel D-24008.





El líquido separado, se envía al intercambiador Alimentación/Fondos de Estabilizadora E-24006 A/C, para después alimentarse al plato 10 de la torre T-24002 en tanto que el vapor se condensa parcialmente al pasar por el Enfriador Final de Gases EA-24006, posteriormente se envía al Segundo Separador de Diésel EA-24009, de donde el líquido separado se envía como alimentación a la torre T-24002, en el plato número 6. Los gases amargos separados se mezclan con la corriente de descarga del Compresor de Gas Amargo C-24004.

Los vapores del domo de la torre T-24002 se envían al Condensador de Torre Estabilizadora EA-24005 condensándose parcialmente, la mezcla resultante se recibe en el Acumulador de Reflujo de la Torre Estabilizadora, D-24010 en donde se lleva a cabo la separación de las fases.

Del acumulador D-24010 se separan tres fases:

- Los hidrocarburos líquidos
- El Agua Amarga
- Vapores

Parte de los hidrocarburos líquidos se envían como reflujo a la torre mediante la Bomba de Reflujo de Torre Estabilizadora, P-24004/R, y el resto se envía a control de flujo como nafta amarga pasando previamente por el Enfriador de Naftas E-24012.

El agua amarga se separa en la pierna del tanque y se envía a control del nivel al tanque de agua amarga D-24015 de la sección de lavado con DEA.

Los vapores se envían al Compresor de Gas Amargo, C-24004 de dos etapas de compresión contando con el Enfriador de la Primera Etapa del Compresor de Gas Amargo E-24054X y tanque Separador de Primera Etapa de Gas Amargo D-24041X, previo paso por el Tanque de Succión del Compresor de Gas Amargo D-24011, donde se elimina el agua y/o hidrocarburos líquidos que se pudieran arrastrar, enviándose éstos a control de nivel a desfogue ácido.





Los vapores de la descarga del compresor C-24004 se unen con los vapores que provienen del tanque D-24009. Esta corriente se envía al Enfriador de Descarga del Compresor del Gas Amargo, E-24011 para disminuir su temperatura para posteriormente enviarse al Tanque Separador a la Descarga del Compresor de Gas Amargo, D-24013, donde los líquidos separados se envían a control de nivel a desfogue ácido, y los vapores amargos se envían a la endulzadora de Gases T-24071 de la Sección de Regeneración de Amina.

Del fondo de la torre D-24002 salen dos corrientes de diésel desulfurado, la primera se envía al Rehervidor de la Torre Estabilizadora H-24002, mediante la Bomba de Recirculación al Horno P-24006/R para regresar a la torre y proporcionar los requerimientos térmicos. La segunda corriente es el Diésel producto que se envía a control de nivel con la torre, a un tren de intercambio de calor para su enfriamiento y envío a límite de batería mediante la Bomba de Diésel Producto P-24005/R.

El diésel producto pasa a través del E-24006 A/C donde se enfría al intercambiar calor con la corriente efluente del D-24008. Posteriormente pasa a través del Generador de Vapor E-24007, después intercambia calor con el agua para caldera en el Precalentador de Alimentación a Generador de Vapor E-24008, en seguida se envía al E-24001 de la Sección de Reacción, donde precalienta la corriente de carga a la planta y se enfría a 174enfriarse. Finalmente, pasa a través de los Enfriadores de Diésel Producto, EA-24004 y EA-24009 A/B, donde alcanza la temperatura necesaria para su envío a límites de batería.

El agua para caldera proveniente de Límites de Batería se envía al E-24008, a la salida del E-24008 se envía al E-24007, donde la mayor parte del agua pasa a fase vapor y otra parte se envía a drenaje como purga. Finalmente el vapor formado a condiciones de saturación se envía a una de las secciones de radiación del calentador H-24002 para sobrecalentarlo enviándose al cabezal general de vapor de media.





#### 1.4.1.5 Sección de Regeneración de Amina.

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

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

- Una primera sección en donde se separan los vapores con alto contenido de hidrocarburos ligeros y ácido sulfhídrico, enviándose estos a desfogue.
- En el segundo compartimiento se separan los hidrocarburos líquidos para enviarse a slop en L.B. controlando el flujo con la válvula ON/OFF del recipiente.
- En la tercera sección, la amina rica se bombea con la bomba de Amina Rica P-24071/R hacia el intercambiador Amina Pobre/Rica E-24072, en donde se calienta al intercambiar calor con la corriente de fondos de la Regeneradora de Amina T-24072 para enviarse a control de flujo hacia el plato número 3 de la regeneradora.

Cuando el líquido de la alimentación a la columna entra en contacto con los vapores calientes generados en el Rehervidor de la Regeneradora de Amina, E-24073 A/B se propicia la separación del ácido sulfhídrico del líquido. El calor suministrado por el rehervidor es proporcionado por vapor de baja presión regresando el líquido y el vapor generado en líneas separadas al fondo de la torre. El condensado del vapor de baja que se genera en el rehervidor llega al





Separador de Condensado, D-24073X de donde se envía al sistema de recolección de condensado.

Los vapores del domo de la torre, pasan por el Primer Condensador de la Regeneradora de Amina EA-24072, y posteriormente al Segundo Condensador de Amina Pobre E-24074 A/B condensando parcialmente y llegando al Acumulador de Reflujo de la Regeneradora de Amina, D-24074 para separar las fases. El ácido sulfhídrico se envía a la Unidad Recuperadora de Azufre mientras que el líquido se regresa al domo de la columna T-24072 mediante la Bomba de Reflujo de la Regeneradora P-24074/R. Los hidrocarburos líquidos que hayan sido arrastrados se acumulan en el segundo compartimiento del tanque, y se envían a hidrocarburos recuperados en L.B. mediante la Bomba de Hidrocarburos Recuperados P-24077/R controlando el flujo con la válvula ON/OFF del Acumulador de la torre.

El producto de fondos de la torre T-24072, se enfría con la corriente de alimentación a la misma, en el intercambiador E-24072 para después añadirle condensado de baja presión con la finalidad de mantener constante la concentración de Amina.

Posteriormente se manda al Enfriador de Amina Pobre Regenerada, EA-24071, impulsada por la Bomba de Amina Regenerada, P-24073/R.

Una vez fría la amina, el 20% en volumen se pasa a través de los siguientes filtros con el fin de eliminar impurezas y productos de degradación de la amina:

- Filtro de Cartucho de Amina Pobre PF-24071
- Filtro de Carbón de Amina Pobre PF-24072
- Post Filtro de Carbón de Amina Pobre PF-24073

Después de pasar por estos filtros, se mezcla con la corriente principal.

La amina pobre ya filtrada se envía al Tanque de Amina Pobre TV-24071, el cual está equipado para recibir la amina fresca de reposición e introducirla a la





sección, mediante la bomba de Amina Pobre P-24072/R, llegando así a las columnas T-24071 y T24001 donde es requerida.

La corriente de gas amargo proviene del D-24013 de la Sección de Agotamiento se pone en contacto con la solución de DEA, entrando por el fondo de la Torre Endulzadora de Gases T-24071, fluyendo a contracorriente con la amina pobre, sale por el domo de la misma hacia el separador de Gas Dulce D-24071 donde se separa la amina rica (líquido) y el gas combustible dulce que se envía a L.B.





# SIMULACIÓN





#### 2.1 Simulación de la planta.

Para la simulación del proceso de Hidrodesulfuración en la refinería, se utilizó el simulador Aspen Hysys V8.4.

