



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE UN ESQUEMA DE
PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE CRUDO
PESADO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

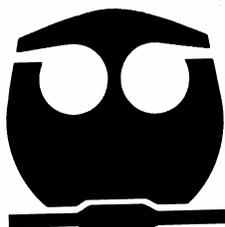
INGENIERÍA QUÍMICA - CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

P R E S E N T A :

IGNACIO ELIZALDE MARTINEZ

TUTOR:

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ



2006



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: Dr. Rafael Herrera Najera.
Secretario: Dr. Jose Antonio Domingo Muñoz Moya.
Vocal: Dr. Enrique Arce Medina.
1^{er} Suplente: M. en I. Martin Rivera Toledo.
2^{do} Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juarez.

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** y a la **Facultad de Química**, por la formación científica necesaria para realizar esta tesis.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por facilitarme sus instalaciones, material y apoyo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo económico brindado durante el periodo de estudios de la maestría.

A la **Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP)** por el apoyo económico otorgado.

Especialmente al **Dr. Jorge Ancheyta Juárez**, por su asesoría, dirección y revisión en la elaboración de esta tesis.

Al **Dr. J. Antonio D. Muñoz Moya**, por su apoyo y consejos valiosos.

DEDICATORIAS

A mis padres y a mis hermanos por tantos momentos agradables que hemos compartido.

A todas mis amigas y amigos y seres especiales que me han motivado para superarme cada día.

Dedico también este trabajo a mis compañeros de maestría, con quienes compartí desvelos y alegrías.

Y a los integrantes del grupo de trabajo del Dr. Ancheyta, que me han tratado muy bien.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS. | 7 |
| ÍNDICE DE TABLAS. | 9 |
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| OBJETIVOS | 15 |
| | |
| CAPITULO I. ANTECEDENTES. | 17 |
| 1.1 Propiedades de los crudos pesados. | 17 |
| 1.2 Situación mundial y nacional sobre producción de crudos pesados. | 20 |
| 1.3 Mejoramiento de crudos pesados. | 22 |
| 1.4 Potencial de ahorro energético en el hidrot ratamiento catalítico. | 26 |
| Conclusiones del Capítulo I. | 34 |
| | |
| CAPITULO II. EXPERIMENTACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO. | 36 |
| 2.1 Descripción de la experimentación en la planta piloto. | 36 |
| 2.2 Caracterización del crudo pesado de carga. | 37 |
| 2.3 Fraccionamiento del crudo pesado. | 38 |

| | |
|--|----|
| 2.4 Hidrotratamiento del residuo. | 42 |
| 2.5 Hidrotratamiento del destilado. | 47 |
| 2.6 Formulación del crudo mejorado y estimación de sus propiedades. | 49 |
| Conclusiones del Capítulo II. | 53 |
| | |
| CAPITULO III. EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS DE PLANTA PILOTO. | 55 |
| 3.1 Escalamiento de la planta de hidrotratamiento. | 55 |
| 3.1.1 Diferencias entre planta piloto y el proceso a mayor escala. | 57 |
| 3.2 Metodología de extrapolación de resultados de la planta piloto. | 58 |
| 3.2.1 Procedimiento de extrapolación de resultados. | 58 |
| 3.2.2 Extrapolación de resultados de planta piloto. | 60 |
| 3.2.3 Estimado del diferencial de temperatura en los reactores. | 62 |
| 3.2.4 Diagramas de bloques de la planta piloto el esquema a mayor escala. | 65 |
| 3.3 Simulación y validación del esquema de proceso propuesto. | 67 |
| Conclusiones del Capítulo III. | 71 |
| | |
| CAPÍTULO IV. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE ESQUEMA DE PROCESO. | 72 |
| 4.1 Descripción del esquema de proceso a mayor escala para el HDT de crudo pesado. | 72 |
| 4.2 Planteamiento de diferentes casos de integración energética. | 77 |

