



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN DE LA UNIDAD HIDRODESULFURADORA DE DIESEL
“U-24000” DE LA REFINERÍA GENERAL LÁZARO CÁRDENAS DE
PEMEX REFINACIÓN, MINATITLÁN, VERACRUZ.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

ITZEL MUÑOZ HERRERA



CIUDAD DE MÉXICO.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Manuel Vázquez Islas

VOCAL: Profesor: Celestino Montiel Maldonado

SECRETARIO: Profesor: Martín Rivera Toledo

1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Álvarez Maciel

2° SUPLENTE: Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS (LSyOP).
CONJUNTO E, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

ASESOR DEL TEMA:

Celestino Montiel Maldonado

SUPERVISOR TÉCNICO:

Ileana Rodríguez Castañeda

SUSTENTANTE (S):

Itzel Muñoz Herrera

Índice de Contenido

ABREVIATURAS.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVOS GENERALES	4
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES	4
3. MARCO TEÓRICO.....	5
3.1. HIDROTRATAMIENTO.....	5
3.2. REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO	7
3.2.1. Hidrodesulfuración.....	7
3.2.2. Hidrodesnitrificación	8
3.2.3. Eliminación de compuestos oxigenados	9
3.2.4. Saturación de olefinas y aromáticos.....	9
3.2.5. Eliminación de metales	10
3.3. VARIABLES DEL PROCESO	10
3.4. CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO	11
3.5. DIESEL	13
3.5.1. Azufre.....	14
3.5.2. Índice de Cetano	16
4. PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DE LA REFINERÍA “GENERAL LÁZARO CÁRDENAS DEL RÍO”.....	17
4.1. FUNCIÓN DE LA PLANTA.....	17
4.1.1. Descripción del Proceso.....	17
4.1.2. Tipo de proceso.....	19
4.2. SECCIONES DE LA UNIDAD HIDRODESULFURADORA DE DIESEL.....	19
4.2.1. SECCIÓN DE REACCIÓN	19
4.2.2. SECCIÓN DE LAVADO DE DEA.....	22
4.2.3. SECCIÓN DE COMPRESIÓN Y RECIRCULACIÓN DEL GAS.....	24
4.2.4. SECCIÓN DE AGOTAMIENTO.....	28
4.2.5. SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE AMINA.....	32
5. SIMULADOR DE PROCESOS.....	35
5.1. ELECCIÓN DE MODELO TERMODINÁMICO DE ACUERDO A LAS PROPIEDADES DESEADAS.....	36
6. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	42
6.1. SECCIÓN DE REACCIÓN	42
6.1.1. Corriente de Alimentación	42
6.1.2. Compuestos de Azufre	43
6.1.3. Compuestos de Nitrógeno	44
6.1.4. Caracterización de la Corriente de Entrada.....	45
6.1.5. Reacciones que se llevan a cabo en la Sección de Reacción	50
6.1.5.1. Reacciones de Compuestos con Azufre.....	50
6.1.5.1.1. Reacciones de Dibenzotiofeno (DBT):.....	51
6.1.5.1.2. Reacciones de 4 metil-Dibenzotiofeno (4-MDBT):.....	52
6.1.5.2. Compuestos con Nitrógeno.....	54

6.1.5.2.1. Reacción de Quinoleína:	54
6.1.5.3. Cinética de reacciones	54
6.1.5.3.1. Reacción de DBT	55
6.1.5.3.2. Reacción de 4-MDBT	56
6.1.5.4. Separador	58
6.1.5.5. Reactor de hidrosulfuración.....	59
6.2. SECCIÓN DE LAVADO DE DEA	63
6.3. SECCIÓN DE COMPRESIÓN Y RECIRCULACIÓN DE GAS.....	69
6.4. SECCIÓN DE AGOTAMIENTO	72
6.5. SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE AMINA.....	77
7. CONCLUSIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	84
CÁLCULOS PARA LA CORRIENTE DE ENTRADA	85

Índice de Tablas

Tabla 1. Elementos presentes en el Petróleo _____	7
Tabla 2. Variables de proceso de Hidrotratamiento _____	10
Tabla 3. Especificaciones promedio de Diesel producido en México. _____	13
Tabla 4. Contenido de Azufre en Diesel según la NOM-016-CRE-2016 . _____	14
Tabla 5. Composición de la mezcla de entrada _____	17
Tabla 6. Tren de intercambio de calor en la Sección de Reacción _____	20
Tabla 7. Alimentación de la Sección de Compresión y Recirculación del Gas _____	24
Tabla 8. Condiciones de operación de la Torre Estabilizadora _____	28
Tabla 9. Flujos de amina rica en la Sección de Regeneración de Amina _____	32
Tabla 10. Características de la corriente de alimentación _____	42
Tabla 11. Características de compuestos con Azufre seleccionados para la corriente de alimentación _____	43
Tabla 12. Características de compuestos con Nitrógeno seleccionados para la corriente de alimentación _____	44
Tabla 13. Datos de la Curva TBP de la corriente de entrada _____	47
Tabla 14. Pseudocomponentes de la corriente de entrada _____	48
Tabla 15. Componentes de la corriente de entrada _____	49
Tabla 16. Propiedades de la Mezcla comparadas con los datos de Bases de Diseño _____	50
Tabla 17. Condiciones de experimentos para cinética de reacciones de DBT _____	55
Tabla 18. Parámetros cinéticos del DBT (Vanrysselberghe & Froment, 1996) _____	56
Tabla 19. Parámetros cinéticos de 4-MDBT (Vanrysselberghe & Froment, 1996) _____	57
Tabla 20. Medidas del reactor de hidrodesulfuración R-24001 _____	60
Tabla 21. Productos de las reacciones de hidrodesnitrificación e hidrodesulfuración. _____	61
Tabla 22. Especificaciones de la torre T-24001 de la Sección de lavado de DEA _____	64
Tabla 23. Resultados de la corriente de vapor de la torre de absorción (T-24001). _____	66
Tabla 24. Hidrógeno de reposición de Unidad de Compresión y recirculación de gas. _____	69
Tabla 25. Características de la corriente enviada a la Sección de reacción _____	70
Tabla 26. Especificaciones de la Torre estabilizadora de la Sección de Agotamiento _____	72
Tabla 27. Especificaciones de los platos de la torre estabilizadora _____	72
Tabla 28. Porcentajes de error de las características de la corriente de Diesel estabilizado de la Sección de Agotamiento _____	74
Tabla 29. Especificaciones del subproducto obtenido "Nafta" _____	75
Tabla 30. Especificaciones de la torre regeneradora de amina de la Sección de Regeneración de amina _____	77
Tabla 31. Especificaciones de la corriente de salida. _____	78

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Moléculas típicas en el petróleo que contienen átomos de Nitrógeno. Los átomos de Nitrógeno comúnmente tienen enlaces aromáticos complejos en el petróleo.	8
Ilustración 2. Modelo de un catalizador de hidrodesulfuración: Ref. Topsoe H. Et. Al., Appl. Cata., 25, 273 (1986); Catal. Rev. Sci. Eng., 26 395.	12
Ilustración 3. Incremento de la reactividad de compuestos sulfurados en función del tamaño y dificultad de eliminación (Song 2003).	15
Ilustración 4. Diagrama de bloques de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel	18
Ilustración 5. Sección de Reacción de la Unidad "U-24000"	21
Ilustración 6. Sección de Lavado de DEA de la Unidad "U-24000"	23
Ilustración 7. Sección de compresión y recuperación de gas de la Unidad "U-24000"	26
Ilustración 8. Sección de compresión y recuperación de gas 2 de la Unidad "U-24000"	27
Ilustración 9. Sección de agotamiento de la Unidad "U-24000"	31
Ilustración 10. Sección de regeneración de aminas de la Unidad "U-24000"	34
Ilustración 11. Ambiente de propiedades en el simulador Aspen Plus V8.8	35
Ilustración 12. Ambiente de Simulación en Aspen Plus V8.8	36
Ilustración 13. Modelo de Peng- Robinson en Aspen Plus V8.8	37
Ilustración 14. Modelo de AMINES en Aspen Plus V8.8	38
Ilustración 15. Árbol de decisión modelo termodinámico	39
Ilustración 16. Árbol de decisión 2 modelo termodinámico	40
Ilustración 17. Árbol de decisión 3 modelo termodinámico	41
Ilustración 18. Selección de compuestos de Azufre presentes en la corriente de entrada.	44
Ilustración 19. Molécula seleccionada para la simulación, encargada de la aportación de Nitrógeno a la corriente de entrada.	45
Ilustración 20. Caracterización de la Corriente de Entrada	45
Ilustración 21. Datos para curva de destilación	46
Ilustración 22. Generación de la mezcla	46
Ilustración 23. Gráfica de la Curva de TBP de la corriente de entrada	47
Ilustración 24. Gráfica de % de componentes presentes en la corriente de entrada de acuerdo al intervalo de temperatura.	48
Ilustración 25. Mecanismo de Reacción de DBT	50
Ilustración 26. Mecanismo de Reacción de 4-MDBT	52
Ilustración 27. Esquema de las reacciones de compuestos de Azufre sobre catalizador	53
Ilustración 28. Mecanismo de Reacción de Quinolina	54
Ilustración 29. Separador de la corriente de entrada	58
Ilustración 30. Esquema, vista interna de Separador	58
Ilustración 31. Reacción de Quinoleína en presencia de hidrógeno en reactor R-24002	59
Ilustración 32. Cinética de las reacciones en el reactor de hidrodesulfuración (R-24001).	60
Ilustración 33. Vista Interna de Reactor de hidrodesulfuración (R-24001).	61
Ilustración 34. Esquema de Sección de Reacción en Aspen Plus	62
Ilustración 35. Vista interna de la Torre de absorción	63
Ilustración 36. Rate-Based para que el simulador calcule como un absorbedor la torre T-24001	64
Ilustración 37. Especificaciones de la T-24001 de la tabla 21	64
Ilustración 38. Convergencia de la T-24001 como un absorbedor	65
Ilustración 39. Perfil de concentración de H ₂ S en la torre de absorción	65
Ilustración 40. Perfil de concentración de DEA en la torre de absorción	66
Ilustración 41. Esquema de Lavado de DEA en Aspen Plus	68
Ilustración 42. Explicación relación flujo, temperatura y presión	70

<i>Ilustración 43. Esquema de Sección de Compresión y recirculación de gas en Aspen Plus</i>	71
<i>Ilustración 44. Interior de torre estabilizadora</i>	73
<i>Ilustración 45. Gráfica de comparación de destilación de Diesel producto con respecto a bases de diseño</i>	74
<i>Ilustración 46. Esquema de Sección de Agotamiento en Aspen Plus</i>	76
<i>Ilustración 47. Esquema de Sección de Regeneración de Amina en Aspen Plus</i>	79



Abreviaturas

- LHSV** **Velocidad Espacial:** Es la medida de la cantidad de carga que se procesa por volumen de catalizador en un periodo de tiempo determinado.
- CST** **Centistoke:** Unidad física de la viscosidad cinemática (cociente de la viscosidad dinámica y la densidad). Un centistoke equivale a $1 \text{ cm}^2/\text{s}$
- Kg/cm²g** Medida de presión equivalente a 14.19 psig (gauge Pounds per Square Inch), donde la “g” hace referencia a gauge pressure, es la presión medida con instrumentos donde la presión atmosférica es cero.
- BPSD** Barrels Per Stream Day (Barriles por día)



1. Introducción

Durante las últimas décadas, se ha estudiado el impacto que ejercen en el ambiente los productos derivados del petróleo, en especial las fracciones residuales de la refinación debido a su alto contenido de Azufre, Nitrógeno, Oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos haciendo necesario el mejoramiento de la tecnología de la refinación del petróleo para contrarrestar el creciente índice de contaminación en todos los ámbitos de la naturaleza.

Uno de los procesos que ha adquirido mayor importancia es el hidrotratamiento el cual consiste en la eliminación de aproximadamente el 90% de contaminantes, tales como Nitrógeno, Azufre, Oxígeno y metales de las fracciones de petróleo líquido.

El Diesel contiene compuestos de Azufre que deben ser eliminados o reducidos a un límite máximo permisible, por un lado, con el fin de reducir la contaminación ambiental, así como los daños que causan a la salud las emisiones de óxidos de Azufre (SO_x) subproductos de la combustión, y por otro evitar el daño a los motores que emplean Diesel como combustible.

Por tal motivo de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana, la NOM-016-CRE-2016, en territorio nacional, incluyendo su importación, los límites máximos permisibles del contenido de Azufre en el Diesel es de 15 ppm (partes por millón).

El trabajo realizado consiste en la Simulación del Proceso de hidrotratamiento de Diesel que se lleva a cabo en la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel "U-24000" de la Refinería "General Lázaro Cárdenas" de PEMEX, la cual tiene como objetivo producir Diesel con un contenido máximo de Azufre de 10 ppm cumpliendo con los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-016-CRE-2016, dicha simulación fue realizada en el simulador de procesos Aspen Plus V8.8.

La Unidad "U-24000" consta de 5 secciones siendo estas la Sección de Reacción, la Sección de Lavado de DEA, la Sección de Compresión y de Recirculación de gas, Sección de Agotamiento y la Sección de regeneración de Amina.

Durante el proceso se llevan a cabo reacciones de hidrodesulfuración, de hidrodesnitrificación, procesos de absorción, entre otros, así pues, la simulación se realizará con el fin de conocer el comportamiento del proceso de hidrotratamiento de Diesel y el



LSyOP

comportamiento de cada una de las secciones que conforman la Unidad Hidrodesulfuradora.



2. Objetivos

2.1. *Objetivos Generales*

- ✓ Mediante el empleo del simulador de procesos Aspen Plus V8.8, efectuar la simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora “U-24000” de la Refinería General Lázaro Cárdenas de PEMEX Refinación, Minatitlán, Veracruz, con el fin de que los productos obtenidos cumplan con las especificaciones y la normatividad correspondiente.

2.2. *Objetivos Particulares*

- ✓ Realizar el análisis de los resultados obtenidos en el simulador de procesos con respecto a los reportados por PEMEX.
- ✓ Analizar los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo en los equipos durante el proceso de hidrodesulfuración de Diesel.



3. Marco teórico

3.1. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento tiene su origen en el trabajo realizado por Sabatier y Senderes, que en 1897 publicó su descubrimiento de que los hidrocarburos insaturados podrían hidrogenarse en fase vapor con un catalizador de Níquel, fue en 1904, cuando Ipatieff amplió la gamma de reacciones de hidrogenación viables mediante la introducción de Hidrógeno presurizado.

Fue hasta 1910 en Hanover, Alemania cuando Bergius buscó producir gasolina por rompimiento de aceites pesados y residuos de aceite, así como convertir carbono a combustibles líquidos.

Particularmente en Alemania el interés por el mejoramiento y obtención de gasolina se debió exclusivamente a consideraciones militares, fue durante la Segunda Guerra Mundial que emplearon la hidrogenación extensivamente para producir gasolina. Mientras tanto la primera hidratación comercial fue en Estados Unidos en la Standard Oil Company de Lousiana en la década de 1930. [1]

El hidrotratamiento o hidrotratamiento catalítico es un proceso utilizado para eliminar aproximadamente el 90% de contaminantes, tales como Nitrógeno, Azufre, Oxígeno y metales de las fracciones de petróleo líquido. Típicamente el hidrotratamiento se realiza antes de procesos tales como reformado catalítico^a evitando el envenenamiento o contaminación de los catalizadores.

Si los contaminantes no se eliminan de las fracciones de petróleo, pueden tener efectos perjudiciales sobre equipos, catalizadores y en la calidad del producto terminado.

^a **Reformado catalítico:** es un proceso químico donde se reforma la estructura molecular en particular de las naftas cambiando su estructura lineal a moléculas ramificadas y cíclicas para aumentar su octanaje, es decir, el número de octanos (C₈H₁₈) presentes en los hidrocarburos, durante este proceso se obtienen productos químicos como Benceno, Tolueno, Xileno y etilbenceno.



El hidrotratamiento cumple los siguientes objetivos:

- ✓ Remover el Azufre, Nitrógeno y Oxígeno para el control de un producto terminado que cumpla las especificaciones o para la preparación de la materia prima de un futuro procesamiento.
- ✓ Saturar las olefinas y aromáticos.
- ✓ Remover metales pesados.

Los procesos de hidrotratamiento difieren dependiendo de la materia prima disponible, de los catalizadores empleados y de las impurezas presentes, estos son los pasos y/o reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de Hidrotratamiento:

- *Eliminación de Azufre*, también conocido como desulfuración o hidrodesulfuración (HDS) en el que los compuestos orgánicos sulfurados se convierten en sulfuro de Hidrógeno
- *Eliminación de Nitrógeno*, también conocida como desnitrificación o hidrodesnitrificación (HDN) en el que los compuestos orgánicos de Nitrógeno se convierten en amoníaco
- *Eliminación de compuestos (Órgano - metálicos)*, también conocida como hidrodesmetalación o hidrodesmetalización, en el que los órgano-metales se convierten en el metal respectivo
- *Eliminación de Oxígeno*, en la que los compuestos orgánicos con Oxígeno se convierten en agua
- *Saturación de Olefinas*, en la que los compuestos orgánicos que contienen dobles enlaces son convertidos en sus homólogos saturados
- *Saturación de aromáticos*, también conocida como hidrodesaromatización, en la que algunos compuestos aromáticos son convertidos en naftenos
- *Y eliminación de haluros*, en donde los haluros orgánicos son convertidos en haluros de Hidrógeno. [1]



3.2. Reacciones de Hidrotratamiento

Con pocas excepciones, las proporciones de los elementos (Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y metales) en el petróleo varían sobre un estrecho límite como se muestra en la tabla 1:

Tabla 1. Elementos presentes en el Petróleo

Elemento	Proporción (% en peso)
Carbono	83.0 % a 87.0%
Hidrógeno	10.0% a 14.0%
Nitrógeno	0.1% a 2.0%
Oxígeno	0.05% a 1.5%
Azufre	0.05% a 6.0%
Metales (N y V)	<1000 ppm

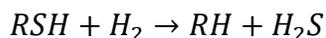
Las reacciones de hidrotratamiento, bajo condiciones típicas de operación, son exotérmicas e irreversibles. Algunas reacciones son más complejas que otras, ejemplo de ello las reacciones de desnitrificación y saturación de aromáticos, mientras que la desmetalización y desulfuración suelen ser más sencillas.

3.2.1. Hidrodesulfuración

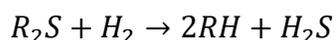
La remoción de Azufre, donde compuestos hidrosulfurados se convierten en H_2S . Dicha reacción sigue un mecanismo donde el primer paso es la remoción del Azufre y después la saturación de la olefina [2].

A continuación, se presenta el orden de las reacciones de hidrodesulfuración de acuerdo al nivel de dificultad de remoción (menor a mayor):

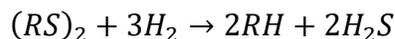
a) Mercaptanos:



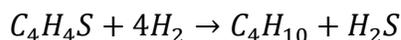
b) Sulfuros:



c) Disulfuros:



d) Tiofenos:



La facilidad de desulfuración depende del tipo de compuesto. Los compuestos de bajo punto de ebullición de desulfuran más fácilmente que los de alto punto de ebullición.

3.2.2. Hidrodesnitrificación

El mecanismo para la remoción de Nitrógeno inicia con la saturación del aromático seguido por la eliminación del Nitrógeno, lo que implica un mayor consumo de Hidrógeno y la hace mucho más compleja, debido a que la hidrogenación de los anillos aromáticos depende de la presión parcial del Hidrógeno y es el paso limitante de la reacción. En la ilustración se presentan moléculas típicas en el petróleo que contienen átomos de Nitrógeno.

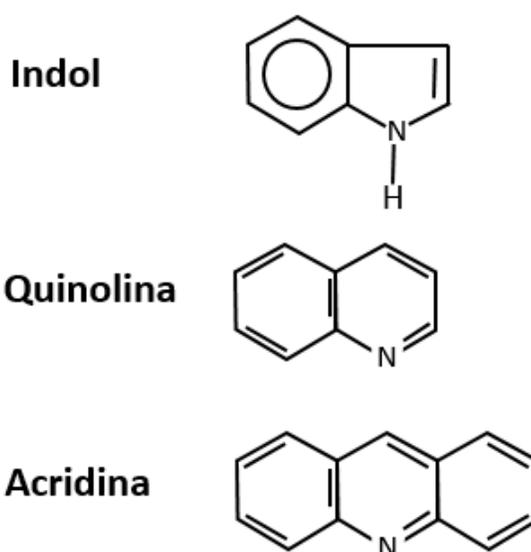
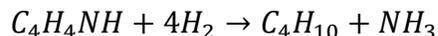


Ilustración 1. Moléculas típicas en el petróleo que contienen átomos de Nitrógeno. Los átomos de Nitrógeno comúnmente tienen enlaces aromáticos complejos en el petróleo.

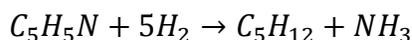


El Nitrógeno se encuentra en las fracciones más pesadas del petróleo, algunas de las reacciones son las siguientes:

a) Pirrol:



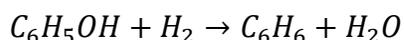
b) Piridina:



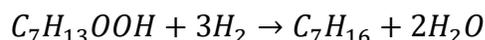
3.2.3. Eliminación de compuestos oxigenados

Las cantidades de Óxígeno en el petróleo son muy bajas, sin embargo, los compuestos se convierten en su homólogo correspondiente y agua. Reacciones ejemplo:

a) Fenol:



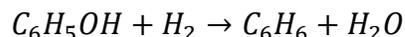
b) Peroxidos:



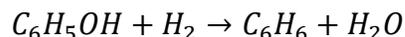
3.2.4. Saturación de olefinas y aromáticos

Olefinas: las reacciones de saturación de olefinas son muy rápidas y altamente exotérmicas. Ejemplo:

a) Hexeno:

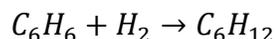


b) Ciclohexeno:



Aromáticos: Son reacciones muy exotérmicas, pero ocurren con gran dificultad y están limitadas por condiciones de equilibrio termodinámico.

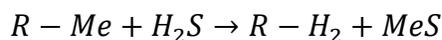
a) Benceno:





3.2.5. Eliminación de metales

Algunas fracciones de petróleo contienen impurezas de compuestos (órgano-metálicos), los cuales al descomponerse se depositan en el catalizador y contribuyen a la desactivación del mismo y deben ser eliminados para evitar dicha desactivación.



3.3. Variables del Proceso

Las principales variables del proceso de hidrotratamiento son la temperatura, la presión parcial del Hidrógeno y la velocidad espacial.

Los intervalos típicos de las variables de proceso de hidrotratamiento se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Variables de proceso de Hidrotratamiento

Variables de Proceso		
Temperatura	520-645 °F	270-340 °C
Presión	100-3,000 psig	690-20,700 kPag
Hidrógeno por unidad de alimentación		
Reciclado	2,000 scf/bbl	360 Nm ³ /m ³
Consumo	200-800 scf/bbl	36-142 Nm ³ /m ³
Espacio Velocidad (LHSV)	1.5-8.0	

Analizando las variables del proceso:

- Aumentar la temperatura y la presión parcial de Hidrógeno aumenta la eliminación de Azufre y Nitrógeno, y la composición de Hidrógeno.
- El incremento de la presión también aumenta la saturación de Hidrógeno y reduce la formación de coque.
- El aumento en la velocidad espacial reduce la conversión, el consumo de Hidrógeno y la formación de coque.



Aunque el aumento de la temperatura mejora la eliminación de Azufre y Nitrógeno, las temperaturas excesivas deben evitarse debido a la mayor formación de coque [2].

3.4. Catalizadores para Hidrotratamiento

Los catalizadores más activos consisten básicamente de fases sulfuradas de Molibdeno o Tungsteno promovidos con Níquel o Cobalto, usualmente soportados por γ -alúmina^b.

Para el proceso de hidrotratamiento se emplean catalizadores con un área superficial de 200-300 m²/g, los más comunes son catalizadores de Cobalto (Co), Níquel (Ni), Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W) soportados en alumina (Al₂O₃).

Los catalizadores de CoMo son los más empleados en los procesos de hidrodesulfuración de Diesel, ya que desarrollan la eliminación de Azufre mediante la absorción directa del S, de la molécula que lo contiene evitando la hidrogenación de otros componentes. El catalizador de NiMo se emplea cuando se requiere que la actividad sea más alta para la saturación, hidrogenando a compuestos aromáticos para la remoción de Nitrógeno y compuestos sulfurados.

Los componentes catalíticamente activos en CoMo y NiMo son el molibdeno mientras que los promotores es el níquel y cobalto los cuales ayudan a incrementar la actividad del metal activador.

La función del promotor es la de disminuir la fuerza de enlace del átomo de Azufre mediante una transferencia de carga (electrones) al átomo de molibdeno o tungsteno. Esta transferencia de carga facilita, en la atmósfera de Hidrógeno que prevalece a condiciones de reacción, que se formen más fácilmente las vacantes de Azufre, que son los sitios activos de hidrodesulfuración e hidrogenación. Es en esta vacante de Azufre donde la molécula a hidrodesulfurar se coordina mediante

^b γ -alumina: La alumina se utiliza ampliamente como soporte del catalizador, por lo general un sólido de alta área superficial, la gamma alumina (γ -alumina) es un tipo de alumina la cual tiene una alta pureza, una excelente dispersión y una alta superficie específica, con la resistencia a alta temperatura e inerte de alta actividad [12].

el átomo de Azufre y donde tiene lugar el rompimiento de los enlaces Carbono-Azufre para producir un hidrocarburo y ácido sulfhídrico como productos. Se lleva a cabo mediante la introducción de Hidrógeno proveniente de ácidos -SH adyacentes a la vacante de Azufre [6].