Para poder simular cada sección de la planta se utilizaron diferentes paquetes termodinámicos, así como diferentes componentes para cada sección y diferentes corrientes de corte para facilitar la convergencia.

Las secciones que se simularon son:

- Sección de Reacción
- Sección de Lavado con DEA
- Sección de Compresión y Recirculación de gas
- Sección de Agotamiento.



#### 2.2.1 Sección de Reacción.

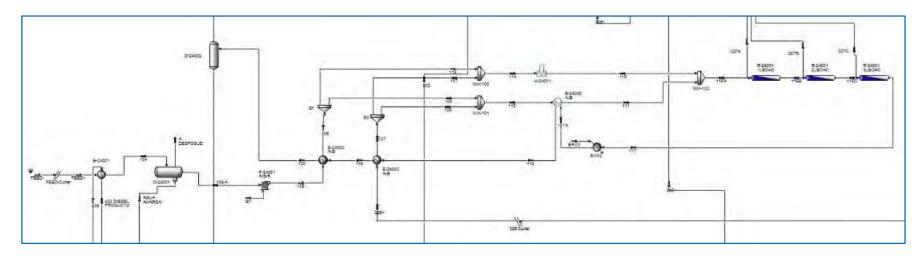


Figura 5. Esquema de simulación para la sección de reacción.





Esta sección se simuló utilizando el paquete termodinámico *Peng Robinson* y los componentes metano, etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, ácido sulfhídrico, tiofeno, buteno, amoniaco y agua.

Se escogió el modelo de Peng Robinson pues es el paquete termodinámico que mejor ajusta a los hidrocarburos. Dentro de los componentes se generaron los pseudocomponentes que correspondían al ensayo contenido en las bases de diseño de la planta de Hidrodesulfuración.

#### 2.2.1.1Caracterización de la alimentación

Primero se seleccionan los componentes que se utilizarán en la simulación (Figura 7).

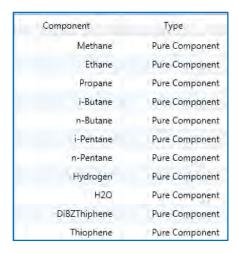


Figura 6. Lista de componentes en la alimentación.

Después seleccionamos el paquete termodinámico e introducimos los datos que contienen los ensayos de los que disponemos utilizando para ello la herramienta "Oil Manager".

Seleccionamos la opción "Input Assay" e introducimos los datos correspondientes a las bases de diseño de la planta Hidrodesulfuradora de diésel.

En la Tabla 3, se muestran estos datos





Destilación D-86 (°C), % vol	Diesel		Aceite Cíclico Ligero	Gasóleo Ligero
Procedencia	Almacenamiento de Primaria No. 5	Combinada Nueva "U- 10000"	FCC No. 2 (Nueva)	Planta de Coquización Retardada
TIE	245	224	**	193
10	270	276	258	220
30	287	296	**	247
50	297	309	**	271
90	323	348	331	324
95	339	356	**	**
TFE	357	364	355	351
** No lo reporta el licenciador				

Tabla 3. Datos de la curva ASTM D-86 de la planta.

Con estos datos y para una alimentación de 34,000 barriles por día, se realiza la mezcla de los ensayos y se instala esta corriente de alimentación en la simulación.

Para poder hacer la caracterización es necesaria la creación de pseudocomponentes. En Hysys existen tres métodos para la generación de éstos:

- De manera automática
- Por intervalos de temperatura
- Por el número de pseudocomponentes deseados.

Si se selecciona el modo automático, el simulador genera 28 pseudocomponentes en el intervalo de temperatura de 100 a 800 °F, 8 en el intervalo de 800 a 1200 °F y 4 en el intervalo de 1200 a 1600 °F.





Si se introduce el número de pseudocomponentes, el simulador los genera de la siguiente manera: de la temperatura inicial de ebullición hasta los 425°C, 4 por cada 37°C; de los 425°C a los 650°C, 2 por cada 37°C y de los 650°C a la temperatura final de ebullición (FBP), 1 por cada 37°C.

Como no se dispone de más información, excepto que se cuentan con 35 pseudocomponentes, se selecciona la opción "User Points" En la sección de resultados se presentan los pseudocomponentes generados al realizar la mezcla de los ensayos.

Especificada la mezcla, ésta se instala en la simulación.(Figura 8).



Figura 7. Instalación de la alimentación en la simulación.

En la Figura 9 se puede observar la distribución de cada uno de los cortes en la mezcla generada en función de su temperatura de ebullición.





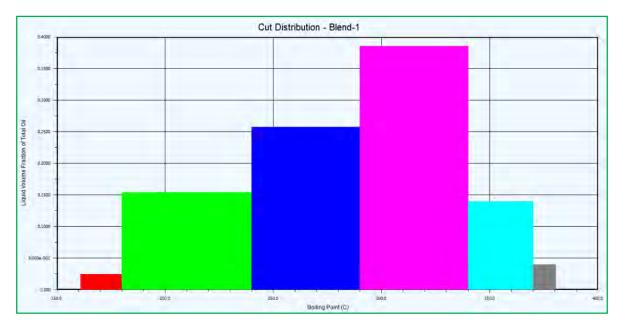


Figura 8. Distribución de la mezcla

El siguiente paso es la manipulación de la corriente de alimentación para obtener el contenido de azufre bajo las siguientes consideraciones:

- No hay azufre elemental
- El azufre es proporcionado por dos compuestos: el Tiofeno y el Dibenzotiofeno (DBT). Figura 10.

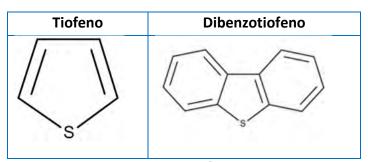


Figura 9. Estructura del Tiofeno y DBT

Según especificaciones de las bases de diseño, el contenido total de azufre en la corriente de alimentación es del 2.1% en peso.

El Tiofeno tiene un 38.10% de azufre en su estructura mientras que el DBT tiene un 17.40% de azufre en su estructura.





Si solo consideramos estas especies, entre estos dos compuestos existe un 55.5% de azufre; esto es que el 55.5% del total del peso de estos compuestos se debe al azufre.

Para saber la cantidad de azufre que nos aportará cada especie, establecemos las siguientes relaciones

$$2.1\%$$
  $\left\{ egin{array}{ll} 1.442\% \ debido \ al \ Tiofeno \\ 0.658\% \ debido \ al \ DBT \end{array} 
ight.$ 

Si la alimentación consiste en 196,000 kg/h y la concentración de azufre, proporcionada en las bases de diseño de la refinería, reportan un 2.1% en peso, esto equivale a 4116 kg/h de Azufre, por lo que con la relación ya establecida, determinamos el aporte que cada uno de los compuestos (Tiofeno, Dibenzotiofeno) proporciona a la alimentación. Quedando estos aportes de la siguiente manera (Figura 11).

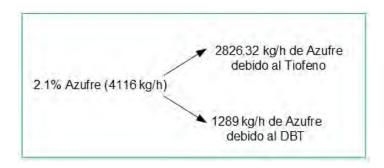


Figura 10. Cantidad de azufre que aporta cada compuesto.

Al conocer el contenido de azufre en cada compuesto, se determina la cantidad de cada compuesto presente en la alimentación. (Tabla 4).

Tiofeno	7418.16 kg/h
DBT	7411.95 kg/h

Tabla 4. Especies de Azufre en la alimentación

Al mantener fijo el flujo de alimentación en 196,000 kg/h podemos conocer el porcentaje en peso de cada compuesto para poder así ingresar estos datos en el simulador (Tabla 5).