| | |
|---|-----|
| 4.1.1 Definición de casos de estudio de integración energética. | 78 |
| 4.1.2 Simulación de los casos de estudio. | 79 |
| 4.3 Resultados de la integración energética. | 79 |
| 4.4 Análisis de resultados de los casos de integración. | 83 |
| 4.5 Estimado de las áreas de intercambio térmico. | 86 |
| Conclusiones del Capítulo IV. | 91 |
| | |
| CONCLUSIONES GENERALES. | 92 |
| RECOMENDACIONES. | 94 |
| ANEXO A. REACCIONES DE HDT Y ECUACIONES DEL REACTOR. | 95 |
| ANEXO B. DIAGRAMAS DE FLUJO ENERGÉTICO. | 102 |
| ANEXO C. CURVAS COMPUESTAS. | 106 |
| ANEXO D. CURVAS GRAN COMPUESTAS. | 109 |
| ANEXO E. DIAGRAMAS DE MALLA. | 112 |
| | |
| REFERENCIAS | 116 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1.1 | Proporción de crudo pesado procesado en el SNR. | 22 |
| Figura 1.2 | Demanda mundial de productos destilados del petróleo. | 23 |
| Figura 1.3 | Diagrama de cebolla de un proceso. | 28 |
| Figura 1.4 | La curva compuesta. | 30 |
| Figura 1.5 | La curva gran compuesta para múltiples servicios. | 31 |
| Figura 1.6 | El diagrama de malla de un proceso. | 32 |
| Figura 1.7 | Relación entre el costo de operación e inversión en función de $\Delta T_{\text{mín}}$. | 33 |
| Figura 2.1 | Esquema del fraccionamiento de crudo pesado. | 39 |
| Figura 2.2 | Curvas de destilación de la carga y de los productos del fraccionamiento. | 40 |
| Figura 2.3 | Planta piloto de hidrotratamiento. | 42 |
| Figura 2.4 | Curvas de destilación de la carga y los residuos hidrotratados. | 46 |
| Figura 2.5 | Curvas de destilación del destilado antes y después del hidrotratamiento. | 49 |
| Figura 2.6 | Mezclado teórico de las fracciones hidrotratadas. | 50 |
| Figura 2.7 | Curvas de destilación de los productos hidrotratados y del crudo mejorado. | 52 |
| Figura 2.8 | Curvas de destilación del crudo pesado y el crudo mejorado. | 53 |
| Figura 3.1 | Perfil de temperatura en los lechos catalíticos de | 63 |