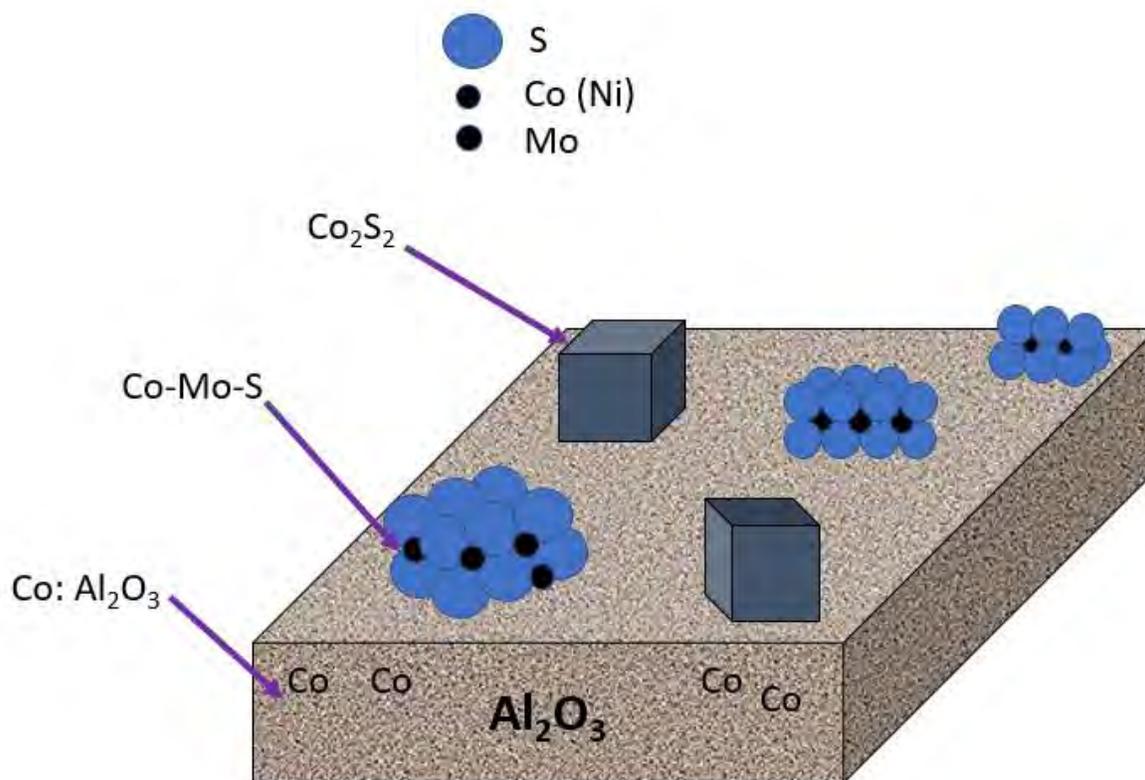


Ilustración 2. Modelo de un catalizador de hidrodesulfuración: Ref. Topsoe H. Et. Al., Appl.Cata., 25, 273 (1986); Catal. Rev. Sci. Eng., 26 395.

3.5. Diesel

Considerado como un combustible convencional, el Diesel es identificado como combustible reformulado, es decir, que se le han realizado modificaciones en su formulación con el fin de minimizar su impacto al ambiente.

En México, el consumidor principal del Diesel es el parque automotriz, que representa alrededor del 75% de la demanda y la diferencia, 25%, es empleado por otras actividades (agrícolas, industriales, etc.).

En nuestro país hasta antes de 1986, existían dos calidades de Diesel identificadas como 2-D y No. 1; sus características principales las diferenciaba su contenido de Azufre. Estos productos cumplían los requerimientos de los consumidores y su producción se lograba acorde con la tecnología e infraestructura disponible en la industria petrolera en esos años. Para coadyuvar a la reducción de las emisiones de bióxido de Azufre a nivel nacional, a partir de 1986 se inició el proceso de sustitución del *Diesel Nacional* (posteriormente llamado Diesel) por *Diesel Especial* (al que se le identificó como Diesel Desulfurado); proceso que se concluyó en los primeros meses de 1993, a partir del año siguiente para el parque automotriz sólo se comercializa en el país Diesel Desulfurado cuyo contenido máximo de Azufre es 0.5% y se mantiene la restricción de no incluir productos de desintegración al Diesel que se consume en el Valle de México, de acuerdo a las especificaciones indicadas en la tabla 3. [4]

Tabla 3. Especificaciones promedio de Diesel producido en México.

Azufre % P Max.	0.021
1. de Cetano. min.	53
Viscosidad Cinemática @40°C CST	3.0
Aromáticos % peso	22
DIESEL FUEL OILS, 1998, OCT.98, NIPER-207 PPS 98/5 WORLDWIDE 1998, WINTER DIESEL FUEL QUALITY SURVEY, PARAMINS 1-INVIerno	

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana, la **NOM-016-CRE-2016** “Especificaciones de la Calidad de los petrolíferos” la cual tiene como objeto establecer las



especificaciones de calidad que deben cumplir los petrolíferos en cada etapa de la cadena de producción y suministro, en territorio nacional, incluyendo su importación, se establecen los límites máximos permisibles del contenido de Azufre en el Diesel siendo estos los siguientes [5]:

Tabla 4. Contenido de Azufre en Diesel según la **NOM-016-CRE-2016**.

Propiedad	Unidad	Valor límite		
		Diesel automotriz		Diesel agrícola/marino
Azufre	mg/Kg (ppm)	ZMVM, ZMG, ZMM y ZFN	15 máximo	500 máximo
		Resto del país	500 máximo	
Índice de cetano	Adimensional	45 mínimo		45 mínimo

3.5.1. Azufre

El Azufre en el petróleo no se encuentra en forma suelta y ni siquiera formando parte de moléculas simples tales como el SO_2 y SH_2 ; se encuentra conformando moléculas complejas y pesadas que constituyen los asfaltenos y aromáticos que representan la fracción más problemática durante la extracción, transporte y refinación del petróleo.

Para el caso de Diesel, los compuestos de Azufre comúnmente encontrados son los siguientes (Song & Ma, 203):

*Benzotiofenos alquilados

*Dibenzotiofeno (DBT)

*Dibenzotiofenos alquilados

El contenido de Azufre en el petróleo puede variar del 0.05 al 8% peso, pero generalmente se encuentra entre el 1 y 4% p/p. Los avances en las técnicas de separación y análisis han facilitado el trabajo de caracterización de estos

compuestos en los que se encuentran sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos (DBT), benzonaftotiofenos (BNT) y dinaftotiofenos (DNT).

En el rango de destilados medios principalmente se encuentran derivados del BT y del DBT, aumentando su concentración en fracciones más pesadas como en el gasóleo de vacío (GOV) (Speight, 2000). La distribución de los alquil-BT, está principalmente concentrada en las fracciones de petróleo, que tienen punto de ebullición menor o iguales a 300°C, mientras que los alquil-DBT están presentes en las fracciones de petróleo, con puntos de ebullición mayores a los 300°C. Las fracciones entre los 300 – 340°C contienen una alta concentración de C1/C2-DBT junto con C5/C6-BT; es de hacer notar que la distribución de estos compuestos también depende del origen del petróleo (Stanislaus et al., 2010) [4].

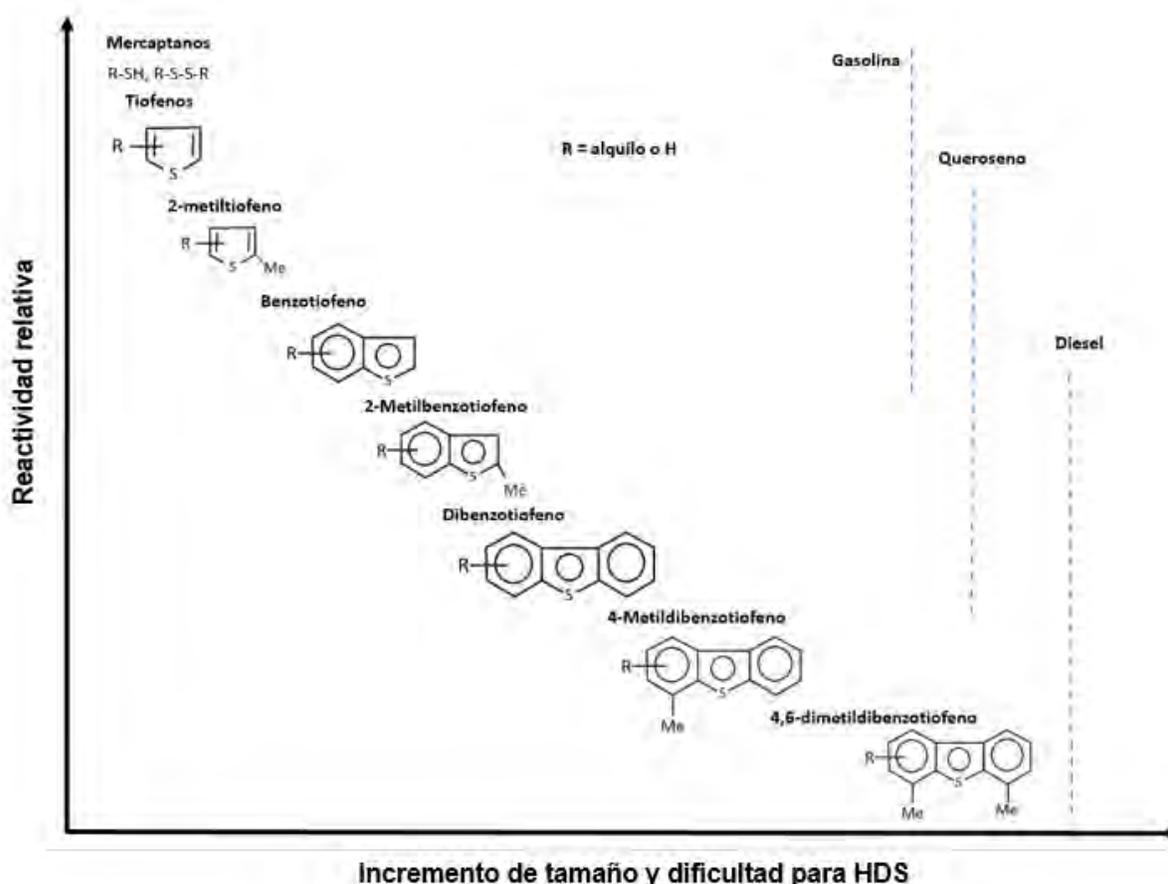


Ilustración 3. Incremento de la reactividad de compuestos sulfurados en función del tamaño y dificultad de eliminación (Song 2003).



3.5.2. Índice de Cetano

El índice de cetano mide la calidad de ignición de un diésel, es decir, indica su inflamabilidad. Se trata de una escala arbitraria, en la que se toman como referencia el cetano ($C_{16}H_{34}$) (índice de cetano, 100) y el metilnaftaleno ($C_{11}H_{10}$) (índice de cetano, 0).

El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible.

La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo, es decir, una combustión incorrecta en el motor es la habilidad para resistir la autoignición pero para el diesel la propiedad deseable es la autoignición debido a que los motores de diesel no cuentan con bujías, su funcionamiento consiste en comprimir el combustible hasta que la misma presión genere calor suficiente para provocar que este se encienda y arranque el auto.

En el caso del diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena ^[4].



4. Planta Hidrodesulfuradora de Diesel de la Refinería “General Lázaro Cárdenas del Río”

4.1. Función de la planta

La Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000” de la Refinería General Lázaro Cárdenas del Río, está diseñada para producir Diesel de ultrabajo Azufre 10 ppm máx. para entregarse como producto final, utilizando como carga, una mezcla constituida por las siguientes corrientes de destilados amargos:

- ✓ Diesel proveniente de la nueva Unidad Combinada “U-10000” (operando con 100% petróleo maya) y de la Unidad Primaria No. 5
- ✓ Aceite cíclico ligero (ACL), procedente de la nueva Unidad Catalítica “FCC No. 2”
- ✓ Gasóleo ligero de la Unidad de Coquización Retardada “U-31000”

4.1.1. Descripción del Proceso

La Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000”, está diseñada para procesar $0.062564 \text{ m}^3/\text{s}$ (34,000 BPSD) de una mezcla con las siguientes composiciones:

Tabla 5. Composición de la mezcla de entrada

Compuesto	% Vol.
Diesel	48.96
Aceite Cíclico Ligero (ACL)	3.12
Gasoleo Ligero	47.92

La Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel está conformada por las siguientes secciones:

- Sección de reacción
- Sección de Lavado de DEA
- Sección de Compresión y Recirculación de Gas
- Sección de Agotamiento
- Sección de Regeneración de Amina

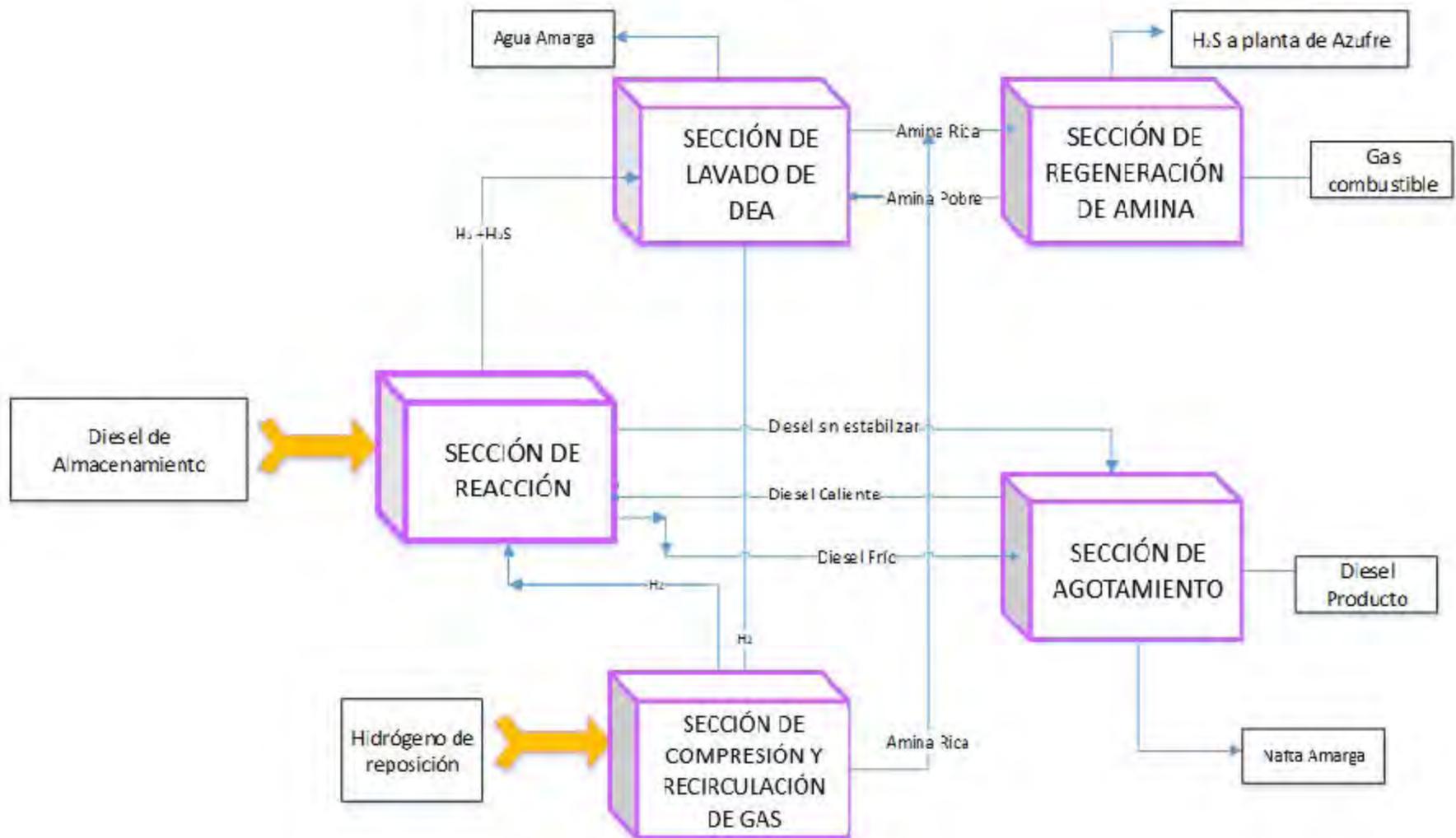


Ilustración 4. Diagrama de bloques de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel



4.1.2. Tipo de proceso

Se lleva a cabo una hidrogenación catalítica de los compuestos de Azufre, metales, Nitrógeno, insaturados y olefinas presentes en la carga con el objeto de obtener Diesel con un 0.001% en peso de Azufre y un contenido de 30% vol. de compuestos aromáticos.

4.2. Secciones de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel

4.2.1. Sección de reacción

La corriente de alimentación a la Unidad Hidrodesulfuradora formada por una mezcla de Diesel, Aceite Cíclico Ligero y Gasóleo Ligero, entra a una temperatura de 38 °C y a una presión de 4.2 Kg/cm²g, dicha corriente se calienta en un intercambiador Carga/Diesel Producto (E-24001), aumentando la temperatura a 113°C.

La corriente previamente calentada, se alimenta al Acumulador de Carga (D-24001) que opera a una presión de 1.9 Kg/cm²g y a una temperatura de 113°C es aquí donde se separa el agua amarga.

La corriente libre de agua es enviada con ayuda de la Bomba de Carga (P-24001) a una presión de 93.9 Kg/cm²g al primer intercambiador carga/Efluente (E-24002) del Reactor donde la temperatura de la corriente es elevada a 258 °C. La corriente de hidrocarburos se divide para mezclarse con Hidrógeno proveniente de la coraza del intercambiador de Hidrógeno/efluente del Reactor.

La primera corriente es alimentada al Calentador de carga (H-24001) con el objeto de ser calentada para alcanzar las condiciones de reacción, por otro lado, la segunda corriente pasa por el intercambiador Carga/Efluente (E-24005) del reactor, donde se busca que alcance la temperatura de reacción. Una vez que ambas corrientes han alcanzado las condiciones de reacción estas son mezcladas y alimentadas al Reactor Desmetalizador (R-24002) a una temperatura de 309 °C y una presión de 81.0 Kg/cm²g. En el Reactor (R-24002) se busca la hidrogenación de olefinas, la hidrodesnitrogenación, la remoción de sílice y otros metales, todo



esto con el objeto de evitar el envenenamiento y desactivación del catalizador de Hidrodesulfuración.

Posteriormente la corriente del efluente del Reactor Desmetalizador se mezcla con Hidrógeno y es alimentada al Reactor de Hidrodesulfuración (R-24001), dicho reactor está integrado por tres lechos fijos de catalizador en donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación catalítica de los compuestos de Azufre, Nitrógeno y aromáticos; en cada lecho es inyectada una corriente de Hidrógeno de apagado con el propósito de controlar la temperatura de la mezcla Hidrógeno/hidrocarburos a la salida de cada uno de los lechos.

El efluente del Reactor de Hidrodesulfuración es enfriado por un tren de intercambiadores, siendo los siguientes:

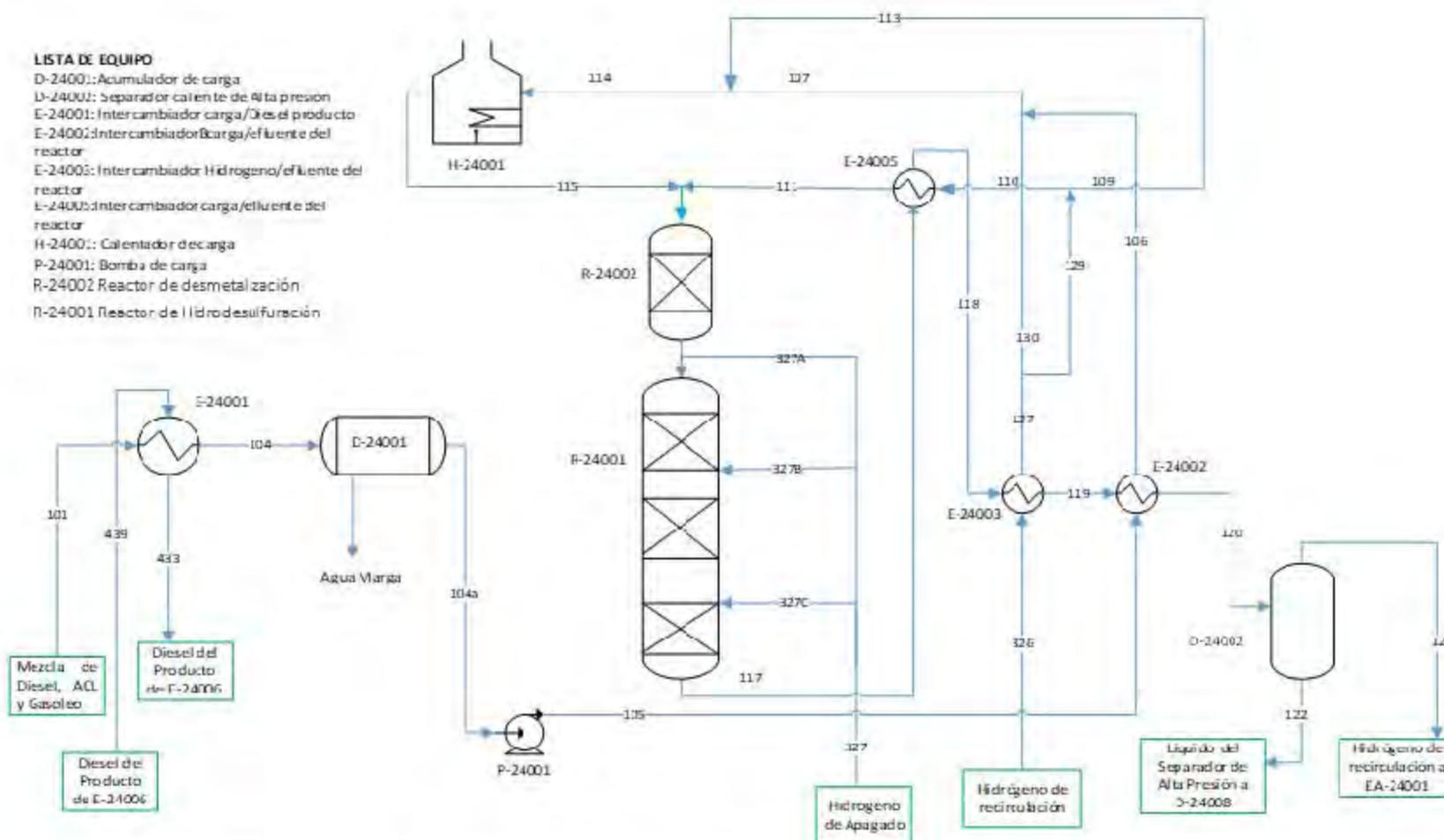
Tabla 6. Tren de intercambio de calor en la Sección de Reacción

Intercambiador	Carga	Corriente de intercambio	Temperaturas
Intercambiador (E-24005)	Carga/Efluente del Reactor	Hidrógeno/hidrocarburos	Se enfría a 334 °C
Intercambiador (E-24003)	Hidrógeno/Efluente del Reactor	Hidrógeno de reposición y de recirculación	Enfriando hasta 307°C
Intercambiador (E-24002)	Carga/Efluente del Reactor	Corriente proveniente de la Bomba P-24001	Enfría hasta 231°C

La corriente de salida del Primer intercambiador llega al Separador Caliente de Alta Presión (D-24002) a una presión de 72.9 Kg/cm²g, el líquido removido en el separador es enviado al primer Separador de Diesel (D-24008) de la Sección de Agotamiento y los vapores son enviados a la Sección de Lavado de DEA.

LISTA DE EQUIPO

- D-24001: Acumulador de carga
- D-24002: Separador caliente de Alta presión
- E-24001: Intercambiador carga/Diesel el producto
- E-24002: Intercambiador carga/efluente del reactor
- E-24003: Intercambiador Hidrogeno/efluente del reactor
- E-24004: Intercambiador carga/efluente del reactor
- H-24001: Calentador de carga
- P-24001: Bomba de carga
- R-24002 Reactor de desmetalización
- R-24001 Reactor de Hidrodesulfuración



<p>Diagrama de Flujo de Procesos Sección de Reacción</p>	<p>Elaborado por: Itzel Muñoz Herrera</p>
--	---

Ilustración 5. Sección de Reacción de la Unidad "U-24000"



4.2.2. Sección de Lavado de DEA

A la corriente de Hidrógeno, proveniente de la Sección de Reacción a 231°C y 72.9 Kg/cm²g, se le introduce agua de lavado, junto con inhibidor de corrosión, y es enviada al Enfriador de Hidrógeno de Recirculación (EA-24001) en donde condensa parcialmente para separarse en tres fases en el Separador Frío de Alta Presión (D-24003), el cual opera a una presión de 72.2 Kg/cm²g y una temperatura de 54°C.

La separación de las tres fases es distribuida de la siguiente manera, la fase liviana (hidrocarburos) se envía al Segundo Separador de Diesel (D-24009) ubicado en la Sección de Agotamiento de la Unidad Hidrodesulfuradora. La fase acuosa (agua amarga) es enviada al Tanque Acumulador de Agua Amarga (D-24015), donde después mediante la Bomba de Agua Amarga (P-24007) es mandada al Enfriador de Agua Amarga (E-24014) con el fin de alcanzar condiciones requeridas en el Límite de Batería, es decir, condiciones de temperatura y presión de 38°C y 4.0 Kg/cm²g. Finalmente los vapores se alimentan a la Torre Lavadora (T-24001).

El gas amargo es sometido a un proceso de absorción en la Torre Lavadora (T-24001) con una solución de Dietanolamina (DEA) pobre, todo esto con el objetivo de eliminar el Ácido Sulfhídrico producido durante la reacción de hidrodesulfuración de la Sección de Reacción.

La Torre consta de 12 Platos, donde el gas es alimentado por la parte inferior de la torre y se pone en contacto con la disolución de DEA, la cual es alimentada por la parte superior de la misma. Durante el proceso la amina pobre absorbe al 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 es enviada al Asentador de Amina (D-24072) de la Sección de Regeneración de Amina, para su posterior tratamiento. Por otro lado, el gas dulce que es básicamente Hidrógeno el cual es transferido a la Sección de Compresión y Recirculación alimentado al Tanque K.O. (tanque de Succión del compresor de recirculación (D-24007)), donde se eliminarán las trazas de dietanolamina que pudiese haber arrastrado durante el proceso de absorción.