Tiofeno	0.03785
DBT	0.03782

Tabla 5. Composición de Tiofeno y DBT en la alimentación

Al modificar el contenido de azufre cambia la cantidad de kilogramos por hora en la alimentación por lo que tenemos que hacer un ajuste de nuevo para obtener la composición deseada.

En la sección de resultados se presentan las composiciones en la alimentación y su comparación con los datos proporcionados en los balances de materia de la ingeniería básica.

En la Sección de Reacción se utilizaron diferentes equipos, sin embargo aquel equipo que requiere de un mayor análisis por tratarse de reacciones heterogéneas se requiere buscar en la literatura datos sobre la cinética de las reacciones que ocurren dentro del reactor.

#### 2.2.1.2 Reactor de Hidrodesulfuración.

Para el reactor se estableció la cinética propuesta por Parijs & Froment la cual considera la hidrogenólisis de Tiofeno para formar buteno seguida de la hidrogenación para dar lugar al butano bajo las condiciones mostradas en la Tabla 6.

Reactivo	Condiciones
Tiofeno	Fase vapor
	260°C < T < 350°C
	2 atm < P < 30 atm
	Relación molar H <sub>2</sub> /Tiofeno =4.9
	Catalizador Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabla 6. Condiciones para las reacciones del Tiofeno.

Bajo estas condiciones se alcanza una conversión completa de Tiofeno





Para la reacción del Dibenzotiofeno se consideraron dos rutas paralelas (Vanrysselberghe V., 1996):

- 1. La Hidrogenólisis de los enlaces C S para la obtención del Bifenil y
- La hidrogenación de unos de los anillos bencénicos seguido de una hidrogenólisis rápida de los enlaces C – S para la obtención del ciclohexil benceno.

En la Figura 12 se esquematizan estas reacciones.

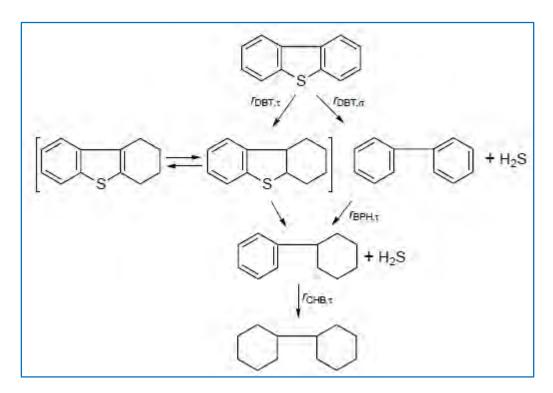


Figura 11. Rutas de reacción de la HDS del DBT. (Vanrysselberghe V., 1996)

Estas reacciones ocurren en dos sitios distintos del catalizador: los sitios  $\sigma$  y los sitios  $\tau$  (Vanrysselberghe V., 1996). El esquema de reacciones se muestra en la Figura 13.

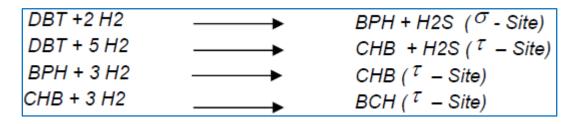


Figura 12. Esquema de reacciones en sitios σ y τ.





#### En donde:

- DBT = Dibenzotiofeno
- H2 = Hidrógeno
- BPH = Bifenil
- H2S = Sulfuro de Hidrógeno
- CHB = Ciclohexil Benceno
- BCH = Biciclohexil

Para poder simular estas reacciones, lo primero a escoger son los componentes (Figura 14).

Component	Туре
DiBZThiphene	Pure Component
Hydrogen	Pure Component
BiPhenyl	Pure Component
H2S	Pure Component
Phenyl-CC6	Pure Component
BiCycloHexyl	Pure Component

Figura 13. Componentes para simular las reacciones

En el caso del ciclohexil benceno se introduce como Fenilciclohexano ya que son los mismos compuestos. (ChemSpider, Search & Share Chemistry, 2015).

El siguiente paso es la selección del paquete termodinámico para la estimación de propiedades, en este caso seleccionamos la opción PRSV.

La selección del modelo Peng–Robinson Stryjek-Vera se debe a que este modelo extiende el rango de aplicación de la ecuación de Peng-Robinson original a sistemas altamente no ideales.





Teniendo los componentes y el paquete termodinámico que vamos a utilizar procedemos a introducir los datos de las reacciones, con base a los datos propuestos y que se resumen en la Tabla 7.

Componente	k [kmol/kg <sub>cat hr</sub> ]	K [m³/kmol]
DBT, σ	$2.44336E10exp\left[-\frac{122770}{R_{gas}T}\right]$	7.56868E1
Η, σ		$3.36312E - 11exp\left[\frac{113232}{R_{gas}T}\right]$
ВРН, σ		$3.84984E - 4exp \left[ \frac{48214}{R_{gas}T} \right]$
H <sub>2</sub> S, σ		$1.47118E - 8exp\left[rac{105670}{R_{gas}T} ight]$
DBT, τ	$2.86757E16exp\left[-\frac{186190}{R_{gas}T}\right]$	$2.50395E - 7exp \left[ \frac{76840}{R_{gas}T} \right]$
Н, т		$1.40255E - 15exp\left[rac{142693}{R_{gas}T} ight]$
ВРН, т	$3.41120E23exp\left[-\frac{255714}{R_{gas}T}\right]$	$4.96685 exp \left[ \frac{37899}{R_{gas}T} \right]$
СНВ, т	2.50235E2	1.35325E-3

Tabla 7. Datos cinéticos de la HDS del DBT (Vanrysselberghe V., 1996)

Para introducir estos datos al simulador, se tiene que seleccionar primero el tipo de reacción a utilizar, en nuestro caso son heterogéneas pues las reacciones se dan en el catalizador y la alimentación es una mezcla líquido-vapor.





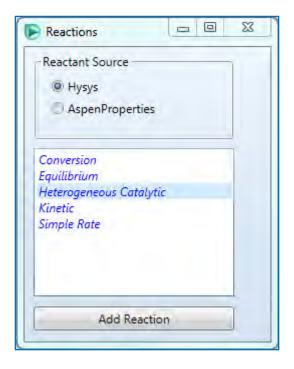
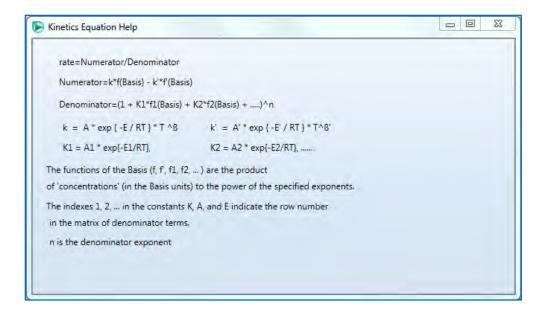


Figura 14. Selección del tipo de reacción.

Los parámetros cinéticos, se introducen como se especifica en la Figura 16.