| | | |
|------------|--|----|
| | hidrodesmetalización de residuo. | |
| Figura 3.2 | Perfil de concentración de contaminantes en los lechos catalíticos de hidrodesmetalización de residuo. | 64 |
| Figura 3.3 | Esquema continuo de la planta piloto de HDT de crudo pesado. | 66 |
| Figura 3.4 | Esquema de proceso de HDT de crudo pesado a mayor escala. | 66 |
| Figura 3.5 | Curvas de destilación del crudo pesado y el crudo mejorado. | 70 |
| Figura 4.1 | Diagrama de flujo energético del esquema de proceso de crudo pesado. Caso base. | 73 |
| Figura 4.2 | Curva compuesta, Caso base. | 81 |
| Figura 4.3 | Comparación de demanda de servicios y recuperación de calor. | 83 |
| Figura 4.4 | Curva gran compuesta para el Caso base. | 84 |
| Figura 4.5 | Demanda de servicios múltiples para los cuatro casos de estudio. | 85 |
| Figura 4.6 | Comparación de las áreas de intercambio de calor para los cuatro casos. | 87 |
| Figura 4.7 | Diagrama de malla, Caso base. | 90 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 1.1 | Clasificación de los aceites crudos. | 18 |
| Tabla 1.2 | Propiedades y composición de los crudos pesados. | 19 |
| Tabla 1.3 | Producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras. | 21 |
| Tabla 1.4 | Límites de contenido de azufre en combustibles. | 25 |
| Tabla 2.1 | Propiedades físicas y químicas del crudo pesado. | 37 |
| Tabla 2.2 | Propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos del fraccionamiento del crudo pesado. | 39 |
| Tabla 2.3 | Balance de masa global y de azufre de la etapa de fraccionamiento. | 41 |
| Tabla 2.4 | Propiedades físicas y químicas de los productos de las dos etapas de hidrotratamiento del residuo. | 43 |
| Tabla 2.5 | Balance de masa global y por componente de la etapa de hidrodesmetalizado del residuo. | 44 |
| Tabla 2.6 | Balance de masa global y por componente de la etapa de hidrodesulfuración del residuo. | 45 |
| Tabla 2.7 | Propiedades del destilado hidrodesulfurado. | 47 |
| Tabla 2.8 | Balance de masa global y por componente de la etapa de hidrotratamiento del destilado. | 48 |
| Tabla 2.9 | Propiedades estimadas del crudo mejorado. | 51 |
| Tabla 3.1 | Extrapolación de la planta piloto de HDT del residuo. | 61 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 3.2 | Extrapolación de la planta piloto de HDS del destilado. | 62 |
| Tabla 3.3 | Resultados de la simulación y la extrapolación del residuo HDT. | 68 |
| Tabla 3.4 | Resultados de la simulación y la extrapolación del destilado HDS. | 69 |
| Tabla 4.1 | Lista de equipos de calentamiento y enfriamiento, Caso base. | 74 |
| Tabla 4.2 | Lista de equipos de proceso de HDT. | 75 |
| Tabla 4.3 | Tabla de corrientes calientes y frías del proceso de HDT de crudo pesado. | 80 |
| Tabla 4.4 | Demanda de energía, Caso base. | 82 |
| Tabla 4.5 | Coeficientes globales y áreas de transferencia de calor para el Caso base. | 87 |
| Tabla 4.6 | Equipos de transferencia de calor. | 88 |

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de un esquema de proceso de hidrotratamiento de crudo pesado desde el punto de vista energético, con base en un esquema a nivel planta piloto que contempla hidrotratamiento por separado del residuo y de la fracción ligera provenientes del procesamiento de un crudo pesado, con el fin de reducir el contenido de contaminantes e incrementar la producción de destilados en el crudo mejorado.

Se realizó el escalamiento de la planta piloto a un esquema de proceso a mayor escala, con el fin de representar la operación industrial, empleando para ello los datos de composición de las corrientes del proceso en planta piloto, temperaturas de los reactores y los flujos másicos. Para el escalamiento de los reactores y del esquema de proceso propuesto se emplearon, además de los datos experimentales, modelos y metodologías reportadas en la literatura, así como el simulador de procesos HYSYS para realizar los balances de masa y energía.

Con el balance de energía se efectuó el estudio de cuatro casos energéticos mediante intercambio térmico, con el fin de optimizar el uso de los servicios de calentamiento y enfriamiento y recuperar mayor cantidad de calor disponible de las corrientes del proceso de hidrotratamiento a escala mayor.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de hidrotratamiento tiene un alto potencial energético y el esquema energético del proceso a mayor escala puede optimizarse, con lo cual se obtienen ahorros significativos en el uso de energía.

ABSTRACT

A study of a process scheme of the hydrotreating of heavy crude is presented in this work. The study is based on a pilot plant scheme which includes separately hydrotreating of the residue and light fraction obtained from the fractionation of a heavy crude oil. The aim of hydrotreating of both fractions is to reduce the contaminant content and increase the production of distillates in the upgraded crude oil.

Scaling-up of the pilot plant to a larger scale process scheme was carried out in order to represent the commercial operation, by employing data of composition of pilot plant process streams, reactor temperatures, and mass flowrates. For scaling-up of reactors and of the proposed process scheme, in addition to experimental data, model and methodologies reported in the literature as well as HYSYS process simulator to simulate mass and energy balances were used.