LISTA DE EQUIPO

- D-24003: Tanque separador Frio de Alta presión
- D-24015: Tanque acumulador de Agua Marga
- EA-24001: Enfriador de Hidrógeno de Recirculación
- E-24014: Enfriador de Agua Marga
- P-24003: Bomba de Amina Pobre de Alta presión
- P-24007: Bomba de Agua Marga
- T-24001: Torre lavadora

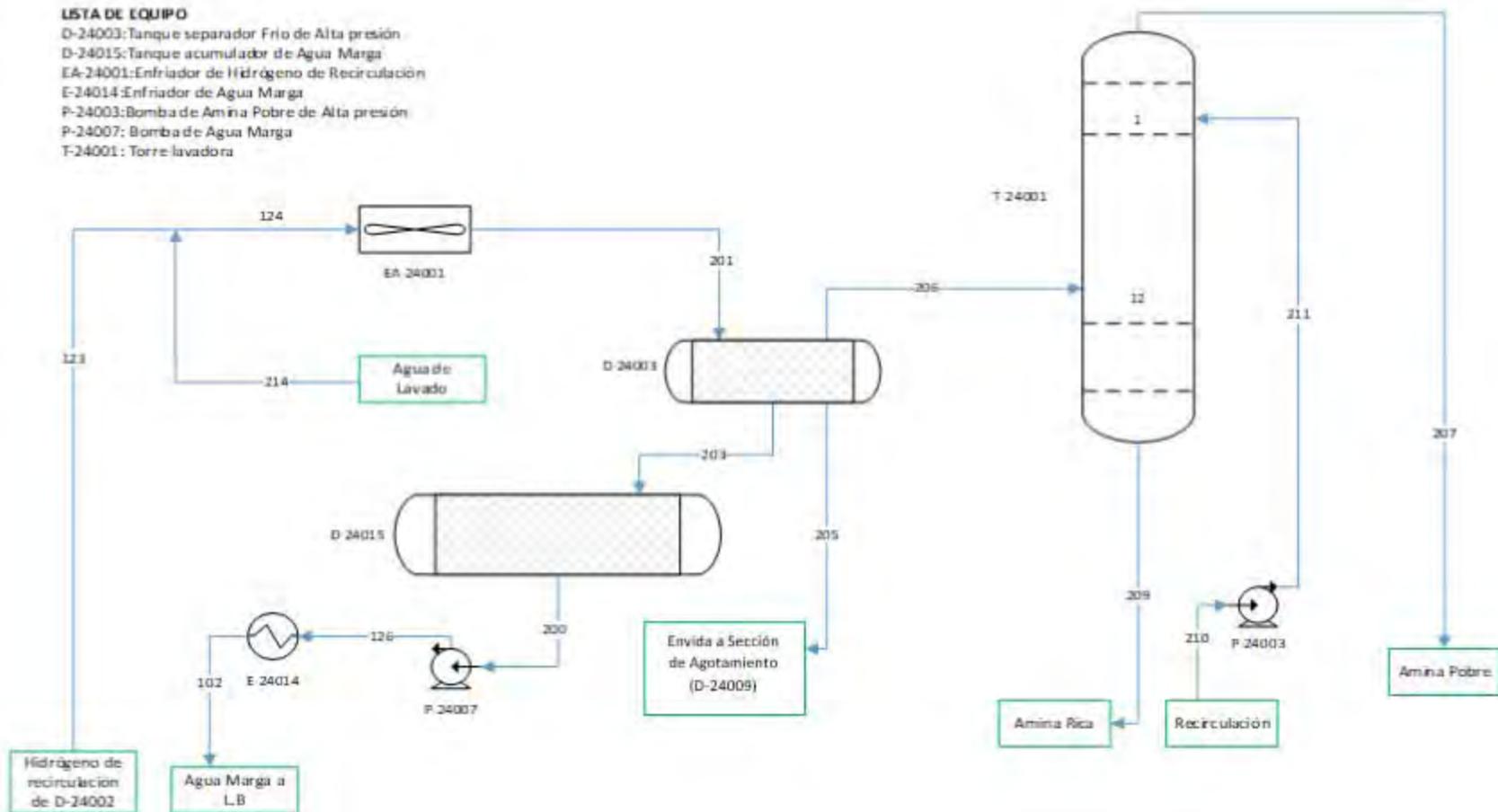


Diagrama de Flujo de Procesos Lavado con DEA	Elaborado por: Itzel Muñoz Herrera
---	--

Ilustración 6. Sección de Lavado de DEA de la Unidad "U-24000"



4.2.3. Sección de compresión y recirculación del Gas

La alimentación a esta sección está constituida de la siguiente manera:

Tabla 7. Alimentación de la Sección de Compresión y Recirculación del Gas

Compuesto	Presión	Temperatura
Hidrógeno de importación	36.0 kg/cm ² g	38°C
Hidrógeno de la Unidad Hidrodesulfuradora de Gasóleos "U-11000"	8.0 kg/cm ² g	38°C
Alimentación de respaldo de Hidrógeno de la planta "U-20000"	35 kg/cm ² g	38°C
Purga de la Unidad "U-11000"		

El Hidrógeno de la Unidad Hidrodesulfuradora de Gasóleos "U-11000", es alimentado al Tanque D-24016 donde se elimina los posibles líquidos que pudiera tener la corriente.

La corriente de Hidrógeno es comprimida a 19.4 kg/cm²g en el Compresor de Gasóleos C-24005 para después ser enfriado a 38°C en el Enfriador de Gas (E-24020), este Hidrógeno es mezclado con Hidrógeno de baja pureza de recirculación y el Hidrógeno de importación. La mezcla se envía a la Planta Purificadora de Hidrógeno (PSA), la cual purifica el Hidrógeno que se requiere reponer a la Sección de Reacción para las reacciones que se llevan a cabo.

De la PSA se obtienen dos corrientes, la corriente de producto la cual es Hidrógeno de alta pureza y es enviada como Hidrógeno de reposición, mientras que la segunda corriente en este caso de subproducto es enviada como gas combustible a la red de la refinería.

La corriente de Hidrógeno de alta pureza entra al Tanque de Succión del Compresor de H₂ de Reposición (D-24014) y posteriormente al Compresor de Hidrógeno de Reposición (C-24001) donde pasa por tres etapas con enfriadores y separadores, siendo estas las siguientes:



Etapa 1: Enfriador de Primer etapa del Compresor de Hidrógeno de Reposición (EA-24002) y el Tanque Separador (D-24005).

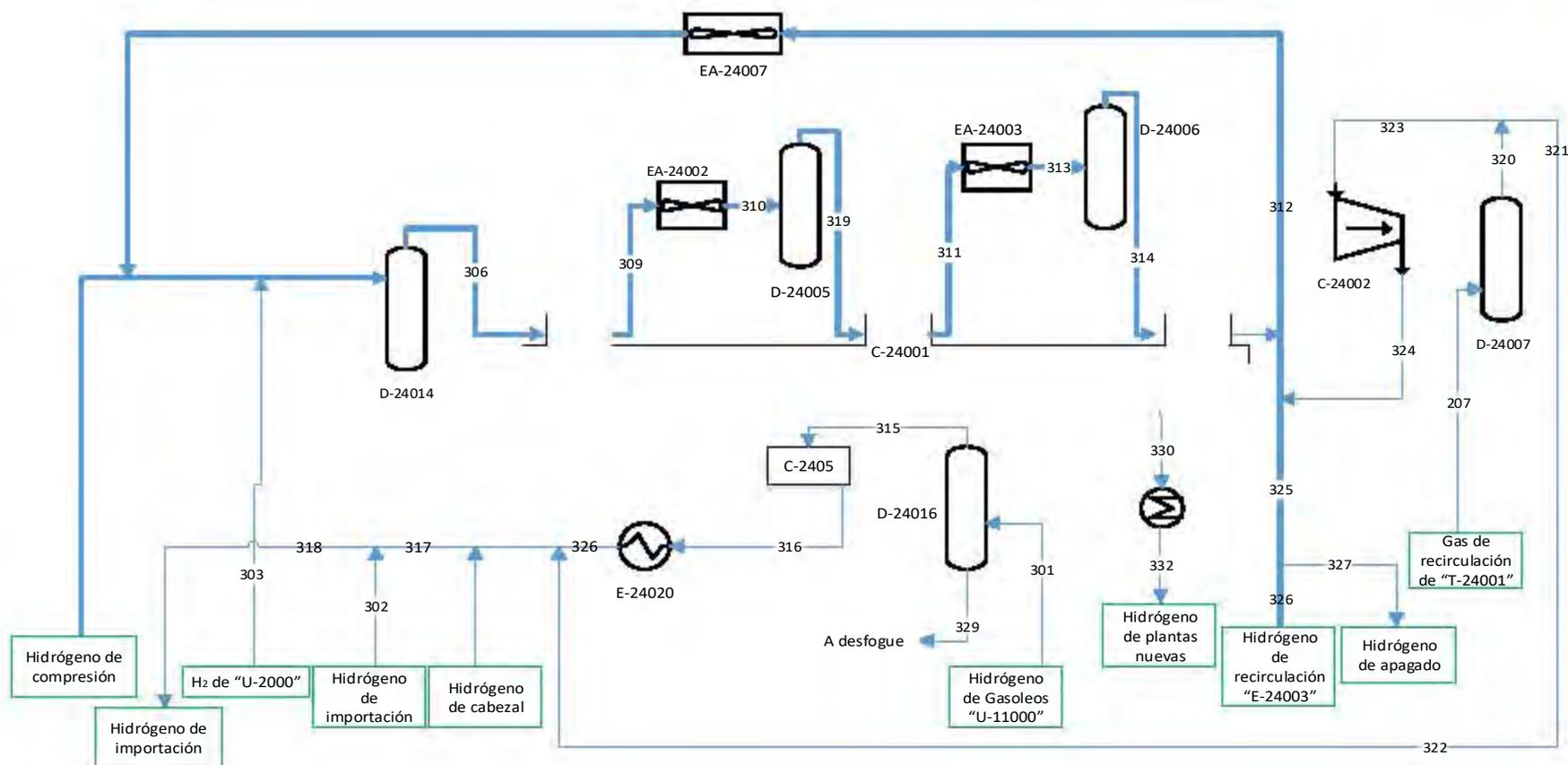
Etapa 2: Enfriador de Segunda Etapa (EA-24003) y el Tanque Separador (D-24006).

Etapa 3: Este compresor se mantiene como relevo a operación de condiciones normales.

De la última etapa del compresor de reposición se obtiene una corriente gaseosa que se encuentra a $95.1 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ y $137 \text{ }^\circ\text{C}$, dicha corriente se recircula al Tanque de Succión del Compresor de H_2 de Recirculación (D-24014) previamente pasada por el Enfriador de Recirculación (EA-24007), con el fin de controlar el flujo de succión del Compresor de Hidrógeno (C-24001). Por otro lado, la corriente restante se mezcla con la descarga del Compresor (C-24002), la mezcla resultante es dividida en dos corrientes, dichas corrientes son enviadas a la Sección de Reacción. Una de las corrientes es enviada al reactor (R-24001) y la segunda al intercambiador Hidrógeno/Efluentes del Reactor (E-24003), ambas corrientes a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ y $95.1 \text{ Kg/cm}^2\text{g}$.

En esta sección se reciben la corriente de Hidrógeno de recirculación procedente de la Torre Lavadora (T-24001) de la Sección de Lavado de DEA ($57 \text{ }^\circ\text{C}$ y $71.0 \text{ Kg/cm}^2\text{g}$), la cual es enviada al Tanque de recirculación (D-24007). Una parte del vapor efluente se envía al Compresor de H_2 con el fin de alcanzar la presión necesaria para su recirculación ($95.1 \text{ Kg/cm}^2\text{g}$) y la otra parte se extrae como purga y es enviada a la planta Purificadora de Hidrógeno (PSA).

En la PSA, el gas obtenido es de baja pureza y es alimentado al Compresor de Gas de Colas (C-24003) a una temperatura de 40°C y una presión de $0.7 \text{ Kg/cm}^2\text{g}$, posteriormente se enfría en el Enfriador de Gas de Colas (E-24010). La corriente fría se alimenta al Tanque Separador de Arrastre de Gas de Colas (D-24012) con el fin de remover cualquier líquido formado en el enfriamiento, enviándose el gas a $6 \text{ Kg/cm}^2\text{g}$ y $38 \text{ }^\circ\text{C}$ a la red de gas combustible.



EA-24002: Enfriador 1er etapa de compresión
 EA-24003: Enfriador 2da etapa de compresión
 EA-24007: Enfriador de recirculación de H₂ de reposición
 D-24005: Tanque separador de 1er etapa del compresor

D-24006: Tanque separador de 2da etapa de compresión
 D-24007: Tanque de succión del compresor de recirculación
 D-24014: Tanque de succión del compresor de H₂ de reposición
 D-24016: Tanque de succión del compresor C-24005
 C-24001: Compresor de H₂ de reposición

C-24002: Compresor de H₂ de recirculación
 C-24005: Compresor de H₂ de gasoleos
 E-24020: Enfriador de gas de HDSG
 E-24024: Enfriador de H₂

<p>Diagrama de Flujo de Procesos</p> <p>Sección de Compresión y Recirculación de Gas 1 de 2</p>	<p>Elaborado por:</p> <p>Itzel Muñoz Herrera</p>
---	--

Ilustración 7. Sección de compresión y recuperación de gas de la Unidad "U-2400"

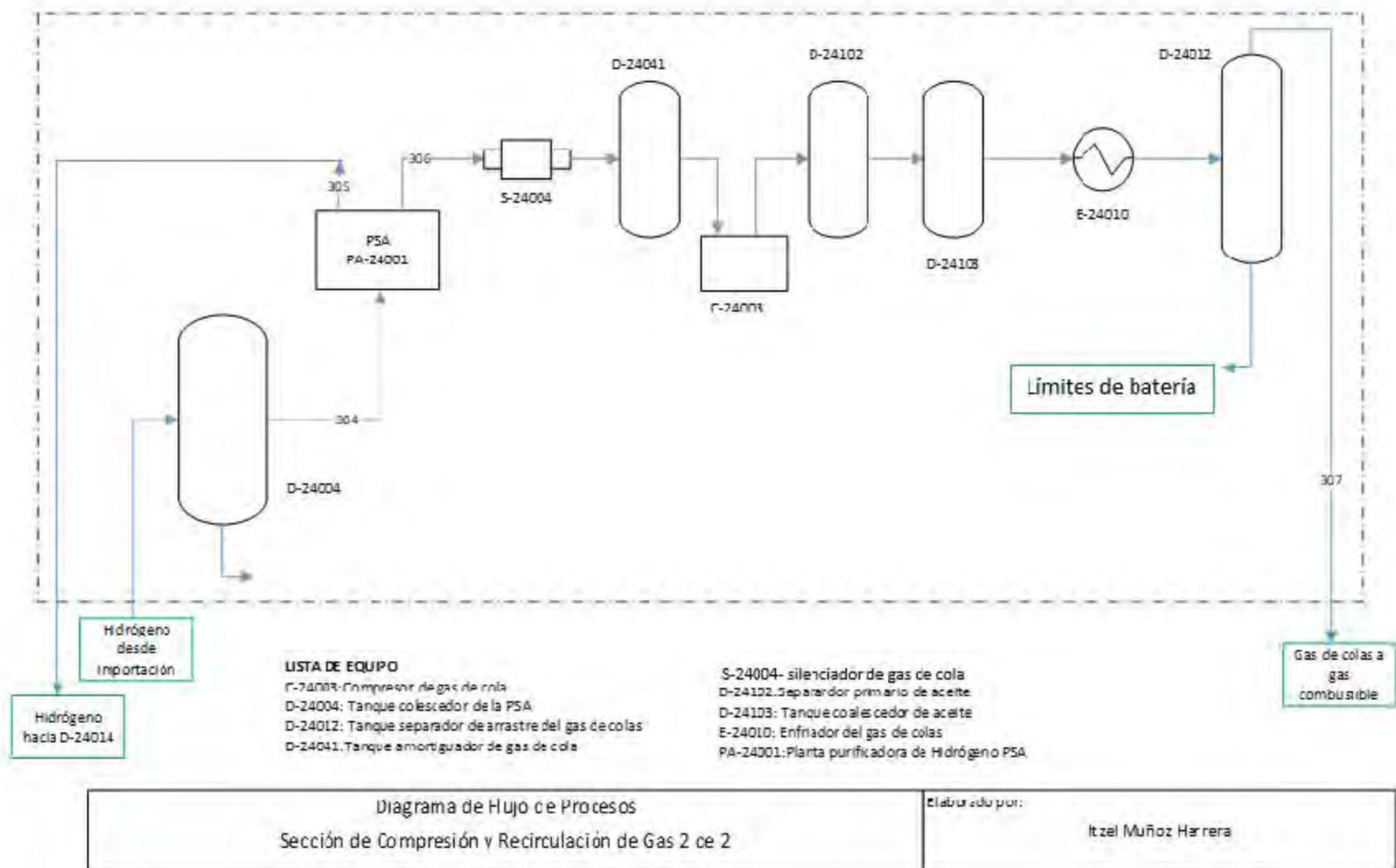


Ilustración 8. Sección de compresión y recuperación de gas 2 de la Unidad "U-24000"



4.2.4. Sección de Agotamiento

El propósito de esta sección es la separación de hidrocarburos livianos del diesel 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, donde el líquido-vapor resultante se separa en el Primer Separador de Diesel (D-24008), el cual opera a 11.1 Kg/cm²g y 234 °C. El líquido se envía al Intercambiador Alimentación/Fondos de Estabilizadora (E-24006), saliendo a una temperatura de 293 °C y después es alimentado a la Torre Estabilizadora. Por otro lado, al vapor se le adiciona un inhibidor de corrosión, para ser condensado parcialmente al pasar por el Enfriador Final de Gases (EA-24006), posteriormente es enviado al segundo Separador de Diesel (D-24009) el cual opera a 55 °C y 10.4 Kg/cm²g, de donde, el líquido se envía como alimentación a la Torre Estabilizadora en el plato No.6. Los gases amargos separados se mezclan con la corriente de descarga del Compresor del Gas Amargo (C-24004) bajo condiciones de presión.

La Torre Estabilizadora opera de acuerdo a las condiciones indicadas en la tabla 8:

Tabla 8. Condiciones de operación de la Torre Estabilizadora

Torre Estabilizadora (T-24002)	Temperatura	Presión
Domo	202 °C	3.1 Kg/cm ² g
Fondo	325 °C	3.5 Kg/cm ² g

Los vapores en el domo de la Torre son enviados al Condensador de la Torre Estabilizadora (EA-24005), previamente debe inyectárseles un inhibidor de corrosión. La mezcla resultante se recibe en el Acumulador de Reflujo de la Torre Estabilizadora (D-24010), donde se lleva a cabo la separación de tres fases en las siguientes condiciones de presión y temperatura 2.7 Kg/cm²g y 54 °C.



Las fases en el Acumulador de Reflujo son las siguientes:

- Hidrocarburos líquidos, parte de ellos se envían como reflujo a la torre con ayuda de la Bomba de Reflujo de la Torre Estabilizadora (P-24004) y el resto se envían como nafta amarga previamente enfriada en el Enfriador de Naftas (E-24012) para alcanzar las condiciones al Límite de Batería (7.0 Kg/cm²g y 38 °C).
- El agua amarga es enviada al Tanque de Agua Amarga (D-24015) de la Sección de Lavado de DEA.
- Finalmente, Los vapores pasan por el Tanque de Succión del compresor del Gas Amargo con el propósito de eliminar el agua y/o hidrocarburos líquidos que pudieran arrastrar y estos son enviados al compresor de Gas Amargo (C-24004).

Los vapores de la descarga del Compresor de Gas Amargo se unen con los vapores provenientes del Separador de Diesel (D-24009) a 8.5 Kg/cm²g y 92 °C, dicha corriente se enfría a 38°C en el Enfriador de Descarga del Compresor del Gas Amargo (E-24011) y es enviada al Tanque Separador a la Descarga del Compresor de Gas Amargo (D-24013) donde los líquidos se separan y envían al sistema de desfogue ácido, mientras que los vapores amargos se envían a la Torre Endulzadora de Gases (T-24071) de la Sección de Regeneración de Amina, todo esto a condiciones de 7.8 Kg/cm²g de presión.

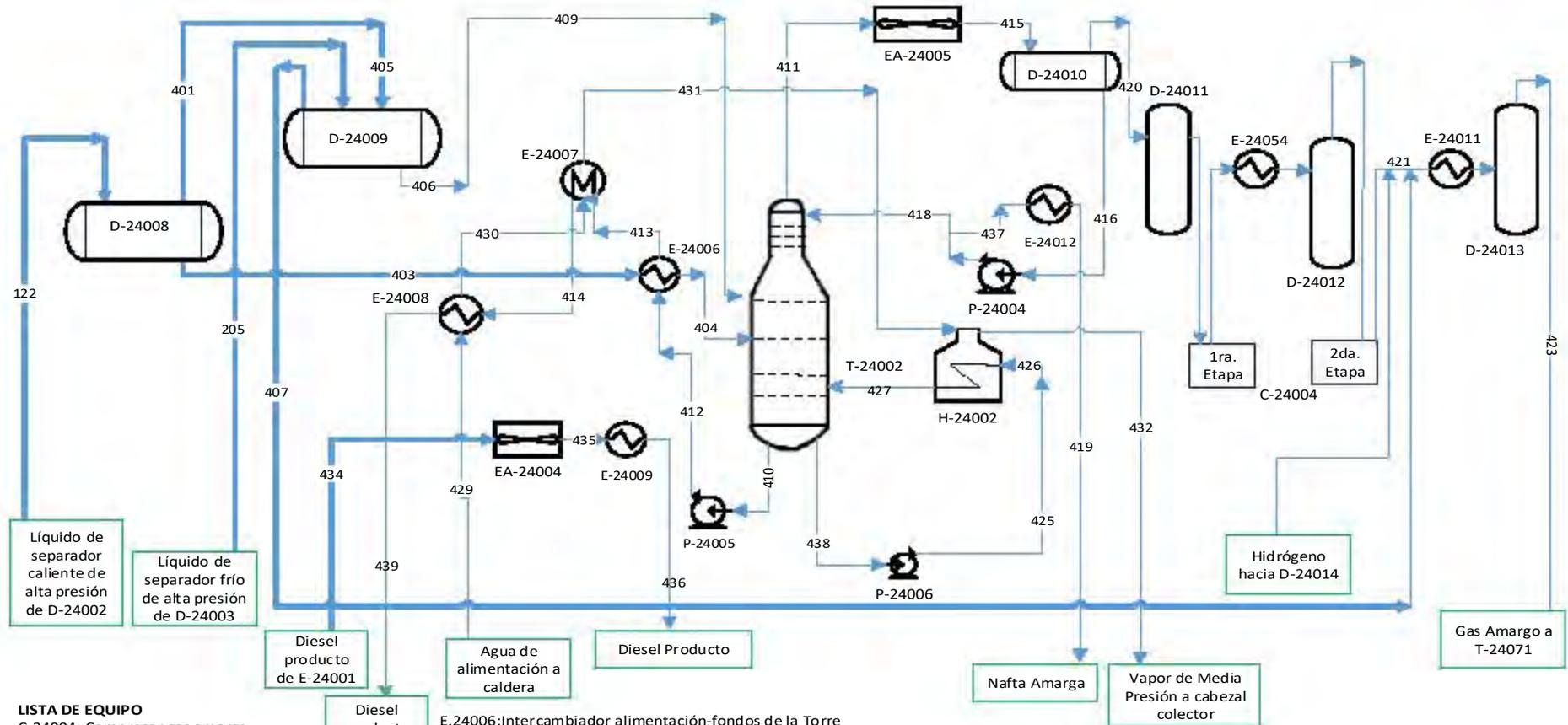
Del fondo de la Torre Estabilizadora salen dos corrientes de diesel desulfurado, una es enviada con ayuda de la Bomba de Recirculación (P-24006) al Horno a una presión de 8.0 Kg/cm²g y 343°C al Rehervidor de la Torre Estabilizadora (H-24002), con el fin de obtener la vaporización necesaria (33% molar) para regresar a la torre y suministrar los requerimientos térmicos. Por otro lado, la segunda corriente de Diesel Producto es enviada a un tren de intercambio de calor para su enfriamiento y envió a Límite de batería.

El Diesel producto pasa por los siguientes equipos para su enfriamiento:

- A través del E-24006 donde se enfría a 290°C.



- A través del Generador de vapor (E-24007), enfriándose a 247°C, después intercambia calor con el agua para caldera en el Precalentador de Alimentación de Generador de Vapor (E-24008), enfriándose hasta 236°C.
- Se envía a E-24001 de la Sección de Reacción, donde precalienta la corriente de carga y se enfría a 174°C.
- Pasa por los enfriadores de Diesel Producto (EA-24004 y EA-24009), donde alcanza la temperatura de 38°C y 7.0 Kg/cm²g.



LISTA DE EQUIPO

- C-24004: Compresor gas amargo
- D-24008: Primer separador de Diesel
- D-24009: Segundo separador de Diesel
- D-24010: Acumulador de reflujo
- D-24011: Tanque de succión del compresor
- D-24013: Tanque separador

- E-24006: Inter cambiador alimentación-fondos de la Torre
- E-24007: Generador de vapor
- E-24008: Precalentador de alimentación
- E-24009: Enfriador del Diesel Producto
- E-24011: Enfriador de descarga del compresor
- E-24012: Enfriador de Naftas
- E-24054: Enfriador de 1er etapa de compresión

- EA-24004: Enfriador de Diesel Producto
- EA-24005: Condesador de torre
- EA-24006: Enfriador final de gases
- H-24002: Rehervidor de la torre estabilizadora
- P-24004: Bomba de reflujo de la torre

- P-24005: Bomba de Diesel
- P-24006: Bomba de recirculación al horno
- T-24002: Torre estabilizadora

Diagrama de Flujo de Procesos
Sección de agotamiento

Elaborado por:

Itzel Muñoz Herrera

Ilustración 9. Sección de agotamiento de la Unidad "U-2400"



4.2.5. Sección de Regeneración de Amina

La función de esta sección es eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el gas amargo proveniente de la Sección de Agotamiento mediante un proceso de absorción^c con una solución de DEA (dietanolamina) al 20 % en peso además de que tiene como objetivo el regenerar la amina rica en H₂S que sale de la Torre Lavadora (T-24001) de la Sección de Lavado de DEA.