#### 15. Cinética del Simulador

Las ecuaciones cinéticas con las que se debe trabajar se muestran en la Figura 17, como se puede observar se requiere de una serie de cálculos en el denominador para poder introducir la ecuación de manera que el simulador pueda





interpretarla de una manera correcta. Además que debemos multiplicar por la densidad del catalizador para poder homogeneizar las unidades.

$$\begin{split} r_{DBT,\sigma} &= \frac{k_{DBT,\sigma} \, K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} \, C_{DBT} \, C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} \, C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} \, C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} \, C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} \, C_{H_2S})^3} \\ r_{DBT,\tau} &= \frac{k_{DBT,\tau} \, K_{H,\tau} \, K_{DBT,\tau} \, C_{DBT} \, C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} \, C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} \, C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} \, C_{BPH})^3} \\ r_{BPH,\tau} &= \frac{k_{BPH,\tau} \, K_{H,\tau} \, K_{BPH,\tau} \, C_{BPH} \, C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} \, C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} \, C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} \, C_{BPH})^3} \\ r_{CHB,\tau} &= \frac{k_{CHB,\tau} \, K_{H,\tau} \, K_{CHB,\tau} \, C_{CHB} \, C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} \, C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} \, C_{CHB} \, C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} \, C_{BPH})^3} \end{split}$$

Figura 16. Ecuaciones cinéticas de la HDS del DBT.

Al terminar de introducir los datos de las ecuaciones, tanto las que ocurren en los sitios sigma como las que ocurren en los sitios tau, se agregan estas reacciones al paquete seleccionado.

En la barra de herramientas del simulador (F4) se selecciona el reactor PFR (Figura 18) y se instala en el diagrama de flujo.







#### 17. Selección del reactor.

Para este equipo se debe especificar una corriente de entrada, una corriente de salida y una caída de presión, además se debe seleccionar si será adiabático o isotérmico (Figura19).

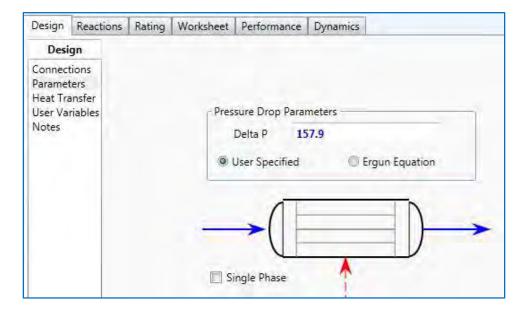


Figura 18. Caída de presión en el reactor de HDS





Se deben seleccionar las reacciones con las que se requiere que trabaje el reactor, así como las dimensiones del mismo (diámetro y longitud). Figuras 20 y 21.

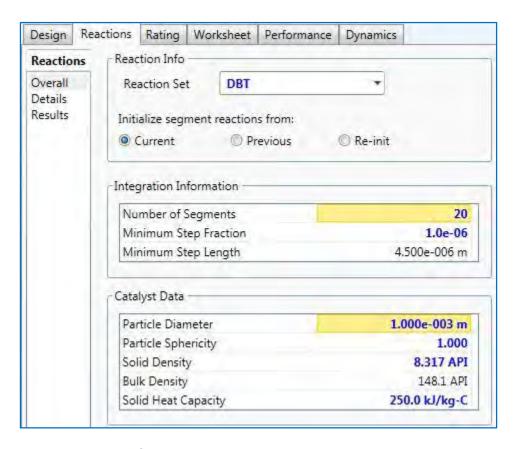


Figura 19. Especificación del conjunto de reacciones

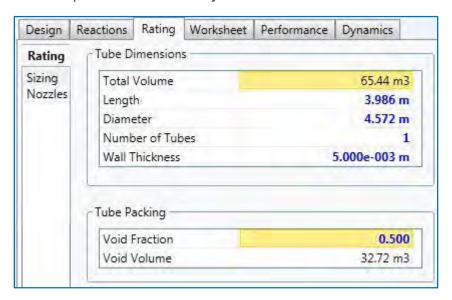


Figura 20. Dimensiones del Reactor





Al seleccionar las reacciones el simulador comenzará a calcular la conversión del reactor. Podemos observar los resultados en la pestaña performance. Ahí podemos ver los perfiles de temperatura, presión y composición a lo largo del reactor (Figura 22).

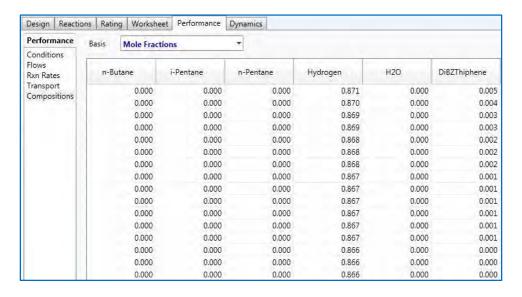


Figura 21. Perfiles a lo largo del reactor

En la sección de resultados se presentan los perfiles de cada uno de los lechos del reactor de HDS, simulados por tres reactores PFR's





#### 2.2.2 Sección de Lavado con DEA.

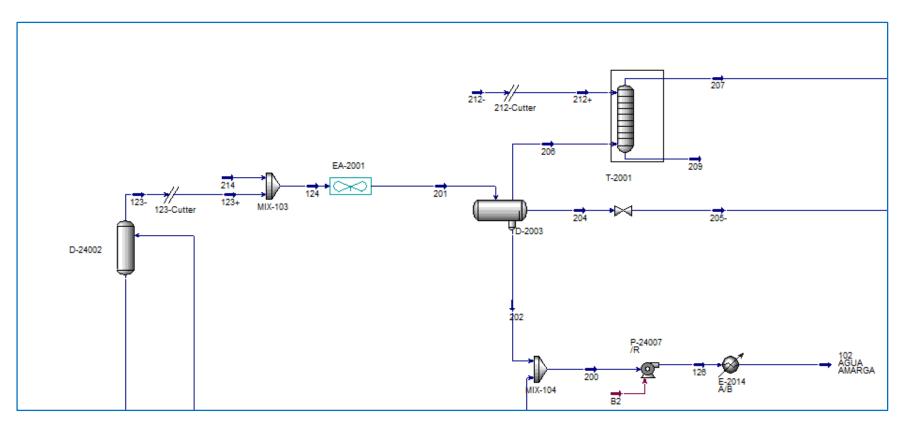


Figura 22. Esquema de Simulación de la sección de Lavado con DEA





En esta sección, la torre de lavado es el equipo principal y para simularlo se utiliza

un absorbedor que se encuentra dentro de la barra de selección de equipo  $\blacksquare$ . En este equipo se debe especificar una corriente de entrada y una de salida. En la simulación de esta sección se optó por el modelo *DBR Amine*, ya que es el recomendado cuando se trabaja con aminas, hidrocarburos y se tiene la presencia de gases ácidos como el  $H_2S$  y el  $CO_2$ .

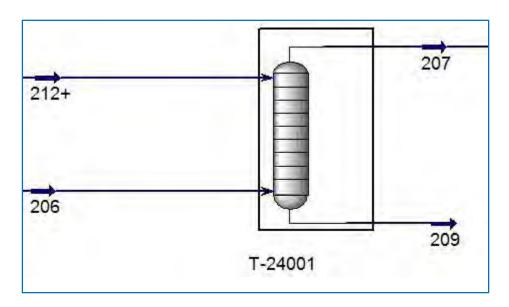


Figura 23. Torre absorbedora

Se escoge la salida de la torre como corriente de corte pues es en dónde se desea que el contenido de H<sub>2</sub>S disminuya. En la sección de Resultados se muestran las composiciones de estas corrientes.