Four energetic cases with heat exchange were performed with energy balance in order to optimize the use of cooling and heating utilities and recover more account of available heat of stream of the larger scale process.

The results show that hydrotreating process has high energetic potential and the energetic scheme of the larger scale can be optimized with which significantly energy saves can be obtained.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas la demanda de combustibles derivados del petróleo ha tenido un aumento creciente, lo que ha provocado la búsqueda de nuevos esquemas de refinación para aprovechar los crudos pesados.

Debido a esta situación, se han buscado opciones de mejoramiento de crudo, dentro de las cuales destaca por su eficacia el hidrotratamiento catalítico (HDT), ya que permite remover materiales contaminantes contenidos en el crudo tales como asfaltenos, metales, azufre y nitrógeno, así como reducción de viscosidad e incremento de la gravedad API de los crudos pesados y residuos. Sin embargo las condiciones de operación para que ocurran estos procesos son severas, es decir, altas temperaturas, presiones y relación de hidrógeno/hidrocarburo, en presencia de uno o varios catalizadores.

El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) ha desarrollado un proceso de hidrotratamiento de crudo pesado cuya principal característica es la operación a condiciones moderadas. Este proceso está orientado hacia la disminución de los contaminantes del crudo e incremento de destilados intermedios en el producto. La ubicación de la planta de hidrotratamiento de crudo pesado se ha propuesto antes del tren de refinación, ya que esto mejora la calidad de los productos obtenidos corriente abajo y permite mayor producción de fracciones de alta valor comercial.

Este proceso debe estudiarse exhaustivamente para garantizar su aplicación industrial exitosa, por lo que se deben prever aspectos tales como viabilidad del proceso, seguridad de operación e integración energética, entre otros. Debido a las altas temperatura relativas empleadas en el proceso de hidrotratamiento y la exotermicidad de las reacciones, es necesario realizar el estudio energético con el fin de reducir los costos derivados del gasto de energía con el fin de reducirlos mediante el aprovechamiento adecuado de las fuentes y los receptores de calor, empleando para ello la integración energética del proceso.

En este trabajo se abordan los aspectos anteriores de acuerdo a los siguientes capítulos:

Objetivos

Objetivo general

Realizar la integración energética de un esquema de proceso de hidrotratamiento de crudo pesado mediante simulación, a partir de la extrapolación de resultados experimentales de planta piloto empleando técnicas y modelos de escalamiento reportados en la literatura.

Objetivos específicos

- Analizar los datos experimentales del hidrotratamiento de crudos pesados a nivel planta piloto: fraccionamiento de crudo pesado, hidrotratamiento del residuo, hidrotratamiento del destilado o fracción ligera y formular el crudo mejorado, con el fin de disponer de datos reales y confiables para el estudio energético de la planta de hidrotratamiento de crudo pesado.
- Realizar el escalamiento de la planta piloto a un esquema de proceso a mayor escala mediante el empleo de técnicas y modelos reportados en la literatura.
- Simular el esquema de proceso a gran escala y comparar los resultados de la simulación con los obtenidos mediante el escalamiento con modelos de la planta piloto.
- Desarrollar diferentes opciones de integración energética del proceso de hidrotratamiento de crudos pesados con el fin de optimizar el esquema de intercambio térmico.
- Determinar los parámetros energéticos de los casos de estudio, como son: curva compuesta, gran curva compuesta, requerimiento de servicios de enfriamiento y de calentamiento, recuperación de calor, diferencial de temperatura mínima, red de intercambio de calor y área de transferencia de calor requerida.