El flujo total de amina rica que es tratado está constituido por las siguientes corrientes:

Tabla 9. Flujos de amina rica en la Sección de Regeneración de Amina

Sección	Equipos
Lavado de DEA	Torre Lavadora (T-24001)
Compresión y Recirculación	Torre endulzadora de Gases (T-24071)
	Tanque de succión del Compresor de Recirculación (D-24007)
	Separador del Gas Dulce (D-24072)

Una vez mezcladas las corrientes llegan al Asentador de Amina Rica (D-24072) el cual opera a 0.5 Kg/cm²g y 66°C, dicho Asentador está dividido en tres secciones por mamparas, donde se separan los vapores con alto contenido de hidrocarburos livianos y ácido Sulfhídrico, enviándolos al sistema de desfogue. En el segundo compartimiento del Asentador, se separan los hidrocarburos líquidos y finalmente la Amina Rica que se encuentra en el tercer compartimiento y es bombeada a 6.2 kg/cm²g con la Bomba de Amina Rica (P-24071) hacia el Intercambiador de Amina Pobre/Rica (E-24072) donde es calentada a 95°C, posteriormente se le adiciona inhibidor de corrosión y es enviada al plato No. 3 de la Torre Regeneradora.

La Torre Regeneradora de Amina (T-24072), opera en el domo a 1.1 kg/cm²g y 118°C mientras que en el fondo opera a 1.3 kg/cm²g y 124 °C.

^c **Absorción:** es una operación unitaria en donde los componentes solubles (absorbatos) de una mezcla se disuelven en un líquido (absorbente), las moléculas del gas penetran en el seno de absorbente.



La separación del ácido sulfhídrico es propiciada cuando el líquido de la alimentación a la columna entra en contacto con los vapores calientes que han sido generados en el Rehervidor de la Regeneradora de Amina (E-24073).

Los vapores del domo de la torre pasan por el primer Condensador de Regeneradora de Amina (EA-24072), posteriormente son condensados parcialmente en el Segundo Condensador de la Regeneradora de Amina (E-24074), y llegan al Acumulador de Reflujo de la Regeneradora de Amina (D-24074), todo esto con el propósito de separar las fases a 38°C y $0.9\text{ kg/cm}^2\text{g}$.

El ácido sulfhídrico es enviado a la Unidad Recuperadora de Azufre a 38°C y $0.8\text{ kg/cm}^2\text{g}$, mientras que el líquido se regresa al domo de la Torre T-24072, finalmente los hidrocarburos que hayan sido arrastrados se acumulan en el segundo compartimiento del tanque, y se envían a hidrocarburos recuperados en Límite de batería.

El producto de fondos de la Torre T-24072 salen a 124°C y son enfriados a 94°C en el intercambiador E-24072.

Es importante destacar que la Inyección de amina se realiza solo en caso de ser necesario.

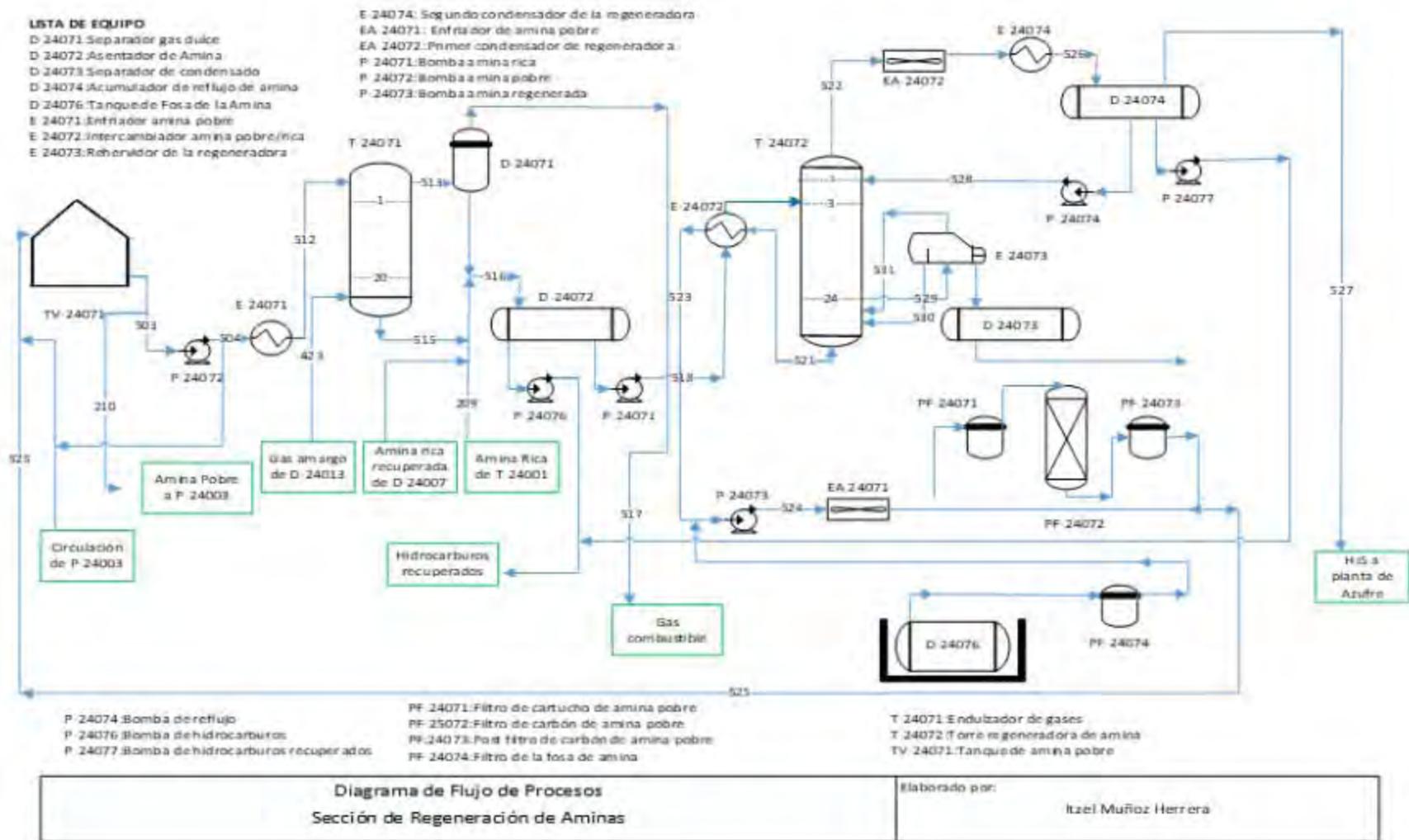


Ilustración 10. Sección de regeneración de aminas de la Unidad "U-24000"

5. Simulador de Procesos

Para llevar a cabo la simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora, se empleó el simulador de procesos Aspen Plus V8.8.

Aspen Plus cuenta con el ambiente de propiedades físicas y termodinámicas, el ambiente de simulación, de análisis de seguridad, y de análisis energético, siendo solo el ambiente de simulación y el de propiedades las que se emplearon para las secciones correspondientes de la unidad “U-24000”.

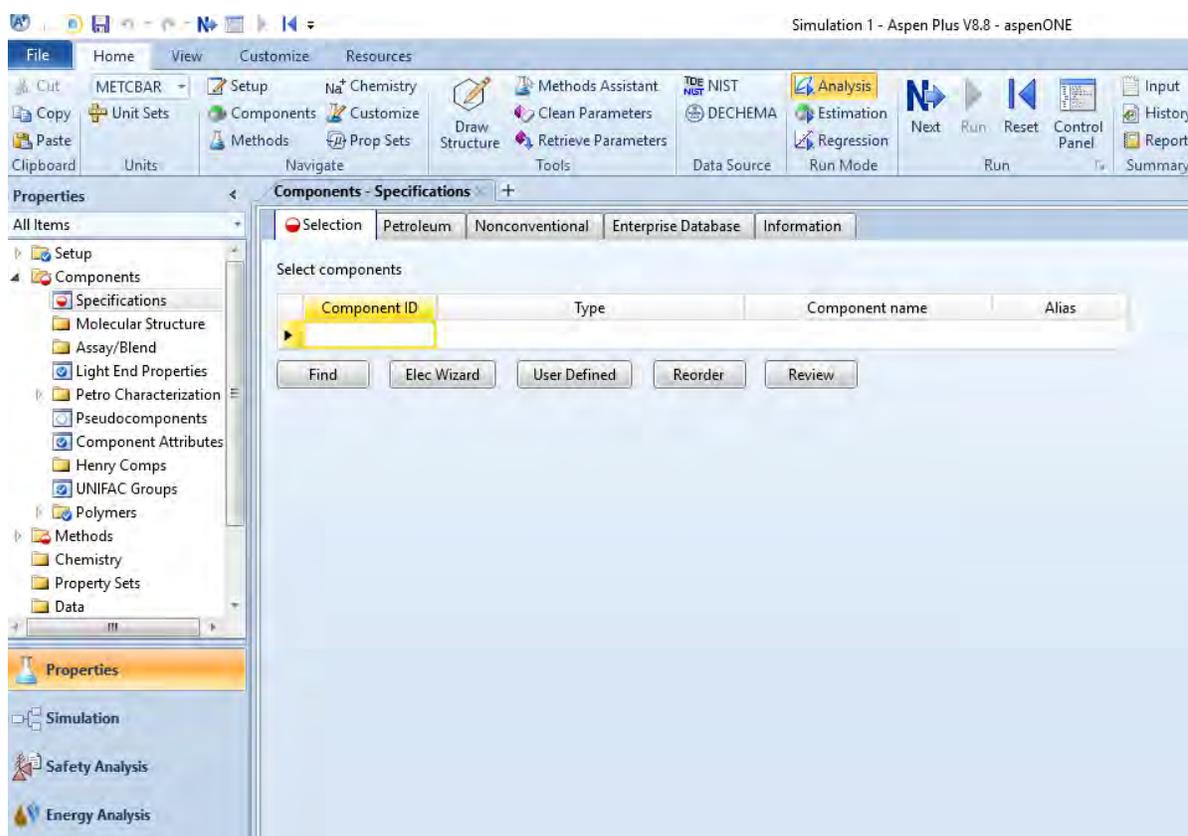


Ilustración 11. Ambiente de propiedades en el simulador Aspen Plus V8.8

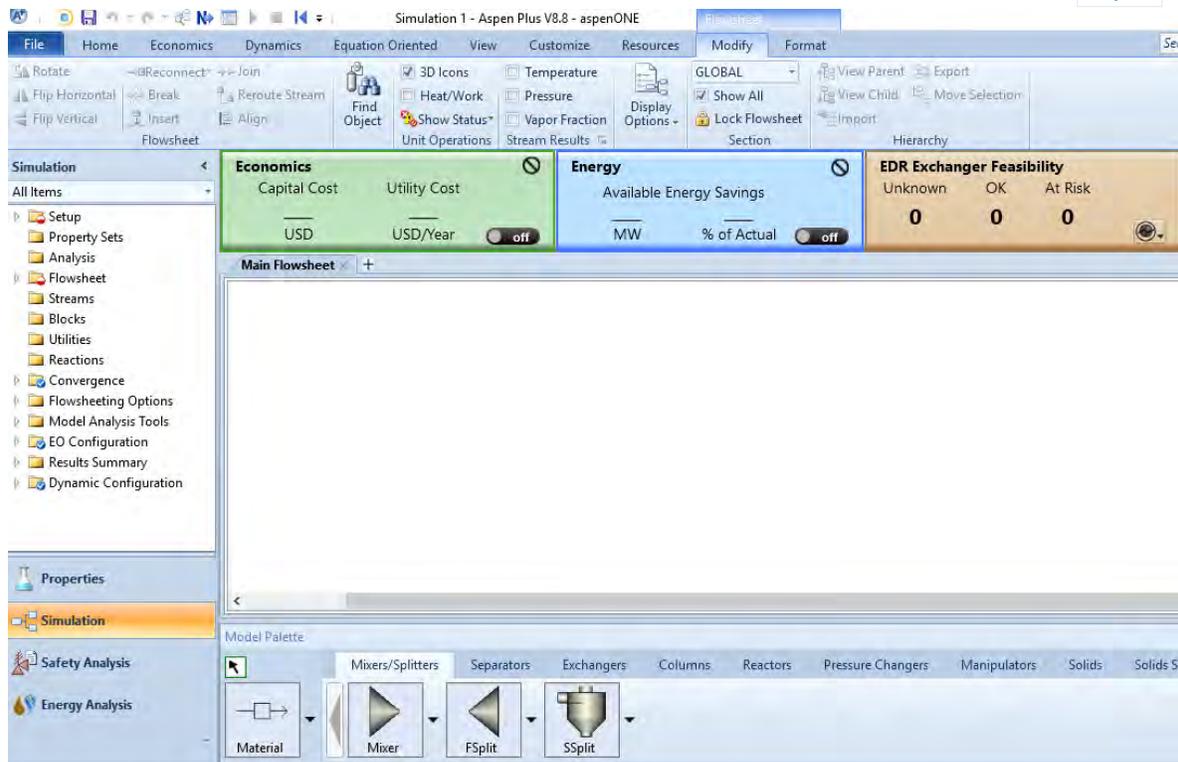


Ilustración 12. Ambiente de Simulación en Aspen Plus V8.8

5.1. Elección de modelo termodinámico de acuerdo a las propiedades deseadas.

El modelo termodinámico para una simulación es de suma importancia ya que de ello depende que los resultados obtenidos y la convergencia de estos con el fin de que sean más exactos.

Los cuatro factores que deben considerarse para elegir un modelo termodinámico son los siguientes [8]:

- 1) La naturaleza de las propiedades de interés.
- 2) La composición de la mezcla
- 3) El rango de presión y temperatura
- 4) La disponibilidad de los parámetros.

Para la elección del modelo se realizaron árboles de decisión (Ilustración 15,16,17) que emplean los factores previamente mencionados, y permiten obtener el modelo a emplear para la simulación.

Para la simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000”, de acuerdo con la composición de la mezcla y a sus propiedades se emplearon los siguientes modelos termodinámicos.

Para la Sección de Reacción, la Sección de compresión y Recirculación del Gas, así como para la Sección de agotamiento se empleó Peng-Robinson el cual está en el simulador como PENG-ROB (ilustración 13), dicho modelo funciona bien para mezclas de hidrocarburos que tengan Hidrógeno y H₂S.

Por otro lado, dado que en la Sección de Lavado de DEA y en la Sección de Regeneración de Amina, está presente la Dietanolamina (DEA), se empleó el modelo de AMINES (ilustración 14), el cual se utiliza en procesos de absorción de gas ácido.

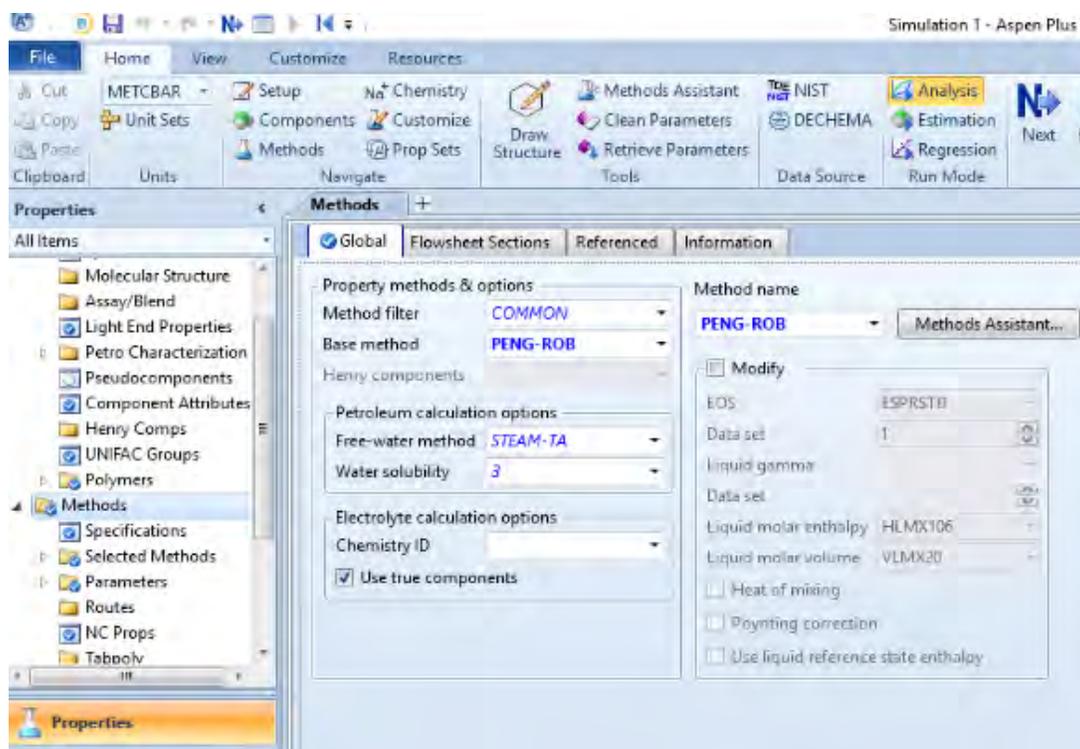


Ilustración 13. Modelo de Peng- Robinson en Aspen Plus V8.8

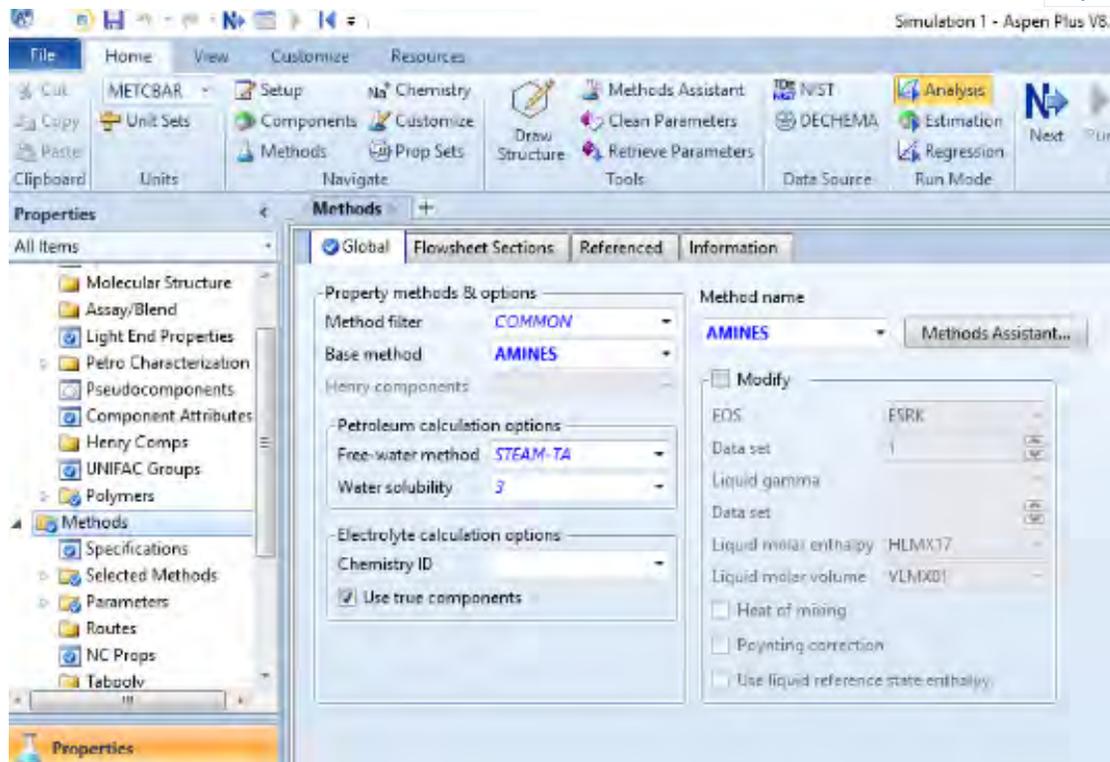


Ilustración 14. Modelo de AMINES en Aspen Plus V8.8

Los pasos para elegir el modelo termodinámico para llevar a cabo la simulación del proceso de hidrodesulfuración se muestran en la ilustración 15 (flechas amarillas), en este árbol se toma en cuenta la polaridad de los componentes de la corriente de entrada; dado que la corriente de entrada está compuesta de hidrocarburos todos ellos son NO polares y a su vez reales, por lo que se llega a los modelos termodinámicos que se emplean para simular el proceso de hidrodesulfuración.

Por otro lado, para el método de Amines se eligió debido a la presencia de Dietanolamina (DEA).

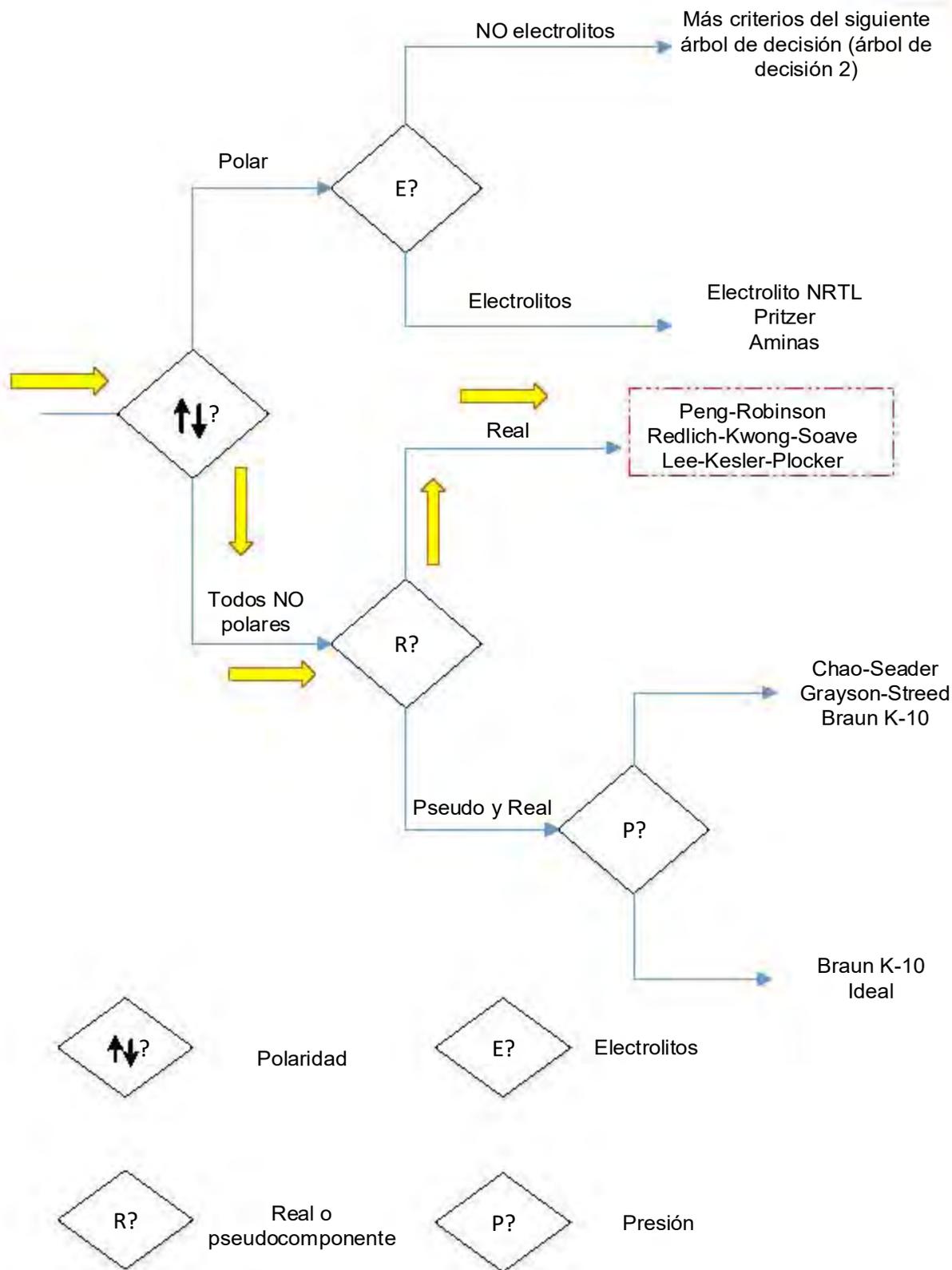
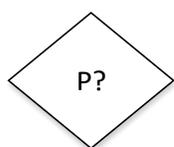
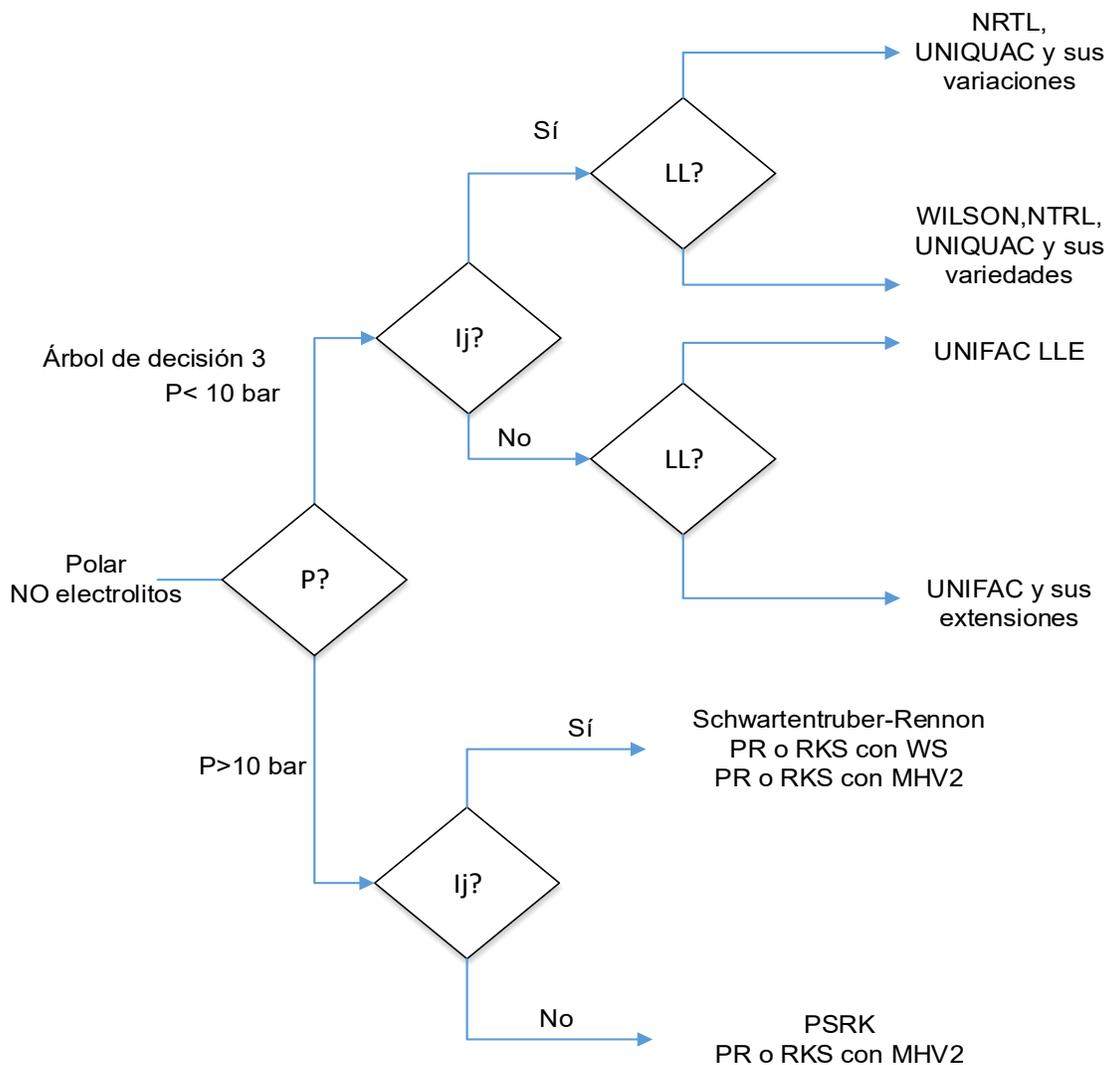