#### 2.2.3 Sección de Compresión y Recirculación de gas

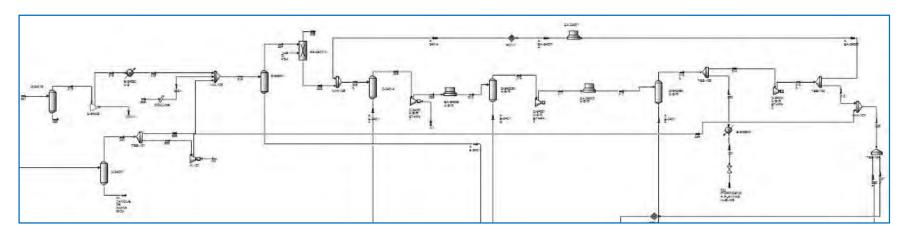
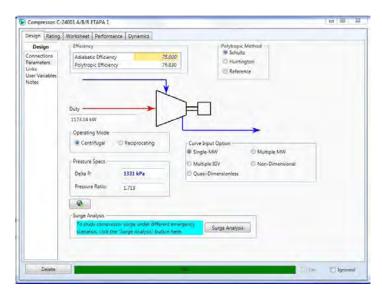


Figura 24. Esquema de simulación para la sección de Compresión y Recirculación de Gas.





Para poder simular a los compresores, se especifica la caída de presión deseada como se muestra en la siguiente figura







#### 2.2.4 Sección de Agotamiento.

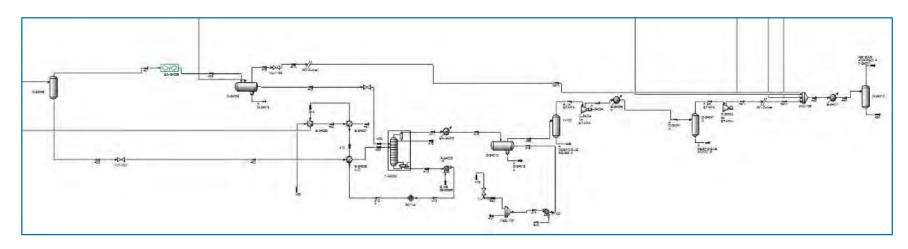


Figura 25. Esquema de simulación para la sección de agotamiento.





El equipo principal de esta sección, es la torre T-24002 Pues es en ella en dónde se llevan a cabo la separación de los componentes ligeros del diésel producto.

Para poder simular esta torre se selecciona el ícono y se instala en el ambiente de simulación. Figura 26

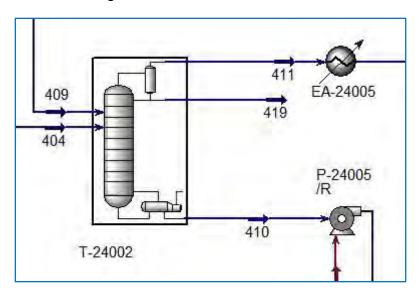


Figura 26. Separación de componentes ligeros

En este equipo se especifican las corrientes de salida (410 y 411) como corrientes de corte para alcanzar la convergencia.





## RESULTAROS





#### 3.1 Sección de Reacción.

En la Tabla 8 se muestran los pseudocomponentes generados por el simulador para la corriente de alimentación

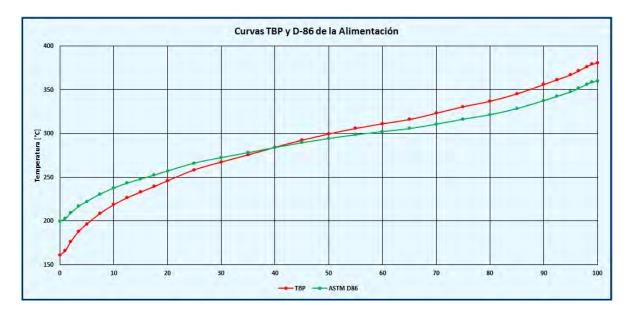
Compuesto	Flujo	Peso Molecular	Compuesto	Flujo	Peso Molecular
Methane	0.0000	16.0429	NBP[0]237*	24.3683	195.1241
Ethane	0.0000	30.0699	NBP[0]244*	21.5093	200.1732
Propane	0.0000	44.0970	NBP[0]251*	22.0258	205.6778
i-Butane	0.0000	58.1240	NBP[0]257*	24.8953	211.9129
n-Butane	0.0000	58.1240	NBP[0]264*	32.5816	218.1113
i-Pentane	0.0000	72.1510	NBP[0]270*	32.5336	224.9098
n-Pentane	0.0000	72.1510	NBP[0]277*	30.0979	231.4209
Hydrogen	0.0000	2.0160	NBP[0]283*	29.4807	237.8164
H2O	0.0000	18.0151	NBP[0]290*	31.0826	244.3624
DiBZThiphene	40.8002	184.2610	NBP[0]297*	34.8756	251.0722
Thiophene	89.4249	84.1360	NBP[0]303*	37.1220	257.7797
NBP[0]158*	7.0121	140.0411	NBP[0]310*	45.7831	264.7190
NBP[0]165*	7.2423	143.2742	NBP[0]316*	39.3293	270.4035
NBP[0]171*	7.6854	146.3944	NBP[0]323*	27.9247	277.8333
NBP[0]178*	8.0306	150.9921	NBP[0]330*	32.3239	281.5313
NBP[0]185*	9.8569	155.8878	NBP[0]336*	32.3896	293.7866
NBP[0]191*	12.6421	160.5387	NBP[0]343*	22.1039	299.7378
NBP[0]198*	13.2895	165.1336	NBP[0]349*	19.4227	306.1132
NBP[0]204*	14.0971	169.7736	NBP[0]356*	18.3393	313.3567
NBP[0]211*	15.4500	175.1073	NBP[0]362*	17.3461	320.7562
NBP[0]218*	18.0894	179.6665	NBP[0]369*	14.4315	327.6858
NBP[0]224*	21.0255	184.8309	NBP[0]376*	9.3519	336.6892
NBP[0]231*	23.6053	189.5571	NBP[0]382*	8.2294	344.6922

Tabla 8. Pseudocomponentes generados por el simulador





En la gráfica 1 se muestran las curvas TBP y ASTM D-86 de la alimentación al reactor



Gráfica 1. Curvas TBP y AST M D-86

En la Tabla 9 se muestra el % de error respecto al peso molecular de la corriente de alimentación obtenido con el simulador y el contenido en las bases de diseño.

PM HYSYS	221.9032
PM Bases de Diseño	221.6114
% Error	0.1316 %

Tabla 9. % de error respecto al peso molecular





En la siguiente figura se muestran los perfiles de concentración para el  $H_2S$  y el Dibenzotiofeno a lo largo del reactor.

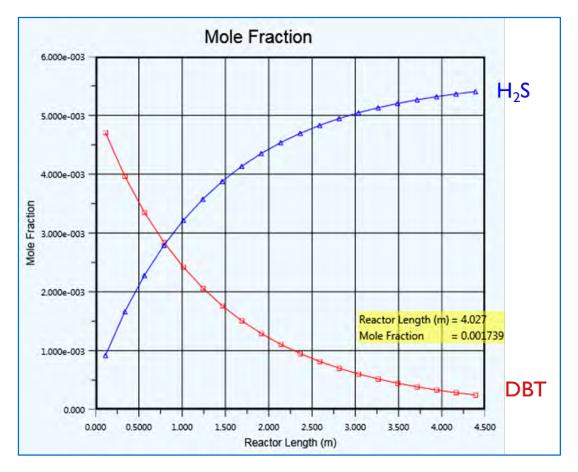


Figura 27. Perfil de Concentración a lo largo del reactor





Las reacciones de HDS son exotérmicas y por eso es que la temperatura dentro del reactor aumenta a lo largo de éste

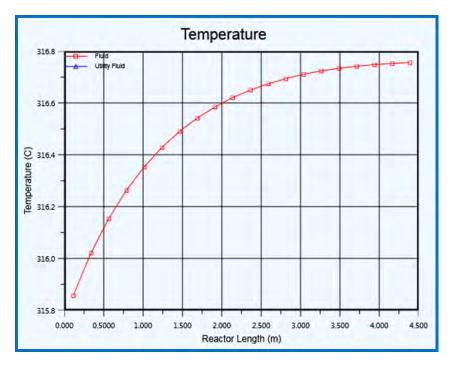


Figura 28. Perfil de temperatura a lo largo del reactor





A continuación se muestra el perfil de concentración de Tiofeno a lo largo del reactor.