OBJETIVOS

- Seleccionar el mejor caso desde el punto de vista energético, el cual será el que permite obtener mejor aprovechamiento energético del esquema de proceso.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

En las regiones petroleras del mundo la producción de crudo pesado tiende a incrementarse proporcionalmente mientras que la del crudo ligero decrece. El procesamiento de cada crudo difiere entre sí debido a sus propiedades físicas y químicas. Un crudo ligero contiene más hidrocarburos ligeros (gasolina, turbosina, diesel) que uno pesado, por lo que tiene mayor demanda y se cotiza a mejor precio. Sin embargo, el menor costo del crudo pesado hace potencialmente atractivo su uso en caso de contar con procesos adecuados que permitan su aprovechamiento. Con este fin muchos países industrializados se han dedicado a investigar esquemas de proceso y ya han encontrado formas convenientes de procesarlo. En nuestro país los centros de investigación se han abocado a resolver este problema y se han obtenido avances dignos de mención [1].

En este capítulo se tratan algunos aspectos fundamentales de la problemática del manejo y procesamiento de crudos pesados con base en sus propiedades físicas y químicas y del potencial energético del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado.

1.1 Propiedades de los crudos pesados

El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos; el contenido de carbono usualmente varía entre 82 y 87 % en peso y el contenido de hidrógeno entre el 10 y 14 % en peso [2]. Además el crudo contiene otros compuestos orgánicos e inorgánicos como el azufre, oxígeno, nitrógeno, sales metálicas y alcalinas disueltas (principalmente cloruro de sodio) y

metales tales como el vanadio y níquel, entre otros. Los crudos, dependiendo de sus propiedades físicas y químicas, se clasifican en convencionales y pesados.

De acuerdo con la propuesta realizada por el Instituto de Naciones Unidas para el Entrenamiento e Investigación (UNITAR, febrero 1981), un crudo pesado es considerado todo aquel producto con gravedad específica mayor de 0.934 a 60° F (20 °API) extraído de los yacimientos sin algún tratamiento químico previo y sin tomar en cuenta su estado físico (líquido o sólido a temperatura ambiente).

Por el contrario, los crudos convencionales o ligeros incluyen todos los productos líquidos con una gravedad específica menor a 0.904 a 60° F (25° API). La categoría de productos con gravedad específica entre 0.904 a 0.934 se clasifican como crudos intermedios, como se muestra en la Tabla 1.1. Además de estas divisiones principales, dentro de los crudos pesados se encuentran varios tipos, los cuales difieren considerablemente en sus propiedades, pasando de líquidos a semisólidos y cuyas variaciones están relacionadas con los problemas de su exploración, producción y uso. En la Tabla 1.2 se observa la subclasificación de los crudos y sus principales propiedades.

Tabla 1.1. Clasificación de los aceites crudos [3].

| Propiedad | Tipo de crudo | | | | |
|-------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Ligero | Intermedio | Pesado | | |
| | | | I | II | III |
| Densidad a 60/60° F | 0.769-0.903 | 0.904-0.934 | 0.935-0.965 | 0.966-0.993 | 0.994-1.040 |
| Gravedad API | 52.5-25.1 | 25-20 | 19.9-14.9 | 15-11 | 10.9-4.5 |
| Viscosidad, cSt a 38 °C | 1.5-50 | 40-400 | 100-1200 | 800-1500 | 1300-1500+ |
| a 100 °C | 7.6 | 6.7-23 | 11.5-42 | 32-47 | 44-170+ |
| Composición | | | | | |
| CCR*, % peso | >1-8 | 5-11 | 5-12 | 5-12 | 10-20 |
| Asfaltenos, % peso | 0.3 | >1-5 | 2-7 | 6-15 | 7-27 |
| (Ni+V), ppm | >10-60 | 70-200 | 120-260 | 180-550 | 210-1300 |
| % vol. a 200 °C | 10-70 | 3-20 | 0-10 | 0-6 | 0-4 |

*CCR: Carbón Conradson

El comportamiento de las propiedades es el siguiente: la viscosidad y contenido de azufre, asfaltenos y carbón Conradson generalmente tienden a incrementarse mientras que el contenido de nitrógeno crece muy ligeramente con significativas variaciones en el valor promedio conforme el crudo es más pesado. De la misma forma las fracciones ligeras obtenidas por debajo de 390° F muestran un constante decrecimiento en volumen con variaciones considerables entre los diferentes tipos de crudo.