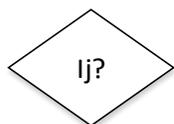
Ilustración 15. Árbol de decisión modelo termodinámico



Polaridad



Líquido/Líquido



Real o
pseudocomponente

Ilustración 16. Árbol de decisión 2 modelo termodinámico

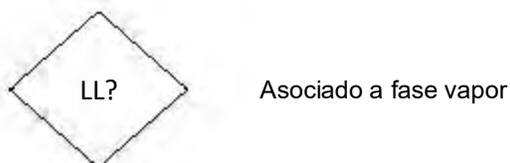
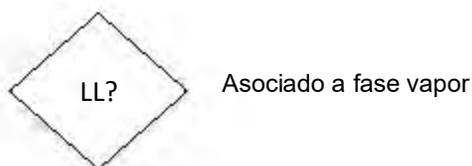
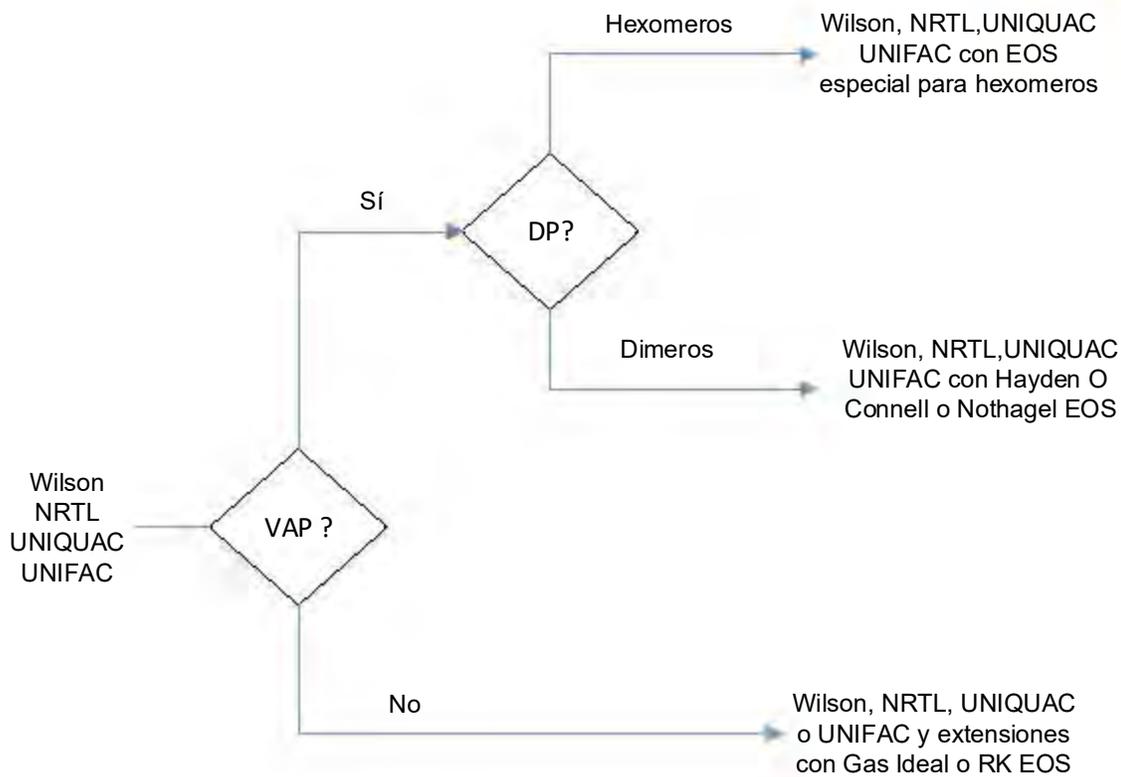


Ilustración 17. Árbol de decisión 3 modelo termodinámico



6. Resultados de la Simulación

La capacidad de Operación nominal de la Unidad Hidrodesulfura de Diesel es de 34,000 BPD de carga, la planta tendrá un sobre diseño de 10 %, es decir, 37,400 BPD.

6.1. Sección de Reacción

6.1.1. Corriente de Alimentación

La Alimentación de la Sección de Reacción de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel "U-24000", tiene las siguientes características descritas en la tabla 10:

Tabla 10. Características de la corriente de alimentación

Propiedad		Diesel		Aceite Cíclico Ligero	Gasóleo Ligero
<i>Procedencia</i>		<i>Almacenamiento de Primaria No.5</i>	<i>Combinada "U-10000"</i>	<i>FCC No. 2</i>	<i>Unidad de Coquización Retardada</i>
Flujo	m ³ /s	0.005228	0.025401	0.001951	0.029995
	BSPD	2.841	13.804	1.060	16.295
°API		34.6	29.8	13.9	32.7
Azufre % peso		1.10	2.03	2.00	2.2
Nitrógeno % Peso		-	600	-	0.14
Viscosidad a 37.5 °C Pa.s		0.0047	0.0026	0.0036	0.0031
Índice de Cetano		52.37	46.64	24.38	42.14
Destilación D-86					
%vol		°C	°C	°C	°C
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
TIE* Temperatura inicial de ebullición TFE* Temperatura final de ebullición (-) No disponible o No reportada					



La corriente de alimentación a la planta está distribuida de la siguiente forma:

- Un 47.92 % volumen de una Mezcla de Gasóleo Ligeró proveniente de la Unidad de Coquización Retarda.
- 48.96% Volumen de Diesel proveniente de las unidades Combinada “U-10000” y Primaria No. 5.
- 3.12% Volumen de Aceite Cíclico Ligeró procedente de la Unidad Catalítica “FCC No. 2”.

6.1.2. *Compuestos de Azufre*

Para la Simulación en el Programa Aspen Plus, se hicieron las siguientes consideraciones:

- 1) No se introdujo Azufre elemental.
- 2) El Azufre contenido en la corriente de entrada proviene del grupo de tiofenos, siendo estos, el Dibenzotiofeno y el 4-metildibenzotiofeno (ilustración 18).

La nomenclatura empleada para referenciar los compuestos de tiofenos es la siguiente:

- Dibenzotiofeno (DBT)
- 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT)

Las características de los compuestos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 11. Características de compuestos con Azufre seleccionados para la corriente de alimentación

Compuesto	Fórmula	TBP (Temperatura de Ebullición) °C	Peso Molecular Kg/kmol
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	331.45	186.26
4-Metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	349.65	198.28

Las especificaciones en las Bases de Diseño son de 2.1% en peso de Azufre en la corriente de Alimentación, se hizo la consideración de que el Dibenzotiofeno (DBT)

corresponde a un 97% de Azufre total en la corriente de entrada y el restante (3%) el 4-MDBT (**Anexo. Cálculos de composición de la corriente de entrada**).

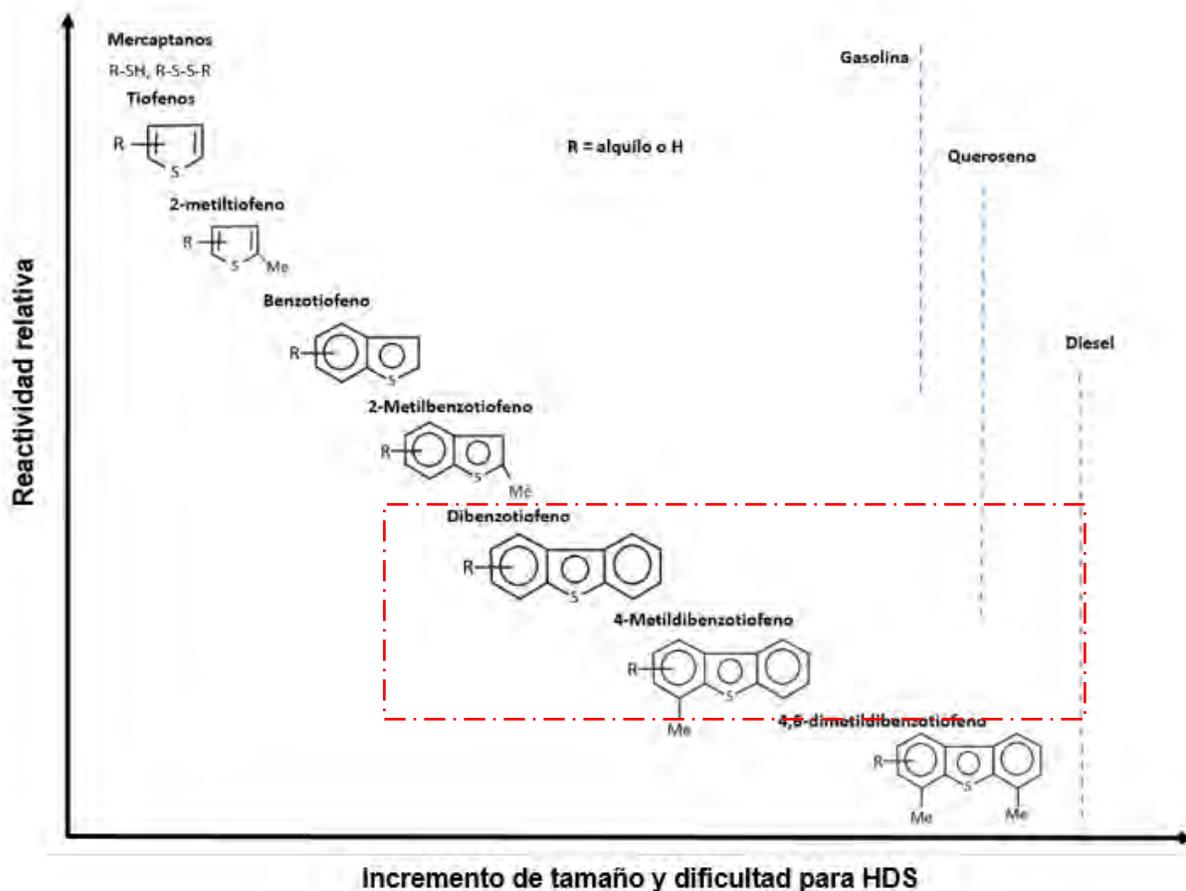


Ilustración 18. Selección de compuestos de Azufre presentes en la corriente de entrada.

6.1.3. Compuestos de Nitrógeno

El contenido de Nitrógeno en la corriente de alimentación a la Unidad Hidrodesulfuradora, es representada por un compuesto presente en las corrientes de Diesel, siendo este la Quinolina (Ilustración 19).

Tabla 12. Características de compuestos con Nitrógeno seleccionados para la corriente de alimentación

Compuesto	Fórmula	TBP (Temperatura de Ebullición) °C	Peso Molecular Kg/kmol
Quinolina	C ₉ H ₇ N	238	129.16

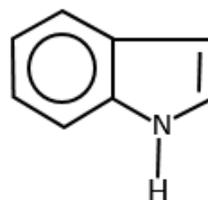
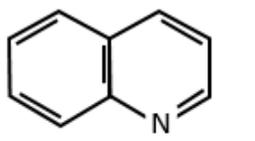
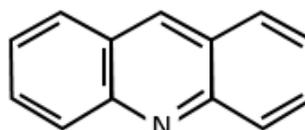
Indol

Quinolina

Acridina


Ilustración 19. Molécula seleccionada para la simulación, encargada de la aportación de Nitrógeno a la corriente de entrada.

6.1.4. Caracterización de la Corriente de Entrada

Para la caracterización de la Corriente de Entrada, se introdujeron los datos correspondientes en el simulador, en la pestaña Assay/Blend, ejemplo de ello se muestra en la ilustración 20.

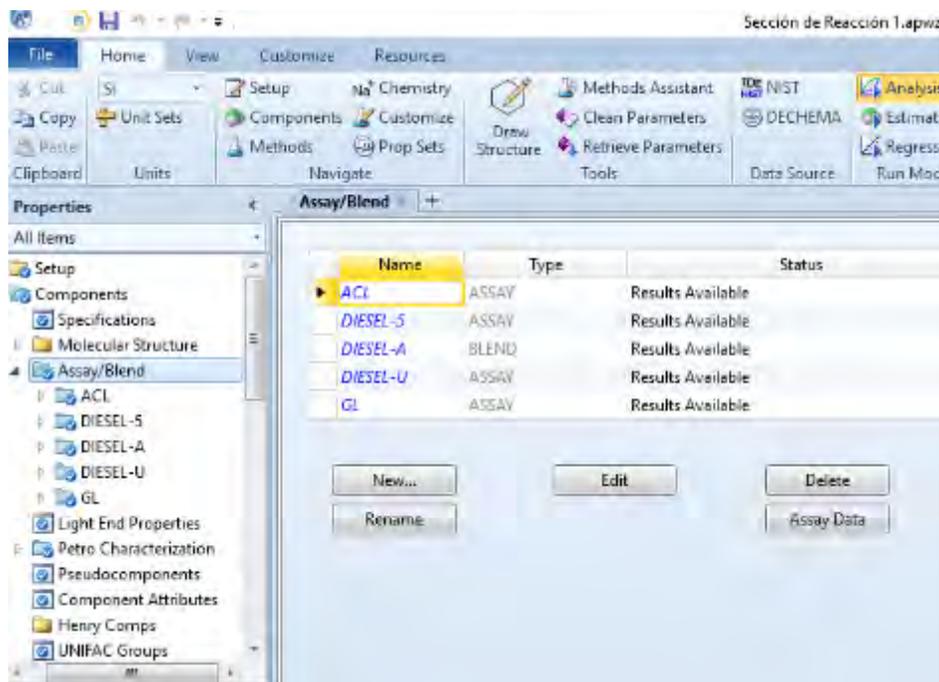


Ilustración 20. Caracterización de la Corriente de Entrada

Los componentes se nombraron como se muestra en la Ilustración 20, donde “Diesel-A”, hace referencia a la mezcla de la corriente de entrada. Una vez introducidos los datos para la generación de la Curva de destilación (ilustración 21), se estableció el porcentaje en volumen para la mezcla, dichos resultados se muestran en la ilustración 22.

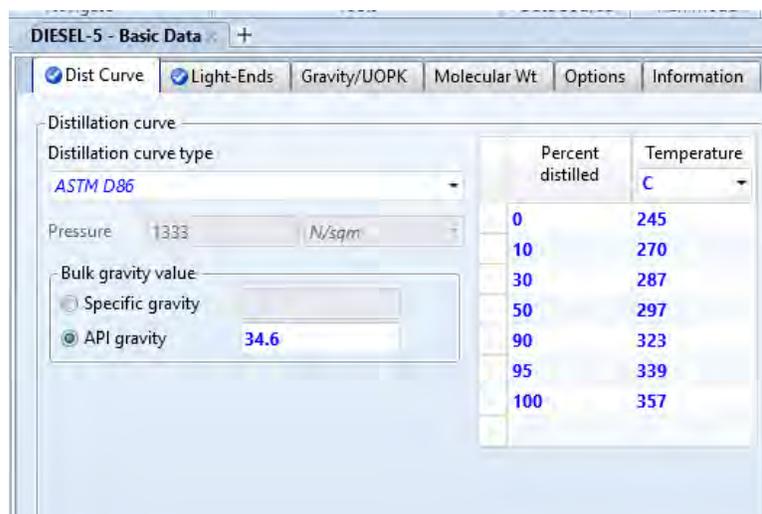


Ilustración 21. Datos para curva de destilación

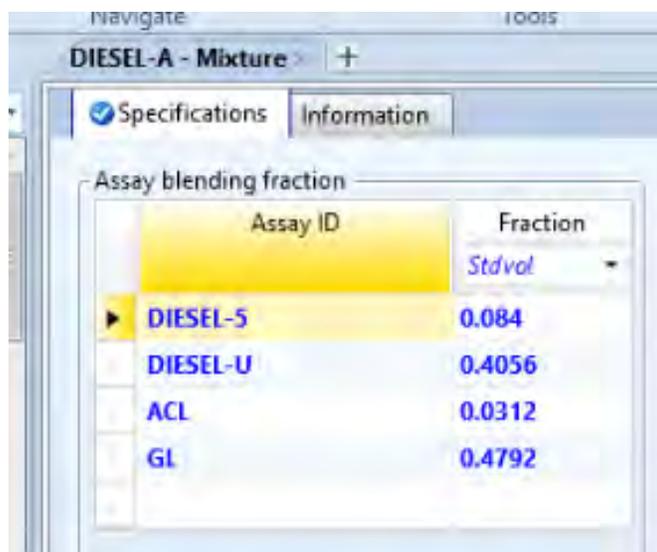


Ilustración 22. Generación de la mezcla

Con los datos en el simulador, se generaron los resultados de la mezcla, siendo estos la curva de destilación donde se muestra el % de destilación y la temperatura de éste (tabla 13).

Tabla 13. Datos de la Curva TBP de la corriente de entrada

% volumen de destilado	True boiling point (liquid volume) °C
0	153.85
5	196.99
10	217.06
30	269.12
50	296.39
70	321.06
90	355.21
95	366.39
100	384.04

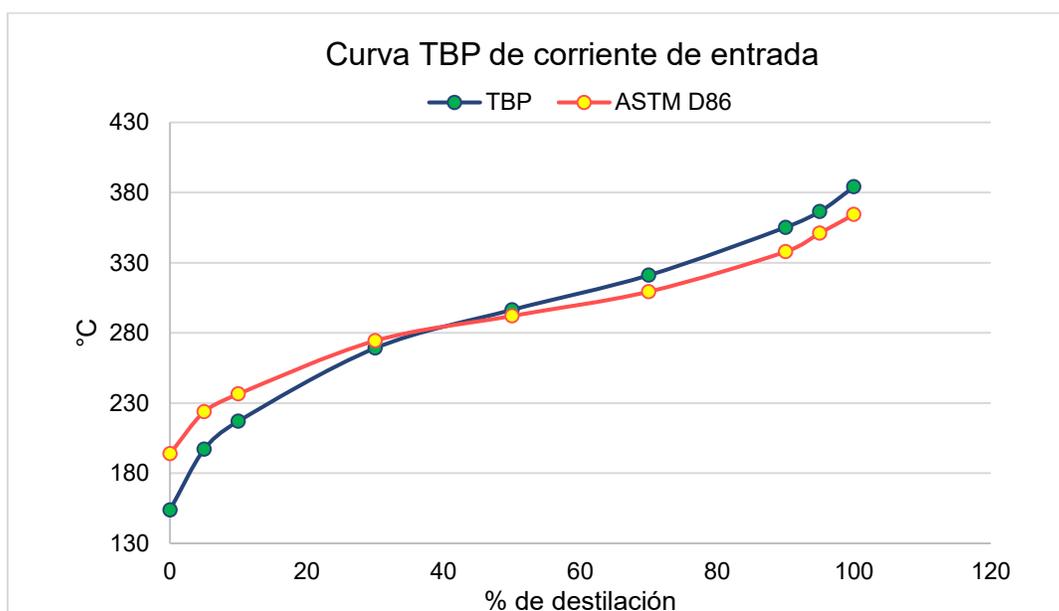


Ilustración 23. Gráfica de la Curva de TBP de la corriente de entrada

Para dicha caracterización se obtuvieron 15 pseudocomponentes de esta mezcla (tabla 14), en la siguiente tabla se muestran las características de los pseudocomponentes que se obtuvieron para la caracterización de la corriente de entrada. Estos pseudocomponentes están dentro del rango de temperatura de destilación de la corriente de entrada, es decir, en un intervalo de 154-385 °C por lo que se emplearon para establecer las características de la corriente de entrada como se muestra en la tabla 15.

Tabla 14. Pseudocomponentes de la corriente de entrada

N°	Pseudocomponente	Intervalo de temperatura °C	°API	Gravedad Especifica	Peso Molecular kg/kmol
1	PC459K	185.35	43.755	0.807	147.39
2	PC471K	197.61	42.283	0.814	155.44
3	PC485K	211.78	40.714	0.822	165.20
4	PC499K	225.88	35.895	0.845	172.22
5	PC513K	239.70	31.344	0.869	179.20
6	PC526K	253.17	30.739	0.872	190.04
7	PC540K	267.34	29.193	0.881	200.90
8	PC554K	281.25	28.221	0.886	212.54
9	PC568K	294.62	28.997	0.882	226.55
10	PC582K	308.45	28.358	0.885	239.69
11	PC596K	322.49	27.731	0.889	253.60
12	PC609K	335.73	26.436	0.896	265.97
13	PC623K	350.17	24.207	0.909	278.13
14	PC637K	363.99	22.874	0.917	291.56
15	PC650K	376.72	24.474	0.907	310.50

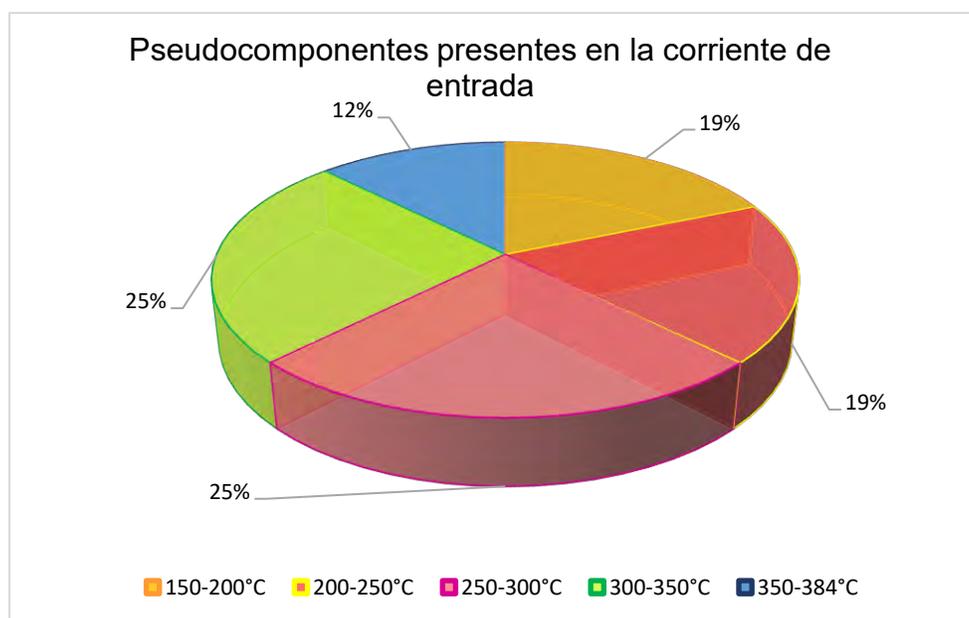


Ilustración 24. Gráfica de % de componentes presentes en la corriente de entrada de acuerdo al intervalo de temperatura.

En la gráfica, se puede apreciar la mayor presencia de los pseudocomponentes en un intervalo de temperatura de 250°C a 350°C.

Los resultados de la caracterización de la corriente de entrada se muestran en la Tabla 15, el contenido de la tabla abarca desde el % en peso, % en volumen y % mol de cada uno de los componentes de la mezcla. En dicha información, se observa que los compuestos seleccionados para que fueran los proporcionadores de Azufre a la corriente de entrada corresponden a un 2.08% de peso, cumpliendo con lo establecido en las bases de diseño de la Unidad “U-24000”.

Tabla 15. Componentes de la corriente de entrada

Componente	% volumen de la mezcla	% en peso de la mezcla	% mol de la mezcla	fracción mol
DBT	1.487	2.022	2.367	0.024
4-MDBT	0.045	0.063	0.068	0.001
QUINO-01	0.794	0.996	1.663	0.017
PC459K	1.235	1.124	1.676	0.017
PC471K	3.169	2.918	4.134	0.041
PC485K	3.716	3.514	4.765	0.048
PC499K	4.353	4.153	5.309	0.053
PC513K	4.996	4.837	5.877	0.059
PC526K	5.778	5.605	6.401	0.064
PC540K	6.591	6.432	6.928	0.069
PC555K	9.793	9.634	9.805	0.098
PC568K	12.239	12.314	12.070	0.121
PC581K	11.730	11.847	11.008	0.110
PC596K	10.047	10.088	8.765	0.088
PC609K	8.364	8.447	6.979	0.070
PC623K	6.602	6.758	5.335	0.053
PC637K	5.946	6.139	4.624	0.046
PC650K	3.115	3.168	2.226	0.022
SUMA	100	100	100	1

De igual manera se obtuvieron los siguientes resultados con respecto a la mezcla, siendo estos el peso molecular y los °API de esta, como se observa en la tabla 16 los porcentajes de error en comparación a las bases de diseño son muy bajos.