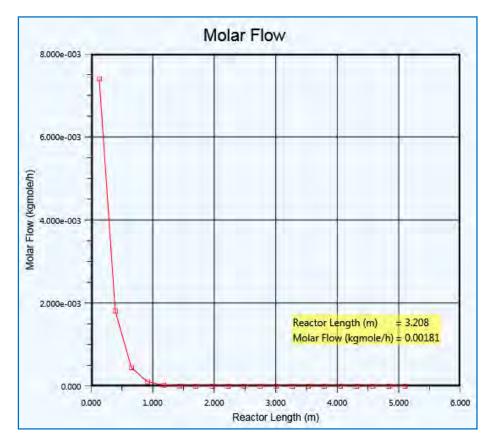


Figura 29. Perfil de concentración de Tiofeno en el reactor





#### 3.2 Sección de Lavado con DEA.

En la gráfica 2 se observa como el contenido de H<sub>2</sub>S disminuye a lo largo de la columna, el plato 1 corresponde al domo y el plato 12 al fondo de la columna.



Gráfica 2. Composición de H₂S en la columna.

Como puede observarse, a medida que el gas asciende por la columna la solución de DEA absorbe el ácido sulfhídrico hasta casi eliminarlo.





En la siguiente gráfica se observa como la amina pobre, alimentada por el domo, se enriquece en H<sub>2</sub>S a medida que desciende por la columna y por este motivo la composición de amina en la disolución va disminuyendo.



Gráfica 3. Composición de Amina a lo largo de la torre.

A continuación se muestra la variación de la temperatura en la columna de absorción.

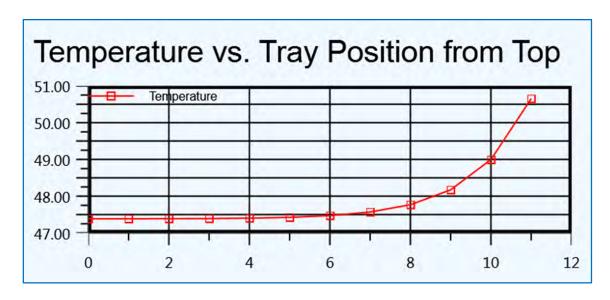


Figura 30. Perfil de temperatura en la torre de absorción





#### Balance de materia en la columna de absorción

Componente	Bases de diseño [Kmol/hr]	Simulador [kmol/hr]	%Error
H2S	6.03E-03	6.72E-03	11.42%
AMONIACO	0.000	0.000	0.00%
HIDROGENO	7269.113	7277.481	0.12%
METANO	95.180	95.261	0.09%
ETANO	22.707	22.725	0.08%
PROPANO	9.595	9.601	0.06%
IBUTANO	4.539	4.544	0.11%
BUTANO	0.000	0.000	0.00%
IPENTANO	0.000	0.000	0.00%
PENTANO	0.000	0.000	0.00%
PETROS	5.640	5.780	2.48%
DEA	1.73E-04	1.65E-04	4.48%
AGUA	17.477	22.433	28.35%
TOTAL	7424.257	7437.833	0.18%

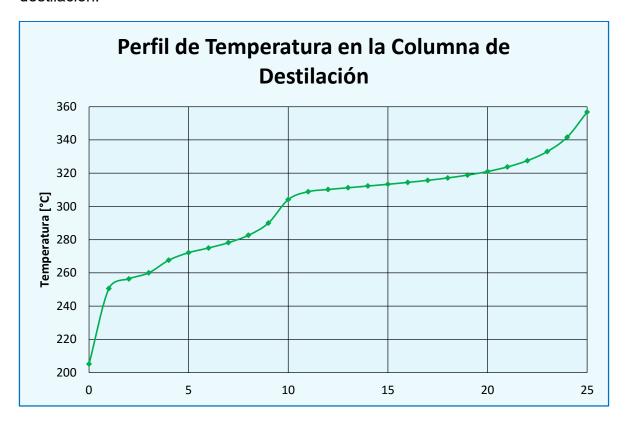
Tabla 10. Balance de Materia a la salida de la torre absorbedora





#### 3.3 Sección de Agotamiento

En la Gráfica 4 se muestra el perfil de temperatura observado en la columna de destilación.



Gráfica 4. Perfil de Temperatura en la columna de destilación

En la Tabla se muestra el contenido de azufre en el diesel producto

DiBenzotiofeno	6.26 kg/h
Tiofeno	0.00 kg/h
Total	176,833.98 kg/h
Azufre	1.09 kg/h
% w	0.00 kg/h
ppm	6.16 ppm

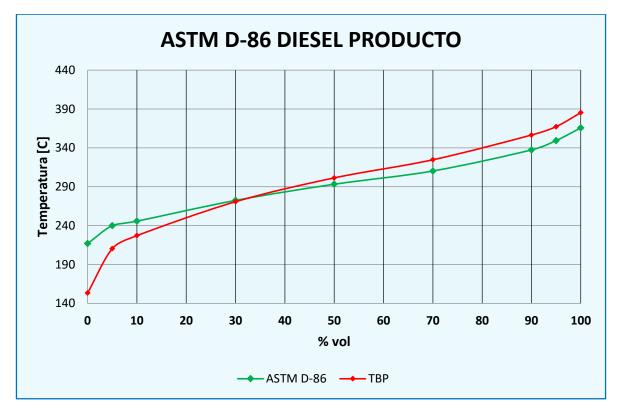
Tabla 11. Partes por millón de azufre en el producto

Como puede observarse, se cumplió el objetivo de producir Diesel Ultra Bajo Azufre (UBA) con menos de 10 partes por millón de azufre.

La siguiente gráfica muestra las curvas ASTM D-86 y TBP del diesel producto.







Gráfica 5. Curvas ASTM D-86 y TBP del Diesel producto.

En la siguiente tabla se obtiene el % de error de la curva ASTM D-86 de diseño y la curva D-86 obtenida utilizando el simulador.

ASTM D-86				
%	Temperatura [°C]		% Error	
Vol	Diseño	Hysys		
5	229	240.0169646	4.81	
50	282	293.2043757	3.97	
95	349	349.3637344	0.10	

Tabla 12. Comparación entre curvas ASTM D-86

En la Figura 27, se muestra el esquema de simulación completo de la planta de HDS.





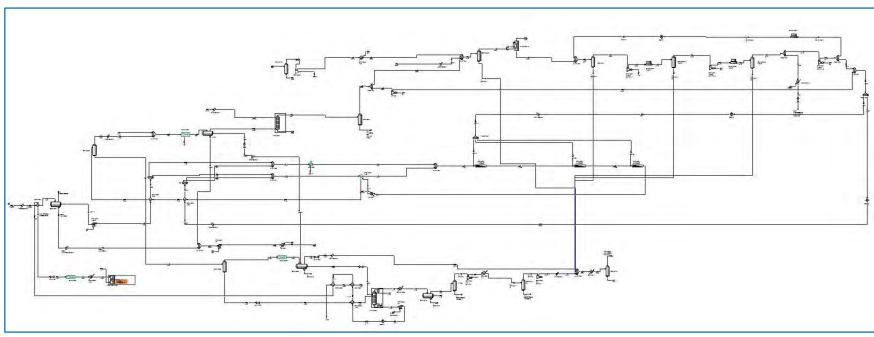


Figura 31. Esquema Completo de Simulación





# ANÁLISIS RE RESULTAROS





#### 4.1 Sección de Reacción

En la siguiente tabla se muestra la comparación de la Temperatura Normal de Ebullición de los pseudocomponentes generados y los proporcionados en la ingeniería básica.