Tabla 16. Propiedades de la Mezcla comparadas con los datos de Bases de Diseño

Propiedad	Bases de Diseño	Aspen Plus	% de Error
Peso Molecular	221.6	223.1	0.67
°API	30.6	31.01	1.34
Densidad kg/m ³	850.4	868.5	2.13

6.1.5. Reacciones que se llevan a cabo en la Sección de Reacción

6.1.5.1. Reacciones de Compuestos con Azufre

Para las reacciones de hidrodesulfuración del DBT y los dibenzotiofenos alquilados siguen dos rutas, siendo estas la desulfuración directa (DDS) y la Hidrogenación (HYD).

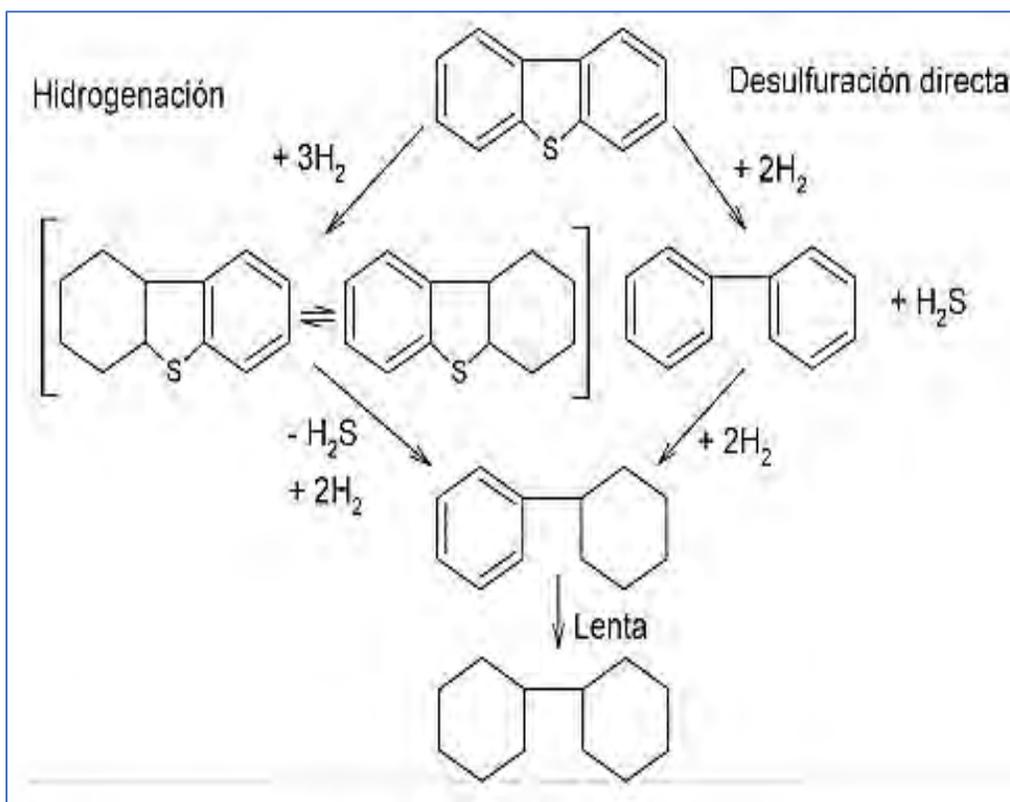


Ilustración 25. Mecanismo de Reacción de DBT

De una manera más simple, las reacciones que se llevan a cabo en la Sección de reacción del compuesto DBT se muestran de la siguiente forma, donde:

DBT: Dibenzotiofeno

H₂: Hidrógeno



BPH: Bifenil

CHB: Ciclohexilbenceno

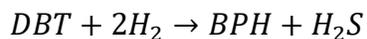
H₂S: Ácido Sulfhídrico

BCH: Biciclohexil

Se establecieron las siguientes reacciones, las cuales se introdujeron en el simulador de procesos y se muestran a continuación:

6.1.5.1.1. Reacciones de Dibenzotiofeno (DBT):

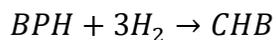
Hidrogenólisis de Dibenzotiofeno a bifenil y ácido Sulfhídrico



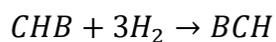
Hidrogenación de dibenzotiofeno a ciclohexilbenceno y ácido sulfhídrico



Hidrogenación de bifenil a ciclohexilbenceno



Hidrogenación de ciclohexilbenceno a biciclohexil



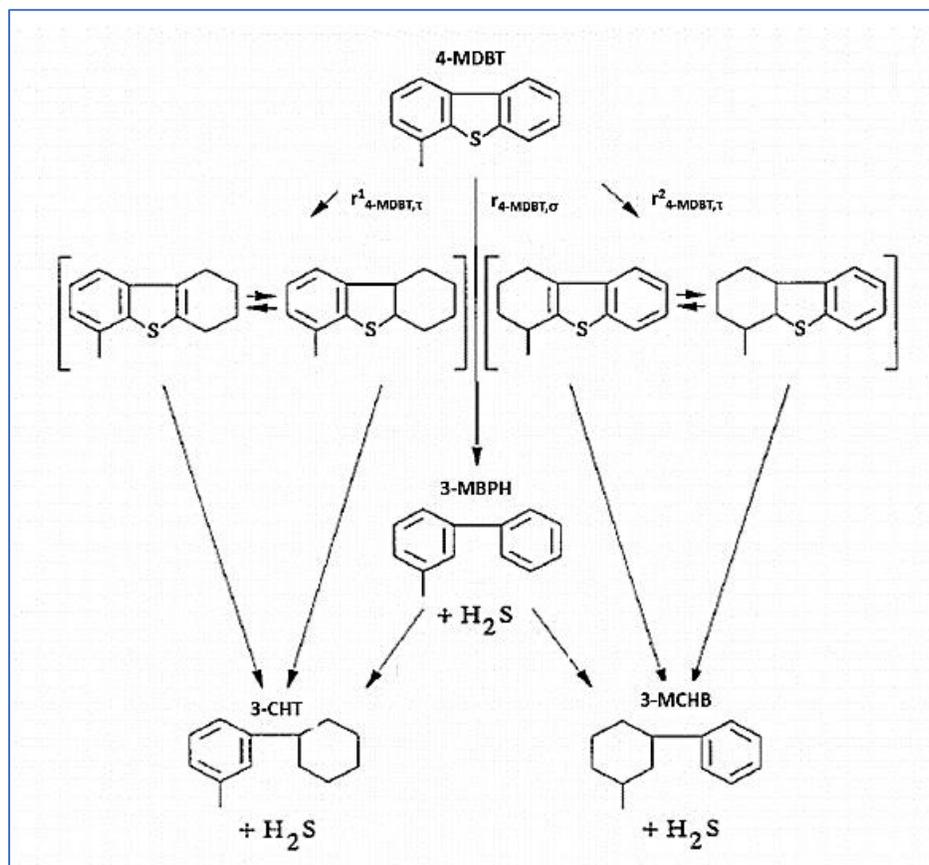


Ilustración 26. Mecanismo de Reacción de 4-MDBT

De igual manera, se establecieron las siguientes reacciones del 4-MDBT:

4-MDBT: Metildibenzotiofeno

H₂: Hidrógeno

3-MBPH: 3-metilbifenil

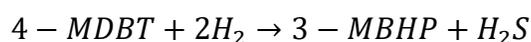
H₂S: Ácido Sulhídrico

3-MCHB: 3-metilciclohexilbenceno

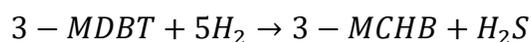
3-CHT: 3-ciclohexiltolueno

6.1.5.1.2. Reacciones de 4 metil-Dibenzotiofeno (4-MDBT):

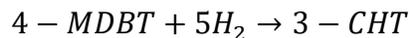
Hidrogenólisis del 4-MDBT a 3-metilbifenil y ácido Sulhídrico



Hidrogenación de 4-MDBT a 3-metilciclohexilbenceno



Hidrogenación de 4-MDBT a ciclohexiltolueno



La eliminación de los átomos de Azufre suele necesitar sólo la ruptura de los dos enlaces Azufre-Carbono por átomo de Azufre, y la adición siguiente de cuatro átomos de Hidrógeno para saturar los carbonos [11].

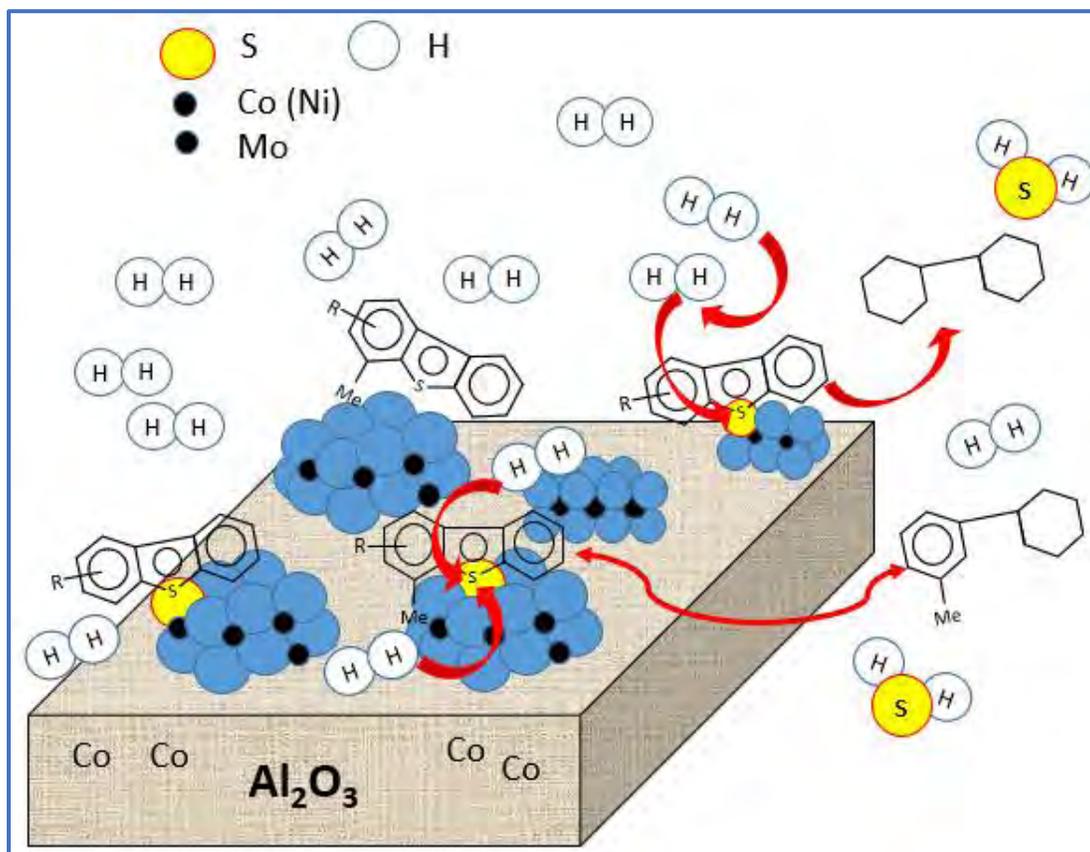


Ilustración 27. Esquema de las reacciones de compuestos de Azufre sobre catalizador

6.1.5.2. Compuestos con Nitrógeno

Para la reacción de compuesto con Nitrógeno, se estableció la siguiente reacción:

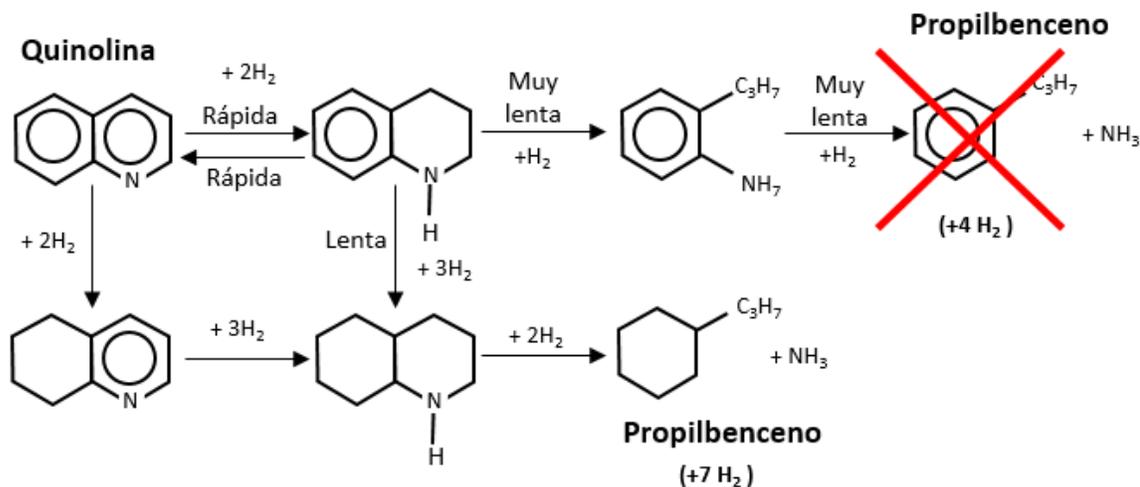
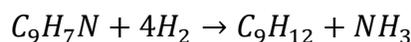


Ilustración 28. Mecanismo de Reacción de Quinolína

6.1.5.2.1. Reacción de Quinoleína:

La reacción de Quinoleína en presencia de Hidrógeno para dar propilbenzina y amoníaco:



Los átomos de Nitrógeno tienden a estar unidos por anillos aromáticos de las moléculas de residuos, es necesario saturar con Hidrógeno el anillo aromático que contiene al átomo de Nitrógeno antes de romper los enlaces Nitrógeno-Carbono, y eliminar el Nitrógeno. La cantidad de Nitrógeno eliminado casi siempre es menor que la de Azufre, por la dificultad de las reacciones [11].

6.1.5.3. Cinética de reacciones

La reacción de HDS (hidrodesulfuración) se basa en dos modelos cinéticos principales, el modelo de ley de potencias y el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

El modelo de ley de potencias es sencillo, pero no toma en cuenta la inhibición en los procesos de reacción mientras que el modelo de Langmuir-Hinshelwood es más complejo, pero toma en cuenta dichos procesos.

6.1.5.3.1. Reacción de DBT

Reacción de DBT se llevó a cabo empleando catalizador de CoMo/Al₂O₃ (Cobalto molibdeno soportado sobre alumina), los datos se obtuvieron de experimentos realizados bajo las siguientes condiciones (Vanrysselberghe y Frament, 1996) [10].

Tabla 17. Condiciones de experimentos para cinética de reacciones de DBT

Condiciones	
Temperatura (K)	513-573
Presión (bar)	50-80
Relación Hidrógeno: Hidrocarburo	1.1-4.1

Las ecuaciones de rapidez de tipo Hougen-Watson, siendo las expresiones siguientes:

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

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

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

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

Donde:

$r_{i,\sigma}$ =rapidez de Hidrogenólisis, kmol/(kg_{cat} h)

$r_{i,\tau}$ =rapidez de hidrogenación, kmol/(kg_{cat} h)

k =Coeficiente de rapidez de reacción, kmol/(kg_{cat} h)

K =Coeficiente de equilibrio de adsorción, m³/kmol

C_i =concentración líquida del componente i, kmol/m³

Tabla 18. Parámetros cinéticos del DBT (Vanrysselberghe & Froment, 1996)

Constante	Valor	Unidades
$k_{DBT,\sigma}$	$2.44336 \times 10^{10} \exp \left[-\frac{122770}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1} h^{-1}$
$k_{DBT,\tau}$	$2.86757 \times 10^{16} \exp \left[-\frac{186190}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1} h^{-1}$
$k_{BPH,\tau}$	$3.41120 \times 10^{23} \exp \left[-\frac{255714}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1} h^{-1}$
$K_{DBT,\sigma}$	7.56868×10^1	$m^3/kmol$
$K_{H,\sigma}$	$3.36312 \times 10^{-11} \exp \left[\frac{113232}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$K_{BPH,\sigma}$	$3.84984 \times 10^{-4} \exp \left[\frac{48214}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$K_{H_2S,\sigma}$	$1.47118 \times 10^{-8} \exp \left[\frac{105670}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$K_{DBT,\tau}$	$2.50395 \times 10^{-7} \exp \left[\frac{76840}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$K_{H,\tau}$	$1.40255 \times 170^{-15} \exp \left[\frac{142693}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$K_{BPH,\tau}$	$4.96685 \times 10^{-4} \exp \left[\frac{37899}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$
$k_{CHB,\tau} K_{CHB,\tau} (573 \text{ K})$	3.38631×10^{-1}	$m^3 kg_{cat}^{-1} h^{-1}$

6.1.5.3.2. Reacción de 4-MDBT

Las ecuaciones de rapidez para la hidrodesulfuración del 4-MDBT:

$$r_{4-MDBT,\sigma} = \frac{k_{4-MDBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{4-MDBT,\sigma} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BPH,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} + K_{4-MDBT,\sigma} C_{4-MDBT} \right)^3}$$

$$r_{4-MDBT,\tau}^1 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^1 K_{H,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} \right)^3}$$

$$r_{4-MDBT,\sigma}^2 = \frac{k_{4-MDBT,\tau}^2 K_{H,\tau} K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BPH,\tau} C_{BPH} + K_{4-MDBT,\tau} C_{4-MDBT} \right)^3}$$

Donde:

$r_{i,\sigma}$ =rapidez de Hidrogenólisis, kmol/(kg_{cat} h)

$r_{i,\tau}$ =rapidez de hidrogenación, kmol/(kg_{cat} h)

k =Coeficiente de rapidez de reacción, kmol/(kg_{cat} h)

K =Coeficiente de equilibrio de adsorción, m³/kmol

C_i =concentración líquida del componente i, kmol/m³

Tabla 19. Parámetros cinéticos de 4-MDBT (Vanrysselberghe & Froment, 1996)

Constante	Valor	Unidades
$k_{4-MDBT,\sigma}$	$1.31506 \times 10^{11} \exp \left[-\frac{133302}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1}h^{-1}$
$k_{4-MDBT,\tau}^1$	$4.25112 \times 10^{24} \exp \left[-\frac{269460}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1}h^{-1}$
$k_{4-MBPH,\tau}^2$	$7.24809 \times 10^{23} \exp \left[-\frac{263603}{R_{gas}T} \right]$	$kmol \ kg_{cat}^{-1}h^{-1}$
$K_{4-MDBT,\sigma}$	2.34677×10^1	$m^3/kmol$
$K_{4-MDBT,\tau}$	$6.036 \times 10^{-8} \exp \left[\frac{83802}{R_{gas}T} \right]$	$m^3/kmol$

6.1.5.4. Separador

El propósito de este equipo en la sección de reacción es para retirar el agua de la corriente de entrada, esto gracias a las propiedades físicas de los componentes de ésta.

En la ilustración 30, se puede observar que, gracias a la diferencia en la densidad de los compuestos de la mezcla de entrada, se puede llevar a cabo la separación de las sustancias. Dado que el petróleo es más liviano que el agua, es decir su densidad es menor por lo tanto la capa del aceite estará por encima de la del agua.

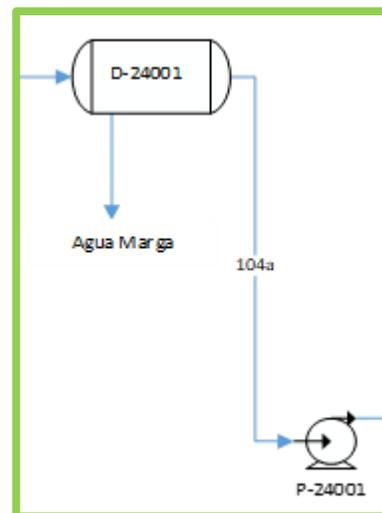


Ilustración 29. Separador de la corriente de entrada

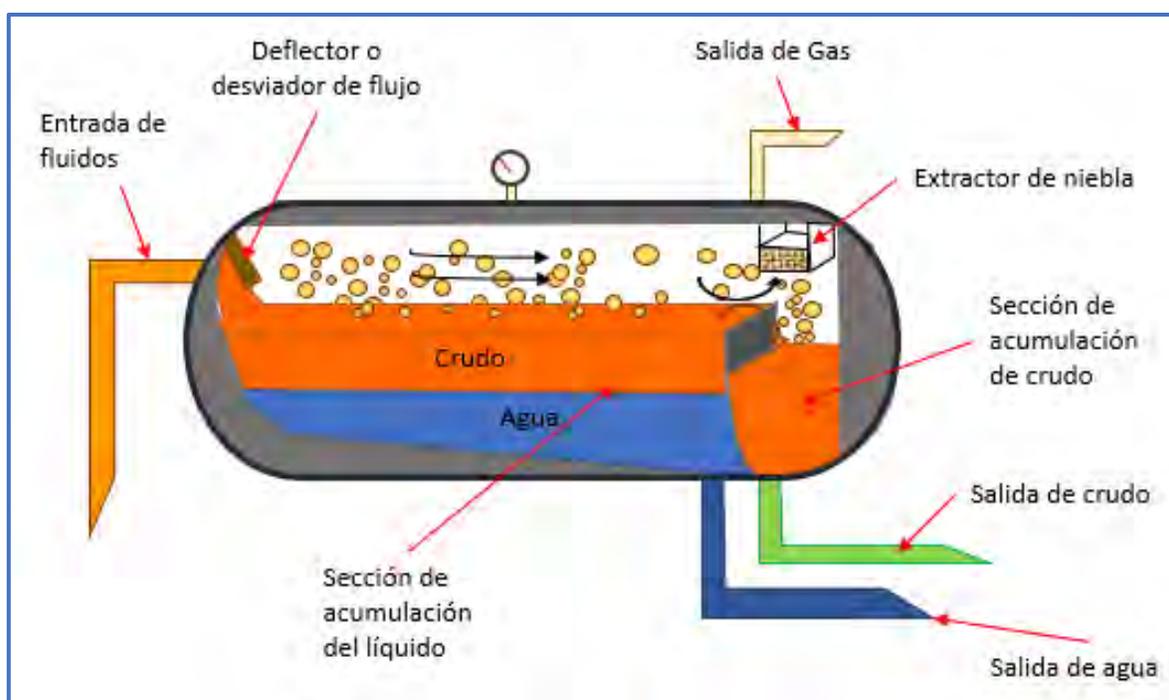


Ilustración 30. Esquema, vista interna de Separador

6.1.5.5. Reactor de hidrodesulfuración

En la sección de reacción, el reactor de desmetalización R-24002 es aquel donde se llevan a cabo las reacciones para remover el Nitrógeno, aromáticos y metales, todo esto con la intención de proteger el catalizador del reactor de hidrodesulfuración R-24001. Siendo así, al reactor R-24002 se introdujo la reacción de Quinoleína en presencia de Hidrógeno como se muestra en la ilustración 31.

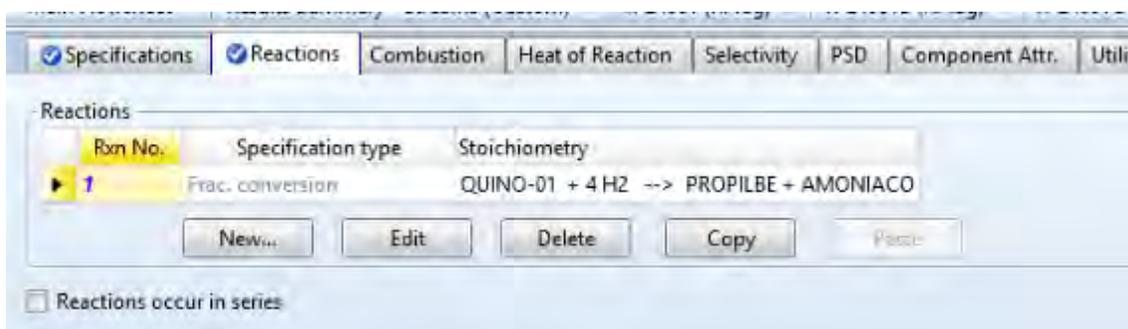


Ilustración 31. Reacción de Quinoleína en presencia de hidrógeno en reactor R-24002

Para el reactor de hidrodesulfuración R-24001 se establecieron los siguientes datos para la simulación, basados en las bases de diseño, dado que el reactor opera a una relación Hidrógeno-hidrocarburo de 534 m³ Std de Hidrógeno puro/m³ de carga (3000 ft³ std Hidrógeno puro/BI de carga) y un espacio velocidad (LHSV) de 0.71 hr⁻¹.

Dado que el volumen del reactor que corresponde a los lechos catalíticos es de 234 m³, la longitud de los lechos empacados en el reactor se estableció de la siguiente forma:

$$V_{reactor} = \pi \frac{D^2}{4} L$$

Por lo tanto:

$$L = \frac{V * 4}{\pi * D^2} = \frac{234m^3 * 4}{\pi * (4.572m)^2} = 14.25 m$$



De tal forma que las longitudes del reactor se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 20. Medidas del reactor de hidrodesulfuración R-24001

Volumen total: 347.8 m ³	Longitud (T/T): 21.184 m	Diámetro interno: 4.572 m
Volumen de lechos: 234 m ³	Longitud de lecho: 14.25 m	
Lecho	Diámetro	Longitud
1	4.572 m	3.86 m
2	4.572 m	4.85 m
3	4.572 m	5.54 m

$$LHSV = \frac{\text{Flujo volumetrico líquido de entrada}}{\text{Volumen del reactor o catalizador}}$$

$$\text{Volumen de catalizador} = \frac{\text{Flujo volumetrico líquido de entrada}}{LHSV}$$

$$\text{Volumen de catalizador} = \frac{246.94 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{0.71 \text{ h}^{-1}} = 347.8 \text{ m}^3$$

Pero el resultado sería considerando que todo el reactor esta empacado y como se mencionó anteriormente, el volumen de reactor que corresponde a los lechos empacados es de 234 m³, considerando el volumen donde se lleva a cabo la mezcla del Hidrógeno que es alimentado. El catalizador empleado para el reactor es el CoMo/Al₂O₃, con una densidad de 880 Kg/m³, espacios vacíos de 0.5 y diámetro de 1 mm.