T <sub>I.B</sub> ÁSICA	Thysys	
[°C]	[°C]	ERROR
165	158	4.1%
168	165	2.1%
176	171	2.3%
183	178	2.6%
189	185	2.5%
197	191	2.7%
204	198	3.0%
211	204	2.9%
218	211	3.1%
224	218	2.8%
231	224	3.0%
238	231	2.9%
245	237	3.2%
252	244	3.1%
259	251	3.2%
266	257	3.2%
273	264	3.3%

T <sub>I.B</sub> ÁSICA	Thysys	
[°C]	[°C]	ERROR
279	270	3.1%
286	277	3.3%
293	283	3.4%
299	290	3.1%
307	297	3.3%
314	303	3.4%
321	310	3.3%
327	316	3.5%
334	323	3.5%
341	330	3.3%
348	336	3.6%
355	343	3.5%
362	349	3.4%
368	356	3.4%
376	362	3.5%
383	369	3.7%
387	376	3.0%
388	382	1.4%

Tabla 13. Porcentaje de error entre pseudocomponentes

La diferencia obtenida en las temperaturas NBP se debe a que para realizar la mezcla de los ensayos, esta se hizo considerando al tiofeno y DBT utilizando para ello la generación de 35 cortes, pues es el número que aparece en los datos.





#### 4.1.1 Alimentación a la planta

En la siguiente tabla se muestra la comparación entre los pesos moleculares y el flujo de la corriente de alimentación a la planta proporcionada por la ingeniería básica y la obtenida por el simulador.

Ingeniería Básica [kmol/h]		Simulador [kmol/h]		Error
Total	886.2723	Total	895.799514	1.1%
PM	221.6191	PM	221.9	0.1%

Tabla 14. Comparación de pesos moleculares y flujo de alimentación.

El porcentaje de error tanto en el flujo como en el peso molecular es menor del 2%, por lo que podemos decir que se logró simular adecuadamente la corriente de alimentación. Esta aproximación es buena y el error se debe a la falta de información de las especies de azufre contenidas en la alimentación. Si se contara con dicha información, se podría realizar una mejor caracterización de dicha corriente.

#### 4.1.2 Alimentación al reactor

En la siguiente tabla se muestra la comparación del peso molecular y el flujo de la corriente de alimentación obtenida con el simulador y la proporcionada en la ingeniería básica.

Ingeniería básica [kmol/h]		Simulador [kmol/h]		Error
Total	5190.85195	Total	5200.37611	0.2%
PM	39.8134	PM	40.42	1.5%

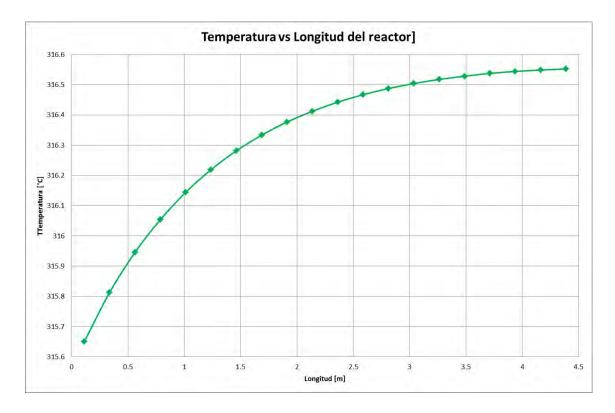
Como se observa los valores obtenidos en la simulación tienen una desviación menor a 2% con respecto al peso molecular y menor del 1% con respecto al flujo. Esto se debe a la consideración de tener únicamente dos especies de azufre y ya





que esta corriente solo se mezcla con Hidrógeno para poder entrar al reactor, sus porcentajes de error son muy similares a la corriente de alimentación.

Las reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor, reacciones de HDS, son altamente exotérmicas, debido a esto se inyecta una corriente de Hidrógeno de apagado cuyo objetivo es controlar la temperatura, pues a temperaturas mayores a los 450°C altas se desactiva el catalizador. En la siguiente gráfica se observa el perfil de temperatura dentro del primer lecho del reactor.

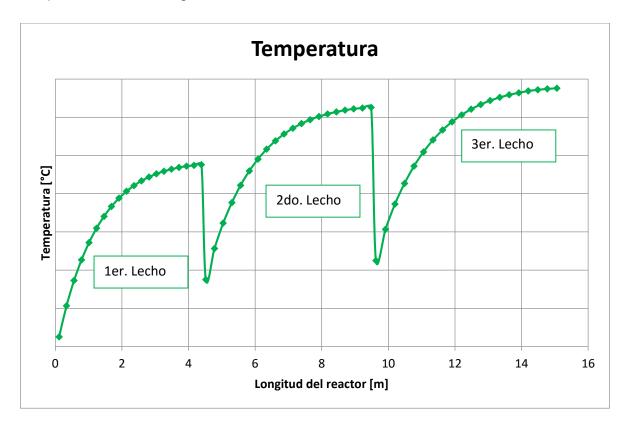


En la gráfica se observa el aumento de la temperatura a lo largo del reactor debido a la energía liberada en las reacciones de Hidrodesulfuración, por esto es importante la inyección de hidrógeno de apagado para controlar la temperatura dentro del reactor.





El reactor de HDS cuenta con tres lechos, cada uno de los cuales fue simulado por un reactor, por lo que si consideramos la longitud total del reactor el perfil de temperatura sería el siguiente



Los quiebres de temperatura se dan debido a la inyección del Hidrógeno de apagado. Debido a que se seleccionaron tanto las reacciones de tiofeno como de dibenzotiofeno para cada reactor (lecho) el perfil de temperaturas es el mismo. A pesar de inyectar Hidrógeno, la temperatura a la salida de cada reactor es mayor que en el reactor anterior, esto es T<sub>salida</sub> 1<sup>er</sup> lecho < T<sub>salida</sub> 2º lecho < T<sub>salida</sub> 3<sup>er</sup> lecho por lo que es de suma importancia que el Hidrógeno de apagado se encuentre en exceso, pues aparte de favorecer las reacciones de hidrogenación, controla la temperatura del reactor.





Tal y como se presentó en la sección de resultados, la composición de H<sub>2</sub>S aumenta a lo largo del reactor, mientras que la composición de tiofeno y dibenzotiofeno disminuyen debido a las reacciones presentes.

Si únicamente se considerara la longitud total del reactor, se obtendrían conversiones del 100% con respecto al tiofeno y al DBT, esto ignorando la adición de Hidrógeno de apagado lo que originaría un "disparo" en la temperatura y como consecuencia la desactivación del catalizador. Con base a lo anterior y tomado los valores proporcionados, se simularon tres reactores para obtener una conversión completa de tiofeno y una mayor del 95% con respecto al Dibenzotiofeno, con esto se logra un control de la temperatura y una conversión alta.

Las reacciones de Tiofeno tienen una conversión completa ya que en la molécula de Tiofeno, no existe impedimento estérico. Sin embargo para el Dibenzotiofeno, aunque la conversión es alta (mayor de 95%) no se logra una conversión total bajo el esquema propuesto ya que presenta impedimento estérico del átomo de azufre. Cabe mencionar que bajo este esquema de simulación, sería suficiente un reactor de 1 m para lograr la remoción de azufre si éste se debiera exclusivamente al Tiofeno. En los perfiles de concentración presentados en la sección de resultados se puede observar este comportamiento.

De la corriente de salida del reactor es importante hacer la comparación de los flujos de Hidrógeno y de ácido sulfhídrico presentes, así como el flujo y el peso molecular. En la siguiente tabla se presenta esta información:

Ingeniería Básica		Si	Error	
HIDRÓGENO	7,388.0611 kmol/hr	HIDRÓGENO	8,188.5106 kmol/hr	10.8%
H2S	133.7171 kmol/hr	H2S	130.2138 kmol/hr	2.6%
FLUJO	8,583.2172 kmol/hr	FLUJO	9,279.0000 kmol/hr	8.1%
PM	25.3301	РМ	23.43	7.5%

Como se observa, el consumo de Hidrógeno obtenido en la simulación es menor al reportado en la ingeniería básica, así como la cantidad de ácido sulfhídrico.





Como se planteó anteriormente, la base de las reacciones de HDS es el consumo de Hidrógeno y la formación de H<sub>2</sub>S. La variación que se presenta, puede deberse a la presencia de más compuestos de azufre que originarían un consumo de Hidrógeno y una mayor producción de H<sub>2</sub>S.





#### 4.2. Sección de lavado con DEA

#### Torre de absorción.

La función de este equipo es la remoción de H<sub>2</sub>S, por lo que es importante señalar el consumo de H<sub>2</sub>S y de amina a la salida de la torre así como el flujo y su peso molecular. En la siguiente tabla se muestran los resultados de la corriente a la salida de la torre.

Ingeniería Básica		Simulador		Error
H2	7,269.1125 kmol/hr	H2	8,127.3195 kmol/hr	12%
H2S	0.0060 kmol/hr	H2S	0.0000 kmol/hr	-
DEA	0.0002 kmol/hr	DEA	0.0003 kmol/hr	50%
Flujo	7,424.2551 kmol/hr	Flujo	8,198.0000 kmol/hr	10%
PM	2.4919	PM	2.188	12%

Como la corriente de alimentación a la torre proviene del reactor, el contenido de Hidrógeno es mayor en la corriente obtenida por el simulador y esto origina la variación en el peso molecular.

Respecto a la torre de absorción, a medida que la mezcla de gases asciende por la misma el contenido de H<sub>2</sub>S va disminuyendo por la acción de la Dietanolamina. Respecto al perfil de temperatura en esta columna, se observa que en la parte inferior es mayor que en otras zonas, debido posiblemente a las reacciones que se llevan a cabo entre la amina y el H<sub>2</sub>S pues éstas reacciones son exotérmicas.

### 4.3 Sección de compresión y recirculación de gas

En cuanto a la sección de compresión y recirculación de gas se debe ser cuidadoso con las condiciones de operación pues este Hidrógeno es el que controlará la temperatura en los reactores, si llega por debajo de la temperatura requerida, entonces los rendimientos de las reacciones no serían los esperados; y





en caso de que su temperatura fuese superior a la requerida, se corre el riesgo de desactivar el catalizador por la formación de coque.

### 4.4 Sección de Agotamiento.

En la sección de agotamiento se deben escoger adecuadamente las especificaciones de la torre pues en caso de no hacerlo, aunque la torre converja no obtendríamos los resultados esperados.

Se observa en la Gráfica 7, cómo se "quiebra" la curva de temperatura en los platos de alimentación.

Recordemos que el simulador sólo es una herramienta que nos ayuda en la comprensión del proceso

En la sección de resultados se presenta la tabla de las propiedades del diésel producto y su comparación con el requerido según las especificaciones. Logrando un combustible con menos de 10 ppm en peso, y con características (curva TBP) similares a las proporcionadas en la ingeniería básica.





# CONCLUSIONES





#### 5.1 Conclusiones

Se logró la simulación de la planta Hidrodesulfuradora de diésel la cual muestra como producto un diésel con una cantidad de azufre menor a las 10 ppm.

Con base a los resultados obtenidos, el esquema de simulación planteado es una buena representación de la planta de Hidrodesulfuración para la obtención de diésel UBA.

Para cumplir con este objetivo se simuló la planta con el simulador Aspen Hysys en su versión 8.4. El empleo de herramientas como simuladores es muy útil cuando se requiere analizar un proceso mediante preguntas del tipo ¿Qué pasa si...? Sin embargo, debemos conocer las bases en las que se sustentan los cálculos que los simuladores hacen, pues aunque el empleo de estos no representa riesgo alguno para el usuario, en muchas ocasiones su mala interpretación puede originar datos erróneos.

Para poder utilizar un simulador de procesos lo primero que se tiene que hacer es recabar información acerca del proceso para poder realizar una correcta interpretación de los resultados.

Aunque los resultados obtenidos nos ofrecen una buena aproximación a los datos proporcionados en la ingeniería básica, habría que compararlos con los datos de la planta cuando esta inicie operaciones para así poder decir si el esquema planteado cumple o no, con los requerimientos de la refinería.

Para realizar una mejor aproximación, sería de gran utilidad el contar con la cantidad presente de cada compuesto de azufre en la alimentación para así poder establecer más rutas de reacción en el reactor de Hidrodesulfuración pues para el presente trabajo, y a falta de más información, se supuso que el azufre provenía exclusivamente de dos compuestos.

Ya que el objetivo era simular las reacciones de Hidrodesulfuración, para trabajos posteriores podrían incorporarse las demás reacciones y así poder simular el proceso de Hidrotratamiento con todas sus reacciones.





# BIBLIQGRAFÍA





- 1. Ancheyta, J. (2011). *Modeling ans Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining.* EU: John Wiley & Sons.
- 2. *ChemSpider, Search & Share Chemistry*. (2015, 10 26). Retrieved from http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12674.html
- 3. Gates, M. J. (1991). Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *30*, 2021-2058.
- 4. Ho, T. C. (2004). Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. Catalysis Today, 98, 3-18.
- 5. James G. Speight, B. Ö. (2002). Petroleum Refining Process. New Yprk: Marcel Dekker, Inc.
- 6. James H Gary, G. E. (2007). *Petroleum Refining, Technology and Economics* (5th ed.). Boca Raton, Florida, United States of America: CRC Press. Taylor & Francis Group.
- 7. M.A. Fahim, T. A.-S. (2010). Fundamentals of Petroleum Refining. Oxford, U.K.: Elsevier.
- 8. Nedelchev, A., Stratiev, D., Ivanov, A., & Stoilov, G. (2011). Boiling point distribution of crude oils based on TBP and ASTM-D86 distillation data. *Petroleum & Coal*, *4*(53), 275-290.
- 9. Rao, B. B. (n.d.). *Modern Petroleum Refining Process* (5th ed.). New Delhi: Oxford & IBH Publishing CO. PVT. LTD.
- 10. Saeid Shokri, M. A. (2007). Production of Ultra Low Sulfur Diesel: Simulation and Software Development. *Petroleum & Coal, 49*(2), 48-59.
- 11. Van Parys I. A., H. L. (1986). Kinetics Of Hydrodesulfurization a CoMo/y-Al2O3 Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res., 25*, 437.
- 12. Vanrysselberghe V., F. G. (1996). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al2O3 catalyst: Reaction Network and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 3311-3318.
- 13. Wauquier, J.-P. (1995). *Petroleum Refining*. Paris: Éditions Technip.





# ANEXOS