LHHW kinetic expression

$$r = \frac{[\text{Kinetic factor}][\text{Driving force expression}]}{[\text{Adsorption expression}]}$$

Kinetic factor

If To is specified Kinetic factor = $k(T/T_o)^n e^{-E/R[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor = $kT^n e^{-E/RT}$

k:

n:

E: kJ/kmol

To: K

Ilustración 32. Cinética de las reacciones en el reactor de hidrodesulfuración (R-24001).

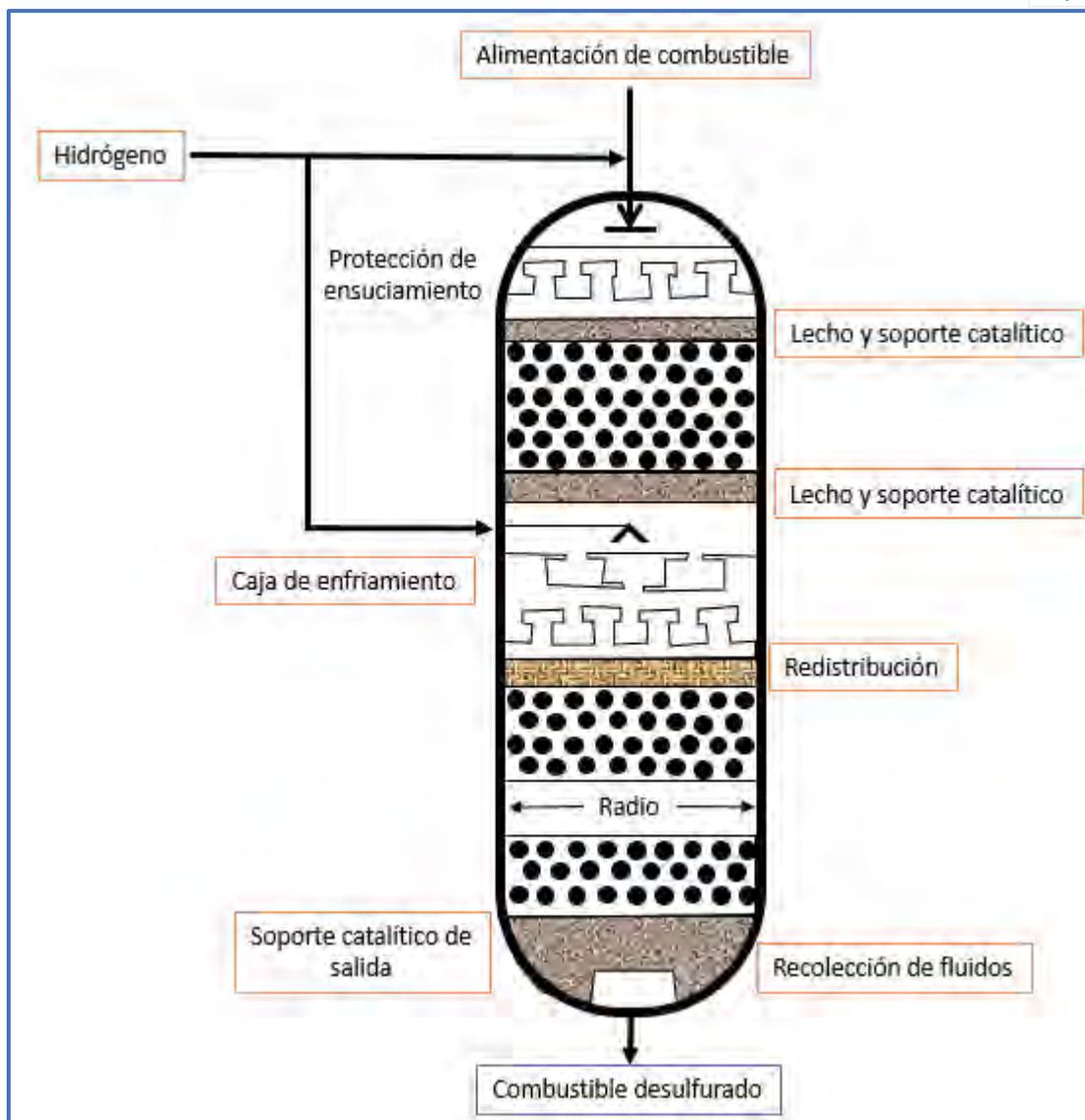


Ilustración 33. Vista Interna de Reactor de hidrosulfuración (R-24001).

Los productos a la salida del reactor se muestran en la siguiente tabla, con una conversión del 90%, la producción de H₂S, presenta un error de 5% con respecto a las bases de diseño.

Tabla 21. Productos de las reacciones de hidrosulfuración e hidrosulfuración.

[kmol/s]	Bases de diseño PEMEX	Resultados del simulador	% Error
Amoniaco	2.242×10^{-3}	2.246×10^{-3}	0.178
H ₂ S	0.0371	0.0354	4.649

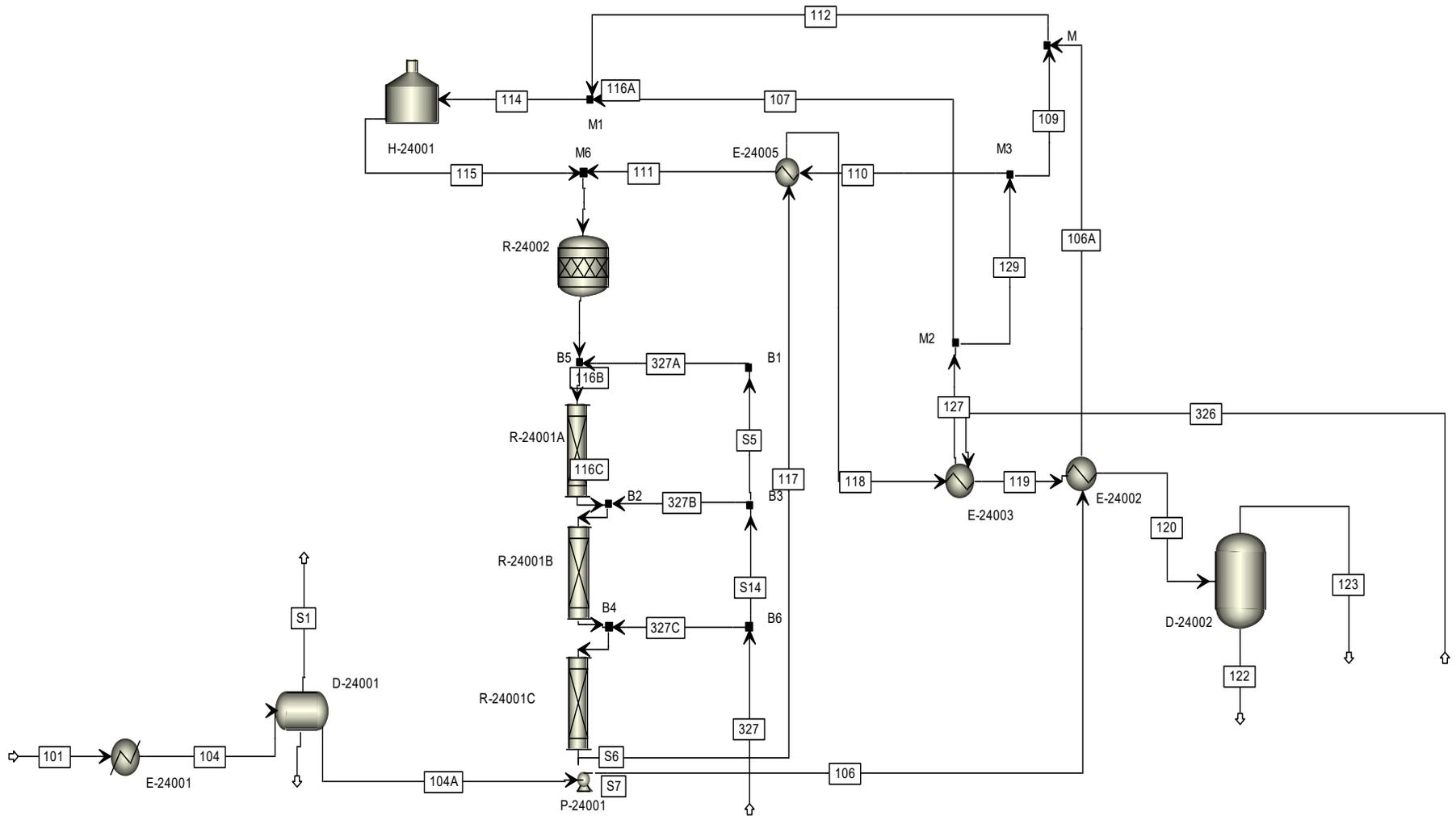


Ilustración 34. Esquema de Sección de Reacción en Aspen Plus

6.2. Sección de Lavado de DEA

Una vez obtenidos los resultados de la Sección de Reacción la corriente gaseosa que sale del D-24002 (corriente 123) es alimentada en la sección de Lavado con Dietanolamina, en dicha sección se hizo la selección de una torre *RadFrac* siendo esta la T-24001 que cumplió con la función de absorbedor. Al introducir los datos de la corriente en el simulador, se especificaron los pseudocomponentes de la corriente de entrada que desde el inicio de la simulación se obtuvieron, a excepción de su composición la cual cambió por el proceso de la Sección de reacción.

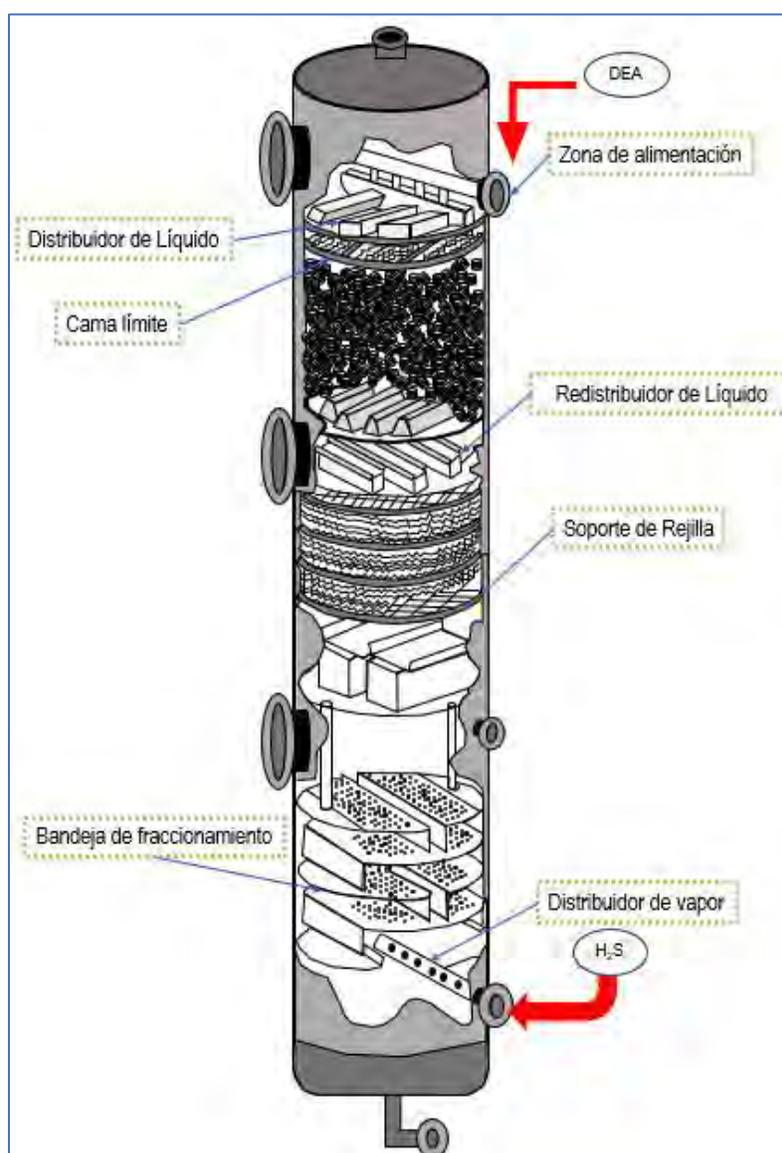


Ilustración 35. Vista interna de la Torre de absorción

En el simulador se especificaron los siguientes datos de las bases de diseño para la torre T-24001:

Tabla 22. Especificaciones de la torre T-24001 de la Sección de lavado de DEA

T-24001 (absorbedor)	
Diámetro interno	2.286 m
Espaciamiento	0.696 m
Tipo de plato	Válvula
Número de platos	12
Número de pasos por plato	2
Estimados de temperatura	
Numero de plato	°C
1	57
12	68

Para introducir dichos datos en el simulador en las ilustraciones 36, 37 y 38 se muestra las pestañas del simulador donde se deben introducir los datos.

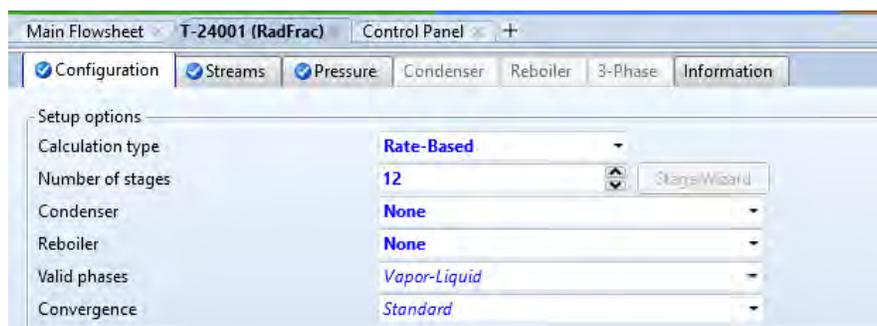


Ilustración 36. Rate-Based para que el simulador calcule como un absorbedor la torre T-24001

Para el dimensionamiento de los platos las especificaciones de la tabla 22, se introdujeron los datos en la carpeta *Sizing and Rating* en la sección *Tray Rating*.

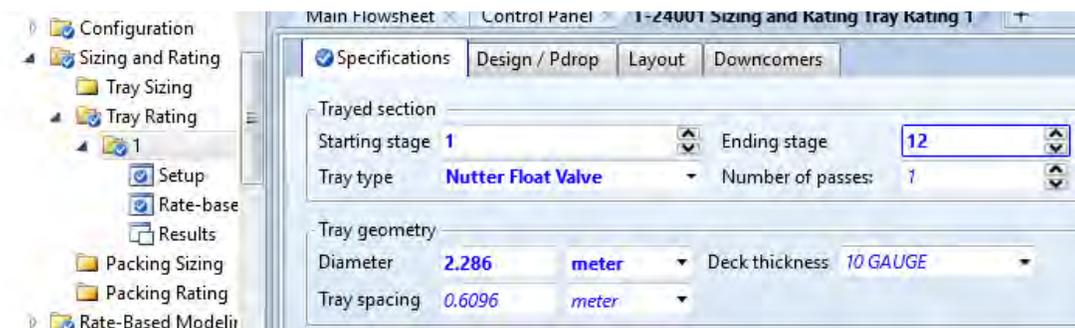


Ilustración 37. Especificaciones de la T-24001 de la tabla 21

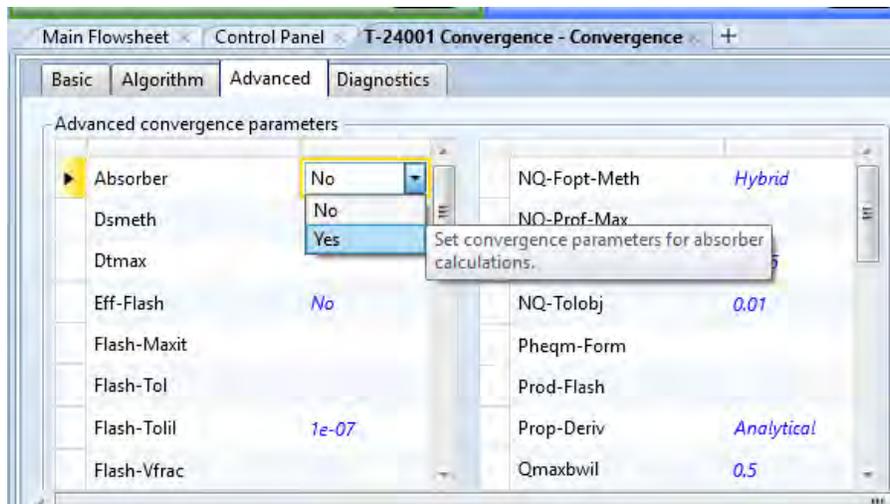


Ilustración 38. Convergencia de la T-24001 como un absorbedor

El equipo seleccionado para obtener las corrientes de gas amargo, agua amarga y una corriente de hidrocarburos durante el proceso en la sección de lavado con DEA fue el equipo *Flash 3*, dicho equipo es el *D-24003*.

El comportamiento en esta sección de la torre absorbidora se muestra en las siguiente grafica (ilustración 39) donde se observa la variación de la concentración del ácido sulfhídrico durante el proceso de absorción, debido a la transferencia de masa a lo largo de las 12 etapas del absorbedor.

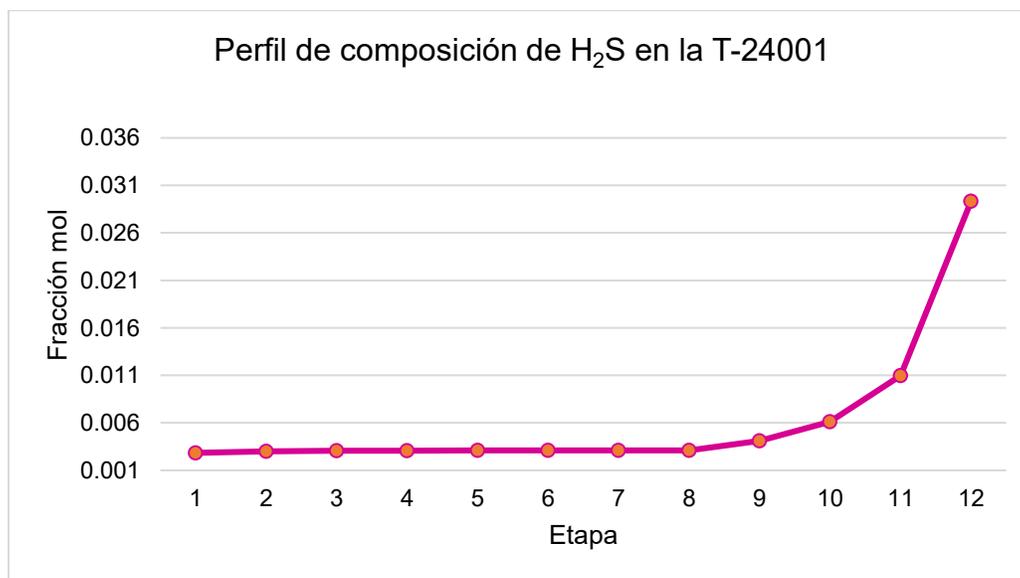


Ilustración 39. Perfil de concentración de H_2S en la torre de absorción

Se puede apreciar que la concentración del ácido sulfhídrico disminuye en la corriente de fase gaseosa, desde su entrada en la etapa 12 de la torre absorbidora hasta la salida en la etapa 1. Mientras que, por otro lado, la concentración de la Dietanolamina (DEA, ilustración 40), se observa que a medida que llega a las últimas etapas, su concentración disminuye dado que ya ha absorbido el H₂S presente en la torre, pasando a ser una amina rica en ácido sulfúrico.

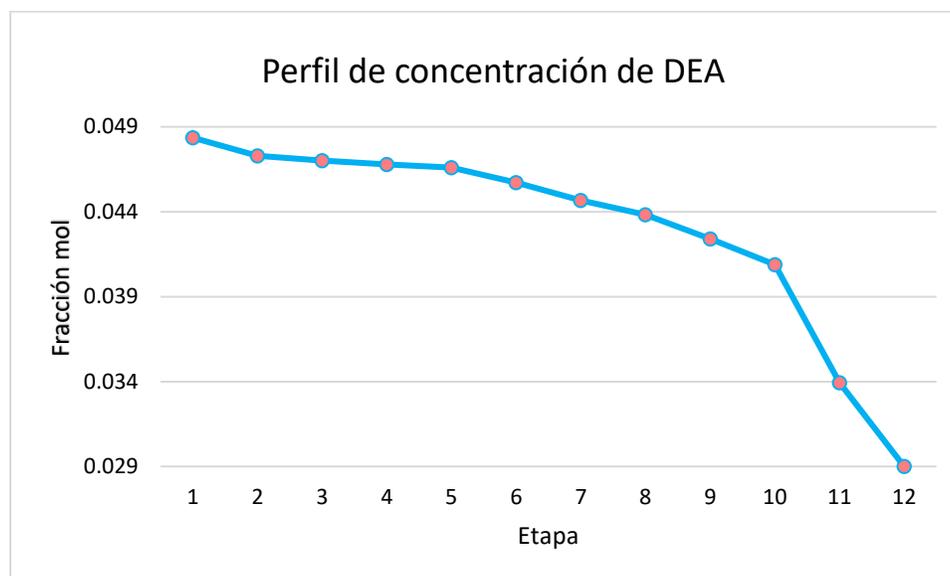


Ilustración 40. Perfil de concentración de DEA en la torre de absorción

Los resultados de la corriente de salida de vapor de la Torre absorbidora (T-24001) de la sección de lavado de DEA, está constituida en su mayoría por Hidrógeno (tabla 23), dicha corriente es enviada a la sección de Compresión y recirculación de gas.

Tabla 23. Resultados de la corriente de vapor de la torre de absorción (T-24001).

[Kmol/h]	Bases de diseño PEMEX	Resultados de la simulación	%Error
Hidrógeno	7269.1125	8478.004	16.63
H ₂ S	0.006	0.002971	50.48
Metano	95.1796	91.08522	4.30
Etano	22.7071	20.90566	7.96
Propano	9.5951	10.45389	8.95



Se observa que el porcentaje de error con respecto al H₂S absorbido resultado de la simulación en comparación a lo reportado en las bases de diseño es un porcentaje considerable, siendo que la torre simulada absorbió aproximadamente la mitad del H₂S cumpliendo claro con su objetivo; sin embargo, para la torre que se simuló en Aspen Plus V8.8 se empleó un modelo Rate-Based dicho modelo es un modelo de no-equilibrio influenciando en la transferencia de masa en la interfase.

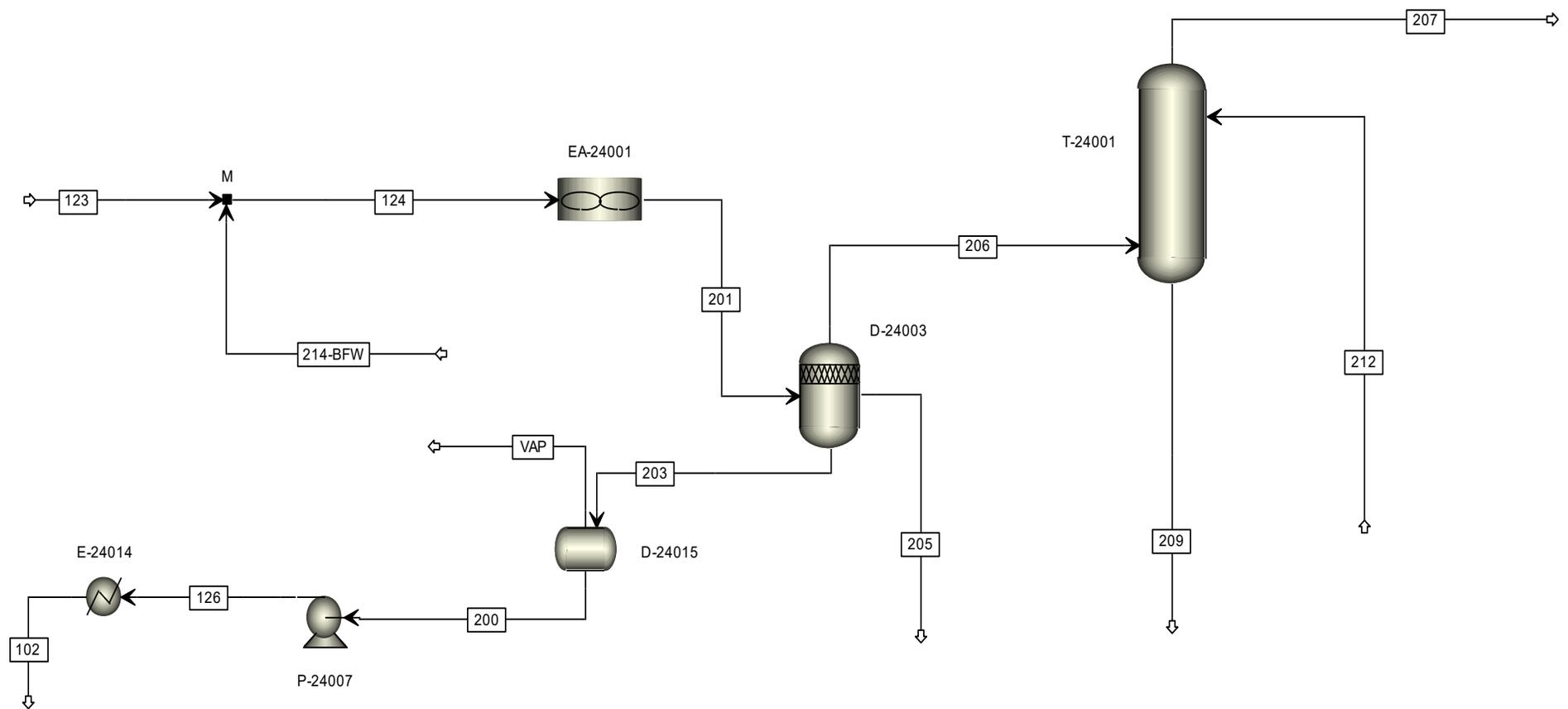


Ilustración 41. Esquema de Lavado de DEA en Aspen Plus

6.3. Sección de Compresión y recirculación de gas

Las alimentaciones de esta sección se componen en su mayoría de Hidrógeno, por lo que la corriente gaseosa de la torre absorbadora de la Sección de Lavado de DEA está conformada en su mayoría de Hidrógeno; además de la corriente de la torre T-24001, en la tabla 24 se muestran las características de cada una de las corrientes de entrada de Hidrógeno a esta sección.

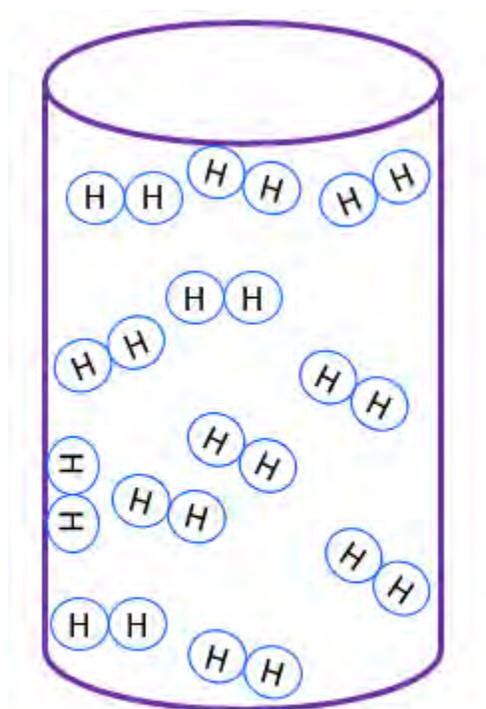
Tabla 24. Hidrógeno de reposición de Unidad de Compresión y recirculación de gas.

		Hidrógeno de HDS de Gasóleos "U-11000"	H ₂ de importación	H ₂ de Planta Hidrógeno "U-20000"
Presión	kPa-g	785	3530	3432
	Kg/cm ² g	8.0	36.0	35.0
Temperatura °C		38	38	38
Composición				
Hidrógeno % mol		81.8	90.0	99.9
Metano % mol		5.2	9.8	0.07
Etano % mol		3.5	0.2	0.03
Propano % mol		2.2	----	0.00
i-Butano % mol		0.86	----	0.00
n- Butano % mol		1.3	----	0.00
i-Pentano % mol		3.9	----	0.00
n-Pentano % mol		----	----	0.00
Nitrógeno % mol		----	----	----
H ₂ O% mol		1.3	200 ppm	----
Cl ppm		----	1.0	----
H ₂ S		----	----	----
CO+CO ₂ ppm		50 máx.	50 máx.	3 máx.

En esta sección se obtiene la corriente de Hidrógeno que es recirculada a la sección de reacción por lo que los resultados de la corriente de salida del compresor (C-24002) se muestra en la tabla 25.

Tabla 25. Características de la corriente enviada a la Sección de reacción

	Características de la corriente requerida para la Sección de Reacción	Resultados de la Simulación	% Error
Hidrógeno [Kmol/h]	4445.933	4633.13	4.21
Temperatura °C	105	125.52	19.55
Presión kg/m²g	95.1	95.1	0.0



Mayor contenido de moléculas de vapor,
ejerce mayor presión y mayor
temperatura

Ilustración 42. Explicación relación flujo, temperatura y presión

6.4. Sección de Agotamiento

En la sección de agotamiento se recibe la corriente de diesel sin estabilizar proveniente de la sección de reacción del separador caliente de alta presión (D-24002), en la torre estabilizadora T-24002, la cual consta de 24 platos y es aquí donde se realiza el proceso de estabilización del Diesel, en dicha torre se hizo la consideración de 26 platos por la presencia del rehervidor y el condensador de la torre.

Para la simulación de dicha torre en Aspen Plus, se introdujeron los siguientes datos de las bases de diseño del equipo:

Tabla 26. Especificaciones de la Torre estabilizadora de la Sección de Agotamiento

Especificaciones de la Torre estabilizadora T-24002	
Torre en no equilibrio	Rate-Based
Presión kPag	
<i>Domo</i>	<i>fondo</i>
304.0	323.2
Temperatura °C	
<i>Domo</i>	<i>Fondo</i>
202	325

Dado que la torre estabilizadora tiene diferentes medidas en el tamaño de los platos que la conforman, a continuación de muestra las propiedades de los platos de la torre mencionada.

Tabla 27. Especificaciones de los platos de la torre estabilizadora

Platos de la torre estabilizadora T-24002	
Plato 1-5	Plato 6-24
Diámetro interno: 2.591 m	Diámetro interno: 3.658 m
Espaciamiento: 0.610 m	Espaciamiento: 0.610 m
Numero de pasos por plato: 2	Numero de pasos por plato: 4
Tipo de plato: válvula	Tipo de plato: válvula

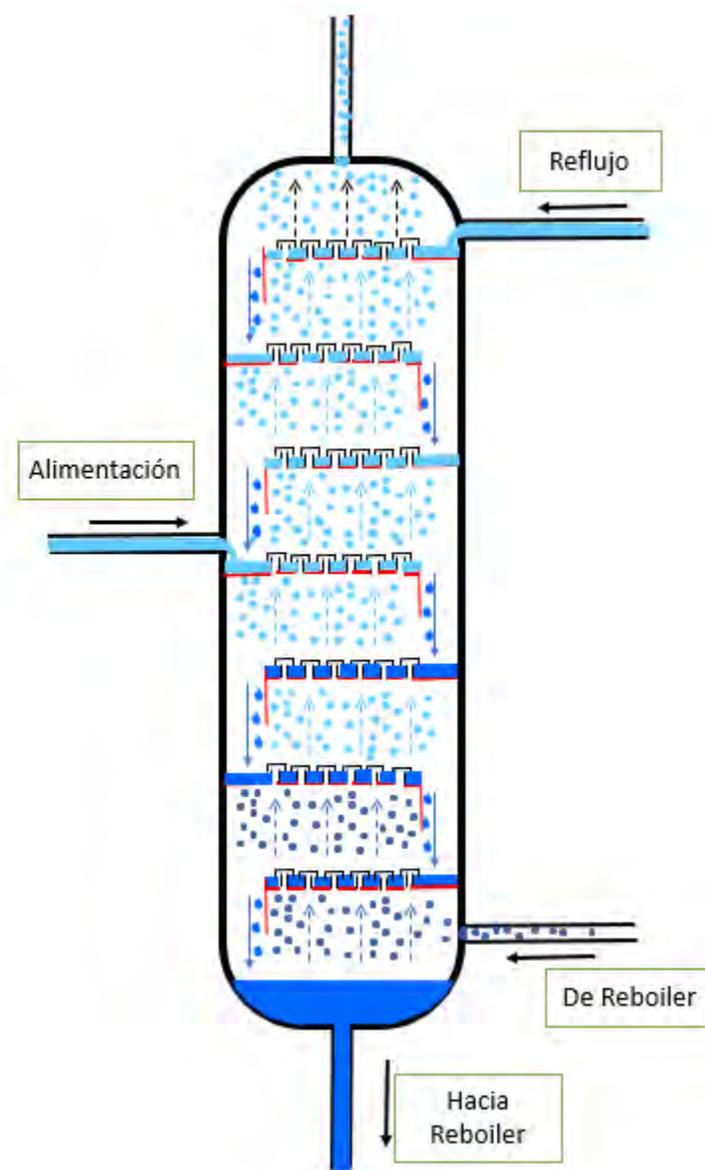


Ilustración 44. Interior de torre estabilizadora

En dicha sección se obtuvieron los resultados que fueron comparados con las especificaciones de las bases de diseño de la ingeniería PEMEX.

Se obtuvo las características de la corriente de Diesel estabilizado con ayuda del simulador de procesos, obteniendo los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 28. Porcentajes de error de las características de la corriente de Diesel estabilizado de la Sección de Agotamiento

Propiedad	Bases de Diseño PEMEX	Resultados del simulador Aspen Plus	% de ERROR
Peso molecular	229.339	223	2.76
Flujo [Kmol/h]	792.648	864	9.00
Destilación ASTM-D-86			
% vol.	°C	°C	%
5	229	240.1787	4.88
50	282	294.0124	4.25
95	349	348.4924	0.14

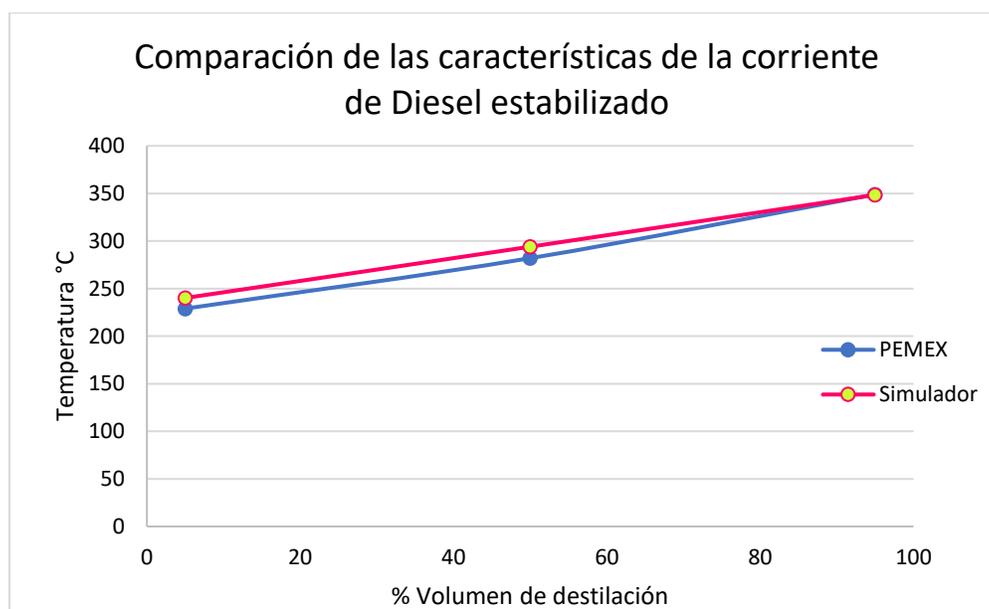


Ilustración 45. Gráfica de comparación de destilación de Diesel producto con respecto a bases de diseño

El resultado del contenido de Azufre removido de la corriente de entrada a la unidad de hidrodesulfuración de la Planta General Lázaro Cárdenas “U-24000” se muestra a continuación:

Azufre en la corriente de entrada:

$$2.0327756 \% \text{ de azufre } \left(\frac{10000 \text{ ppm}}{1\%} \right) = 20327.756 \text{ ppm de azufre}$$



Azufre en Diesel Producto:

$$0.00104861 \% \text{ de azufre} \left(\frac{10000 \text{ ppm}}{1\%} \right) = 10.40861 \text{ ppm de azufre}$$

Cumpliendo con lo establecido en las bases de diseño, y dando una remoción de Azufre de:

$$0.020325776 - 0.00104086 = 0.0192868 \text{ azufre}$$

$$\frac{0.0192868 \text{ azufre final}}{0.020325776 \text{ azufre inicial}} * 100 = 94.9\% \text{ azufre removido}$$

Por otro lado, la nafta como subproducto del proceso en la sección de Agotamiento tiene las siguientes características:

Tabla 29. Especificaciones del subproducto obtenido "Nafta"

	Bases de Diseño PEMEX	Resultados de la simulación	%Error
H₂S [kmol/h]	1.69	1.155	31.7
PM [g/mol]	118.10	142.5	20.6

Los errores en la sección de agotamiento se pueden atribuir a la diferencia de componentes, sin embargo, la corriente de Diesel tiene características similares a las reportadas en las bases de diseño.

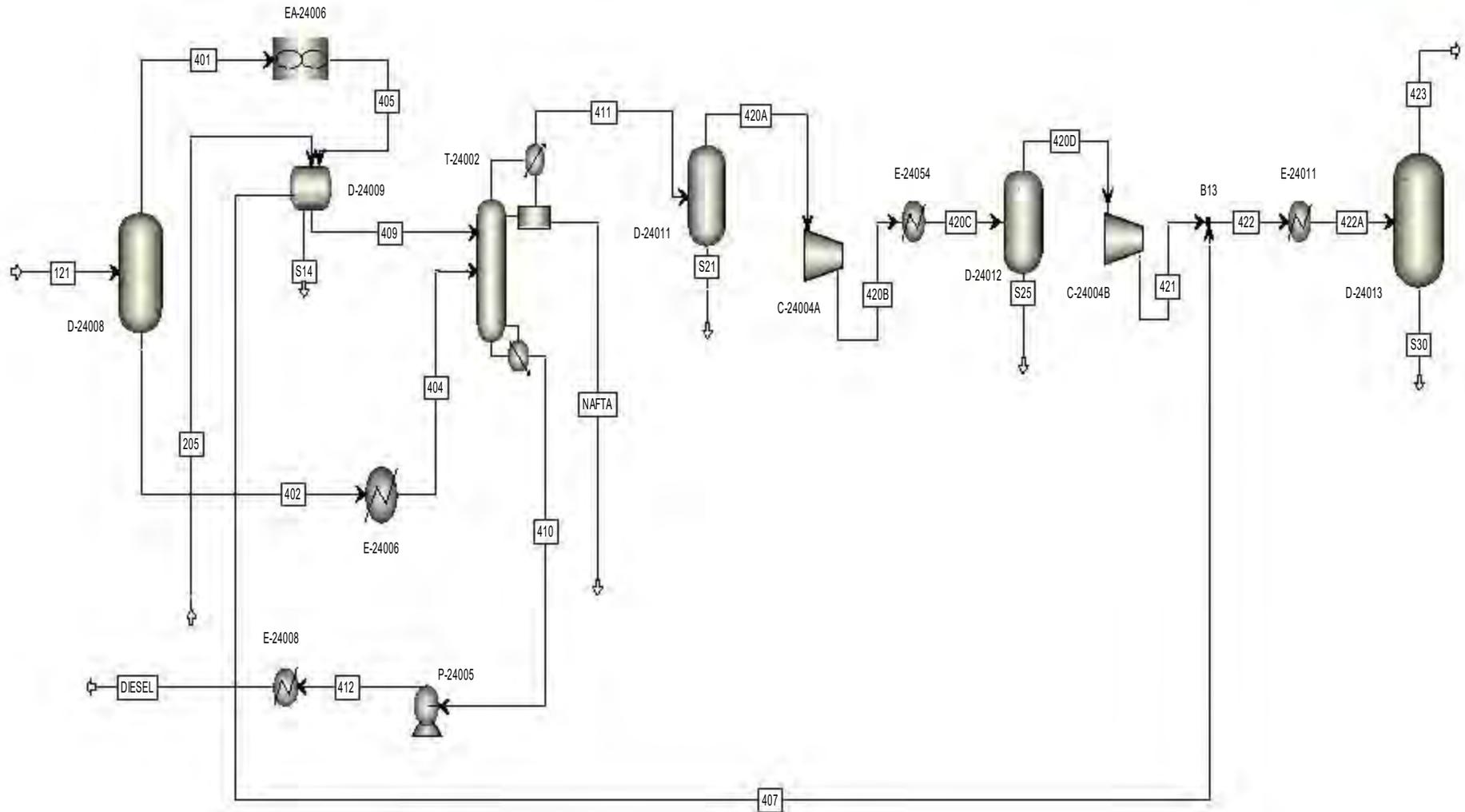


Ilustración 46. Esquema de Sección de Agotamiento en Aspen Plus

6.5. Sección de regeneración de Amina

Para la simulación de dicha sección, se establecieron las especificaciones de cada una de las torres, las cuales se simularon en no equilibrio como se realizó con la torre absorbidora de la sección de Lavado de DEA.

Para la torre endulzadora de gases, se estableció una convergencia como absorbedor, con veinte platos y una operación de 776 kPag de presión y 49 °C de temperatura.

Las características de los platos de la torre endulzadora (T-24071) son de 0.610 m de diámetro interno como de espaciamiento entre plato y un paso por plato durante la operación.

Por otro lado, la torre regeneradora de amina (T-24072) se simuló con una RadFrac, con características de 3.048 m de diámetro interno y 0.696 m de espaciamiento entre platos y dos pasos por plato durante el proceso.

La torre regeneradora consta de 24 platos y las condiciones de operación establecidas en las bases de diseño se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 30. Especificaciones de la torre regeneradora de amina de la Sección de Regeneración de amina

Especificaciones de la Torre regeneradora de amina T-24072		
Torre en no equilibrio	Rate-Based	
Presión kPag		
<i>Domo</i>	<i>fondo</i>	
107	127.5	
Temperatura °C		
<i>Domo</i>	<i>Fondo</i>	
118	124	
Condensador	Temperatura	38 °C
	Presión	88.3 kPag

Tabla 31. Especificaciones de la corriente de salida.

[kmol/h]	Bases de Diseño PEMEX	Resultados de la simulación	%Error
DEA	298.495	298.495	0.0
H₂O	6926.66	6524.08	5.81
PM [g/mol]	21.6	20.63	4.55

La amina obtenida en la sección de generación tiene un 24.21% en peso.

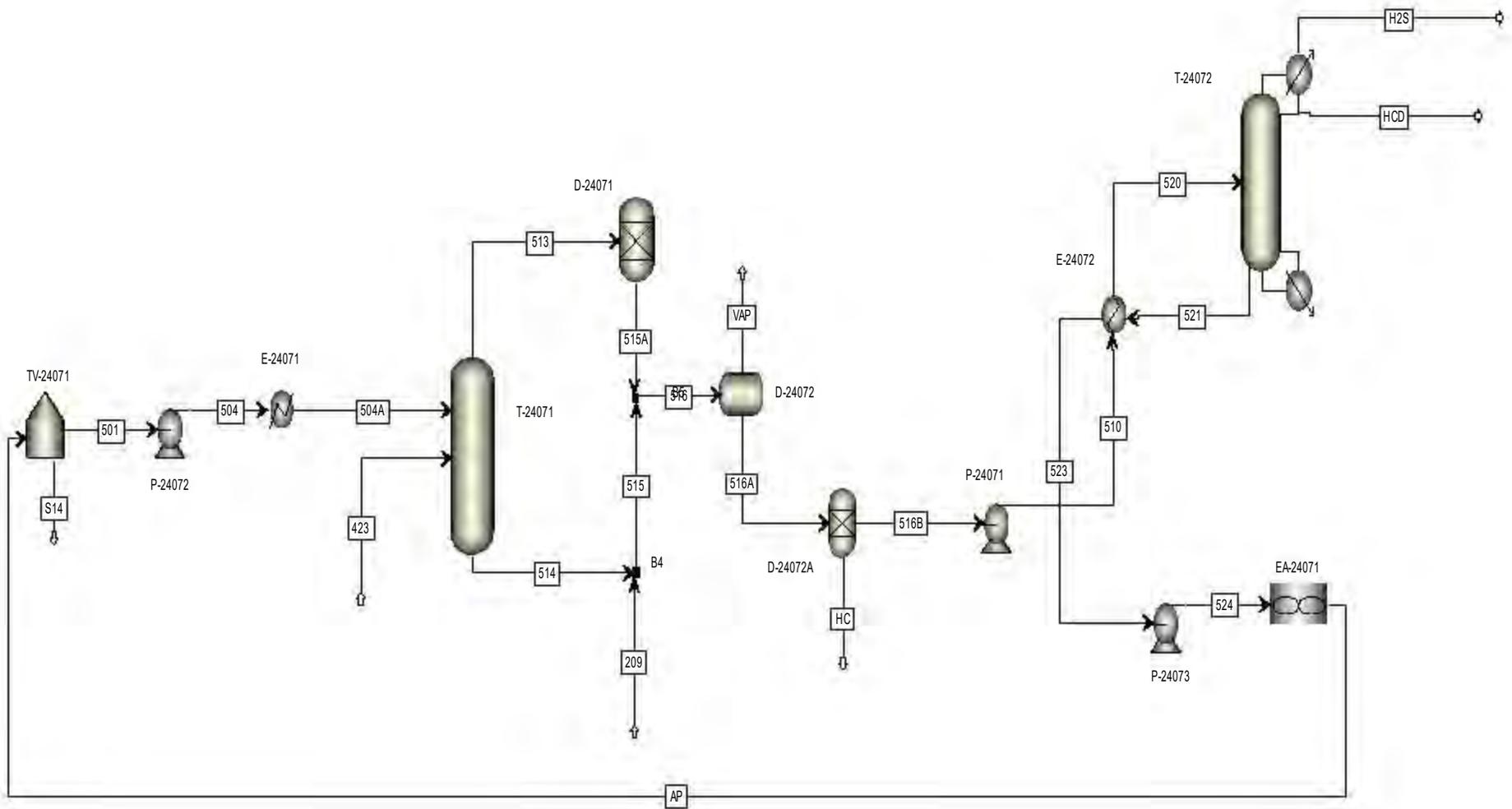


Ilustración 47. Esquema de Sección de Regeneración de Amina en Aspen Plus



7. Conclusiones

La herramienta de simulación Aspen Plus V8.8, permitió llevar a cabo la simulación de la Unidad Hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000” y con ello el análisis de los resultados obtenidos, logrando obtener productos y subproductos de la hidrodesulfuración que cumplen con las especificaciones y la normatividad en torno a la calidad de Diesel desulfurado (15 ppm), obteniendo una remoción de Azufre del 94.9% del azufre total de la corriente de entrada, la corriente de Diesel desulfurado que se obtiene de la simulación del proceso tiene 10.4 ppm de Azufre.

Para la simulación del proceso de hidrodesulfuración de la Unidad “U-24000” se buscaron datos de la cinética de las reacciones presentes en el proceso de hidrotratamiento del Diesel y es en este paso donde se presentaron ambigüedades con respecto a las bases de diseño reportadas en los documentos de PEMEX.

El punto crucial de esta Unidad es la Sección de Reacción, pues es donde se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación de los compuestos seleccionados que aportaron el porcentaje de Azufre y Nitrógeno respectivamente para la caracterización de la mezcla que recibe la unidad “U-24000”.

Pese a las ambigüedades presentes, en las secciones de la Unidad de Hidrodesulfuración se pueden apreciar los procesos físicos y químicos que se llevan a cabo, desde la eliminación de agua de la corriente de entrada a la Sección de Reacción gracias a la diferencia de densidades de los compuestos hasta las reacciones químicas para obtener nuestro producto final, seguido por Absorción y desorción química presentes en la Sección de Lavado de DEA y Regeneración de Amina respectivamente, donde se lleva a cabo la absorción química del H_2S presente gracias a las propiedades básicas de la Dietanolamina, pasando a la disminución de temperatura y presión para estabilizar el H_2 en la Sección de Compresión y Recirculación de gas.



Debido a las características químicas de los catalizadores, para el proceso es de gran importancia el catalizador que se empleará para llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración, pues será el encargado de ayudar para la remoción del Azufre de los compuestos empleados.



Bibliografía

- [1] S.J. Jones David y R. Pujadó Peter (2006), *Handbook of petroleum Processing*; Springer; pp: 321-327.
- [2] H. Gary, E. Handwerk y J.Kaiser Mark (2007); *Petroleum Refining Technology and Economics*; Quinta edición; CRC Press; pp. 199.
- [3] G. Speight James (2007); *The Chemistry and Technology of Petroleum*; Cuarta edición: Capitulo 22.
- [4] A. Leiva Miguel y Rodríguez Nicolás; *El Diesel*; consultado el 25 de septiembre de 2017; disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>
- [5] SEGOB (29 de agosto de 2016); Diario Oficial de la Federación; *Expedición de la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 Especificaciones de calidad de los petrolíferos*; Consultado el 26 de septiembre de 2016; disponible en: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016
- [6] Ramírez Solís Jorge; *Aspectos Relevantes en el desarrollo de catalizadores para la eliminación de azufre en combustibles de transporte*; UNICAT Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química; 17 de mayo de 2001.
- [7] Dragados Proyectos Industriales de México, S.A. de C.V. (1 de agosto de 2015); PEMEX; *Información de Ingeniería Básica*. PP. 3
- [8] C. Carlson Eric Aspen Technology, Inc (1996); *Don't Gamble With Physical Properties For Simulations*; Chemical Engineering Progress. PP: 35-46.
- [9] Instituto Mexicano del Petróleo, *Las mil y una posibilidades del petróleo: refinación*; consultado el 29 de octubre de 2017, disponible en: http://www.imp.mx/imprime10.php?val=petroleo/ninos/10_5.htm



[10] Vanrysselberghe, V., & Froment, G. (1996). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research And Development*, 35, 3311-3318.

[11] A. Meyers Robert; *Manual de Procesos de Refinación de Petróleo*; Tercera Edición; Tomo 1; 2004; Editorial McGraw-Hill Companies, pp. 404-425.

[12] Kiran y Paranje; *Alfa, Beta y Gamma alumina como catalizador*; The Pharma Innovation; 10 de julio de 2017.



Anexos

Cálculos de Composición de la corriente de entrada



Cálculos para la corriente de entrada

Dado que la composición de entrada a la Unidad Hidrodesulfuradora “U-24000” esta especificada en las bases de diseño como se muestra en la tabla 5, primero se calculó que porcentaje en volumen de diesel provenía de cada corriente, puesto que se recibe de la unidad “U-10000” y de la nueva unidad No. 5 como se muestra en la tabla 10.

Diesel (48.96% vol.)		
	“U-10000”	No. 5
Flujo m³/s	0.025401	0.005228
Total, m³/s	0.030629	

$$\% \text{ vol. de la unidad} = \left(\frac{\text{Flujo de la unidad}}{\text{flujo total}} \right) * 48.96$$

DIESEL (48.96%)	
“U-10000”	No. 5
40.6 % vol.	8.4 % vol.

De acuerdo a las bases de diseño, la corriente de entrada es de un flujo de 196408 kg/h y una densidad de 850.5 kg/m³, por lo tanto, el flujo volumétrico está dado por:

$$\text{Flujo volumétrico} = \frac{\text{flujo másico}}{\text{densidad}} = \frac{196408 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{858.4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 228.81 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Flujo volumétrico de cada componente:

$$\text{Flujo volumétrico} = \frac{\% \text{ volumen}}{100} * \text{flujo volumétrico}$$



Compuestos de Azufre en la corriente de entrada:

AZUFRE	DBT (97%)	4-MDBT (3%)
Diesel U-10000	1570.31	48.57
Diesel No. 5	175.13	5.42
GL	2007.66	62.09
ACL	118.88	3.68
Total	3871.98	119.75