Tabla 1.2. Propiedades y composición de los crudos pesados [3].

| Propiedades Composición | Crudos Intermedios | Tipos de crudo pesado | | |
|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|
| | | I | II | III |
| Campo | | | | |
| Profundidad prom. (m) | 580-2,140 | 770-1,600 | 450-1,200 | 120-910 |
| Valores extremos | 20-3,900 | 90-3,400 | 160-3,517 | 0-1,000 |
| Densidad a 60° F | 0.904-0.934 | 0.935-0.965 | 0.966-0.993 | 0.944-1.040 |
| Gravedad API | 25-20 | 20.1-14.9 | 15-11 | 11-1-4.5 |
| Viscosidad (cSt) a 100° F | | | | |
| Promedio | 40-425 | 410-1,200 | 800-1,320 | 1,320-100,000 |
| Valores extremos | 1250 | 21-1,600 | 190-18,000 | 150,000 + |
| % S (promedio) | 0.1-4.6 | 1.6-5 | 1.6-5 | 3.4-6.5 |
| Valores extremos | 5 | 5.5 | 7.5 (9.6) ^a | 0.1-7 |
| % N (promedio) | 0.1-0.74 | 0.22-0.9 | 0.2-0.80 | 0.1-0.9 |
| Valores extremos | 1.67 | 1.23 | ---- | ---- |
| % Asfaltenos (promedio) | 1-5.7 | 1-4 | 5.8-14.3 | 7-27 |
| Valores extremos ^b | 1-10 | 0.7-4.5 | 0.4-17 | 0.7-42 |
| % Carbón Conradson (promedio) | 2.8-12 | 4-11.1 | 1.4-13.8 | 8-21 |
| Fracción por debajo de 200° C ^b | 2.8-19 (27) | 0-10 (13.6) | 0-6 (20) | 0-4 (7) |
| Contenido de vanadio (ppm) | 40-156 | 100-228 | 156-413 | 100-1,200 |
| Valores extremos | 1.4-32 | ---- | 90 | 45-2,070 |
| Contenido de níquel (ppm) | 29-40 | 18-30 | 24-130 | 40-150 |
| Valores extremos (ppm) | 2-60 | ---- | ---- | 5-18 |

^a Valor del contenido de azufre excepcionalmente alto encontrado en Crudo Etzel (Oeste de Alemania).

^b Valores extremos entre paréntesis.

Como se observa en la Tabla 1.2 la composición y las propiedades físicas y químicas de los crudos pesados varían considerablemente, no sólo entre los diferentes tipos sino también dentro de cada tipo.

1.2 Situación mundial y nacional sobre producción de crudos pesados

La mayor producción en el mundo de energía proviene de los combustibles fósiles. En el año 2003 llegó a 88 % del total, con un incremento del 37 % en la demanda del petróleo crudo. El consumo de energía está creciendo rápidamente en Asia (7% en el año 2003), y China actualmente es el segundo mayor consumidor de petróleo después de Estados Unidos. Las reservas probadas de petróleo, (63 %), y las de gas (41 %), están concentradas en el Medio Oriente mientras que Rusia es el segundo país con mayor cantidad de reservas de estos combustibles [4]. El carbón mineral se encuentra repartido equitativamente entre Asia, Europa y Norteamérica.

El incremento promedio en la producción de petróleo a nivel mundial expresado como la relación de reservas/producción (R/P) ha permanecido en los últimos 20 años en un valor de 40, ello significa que con el ritmo actual de producción las reservas de petróleo conocidas sólo cubrirán la demanda de los próximos 40 años. Esto no incluye las reservas que pudieran descubrirse en el futuro así como los cambios en el consumo debidos al crecimiento de algunas regiones como Asia. La relación R/P varía de región en región, siendo en el Medio Oriente mayor de 80 y en Norteamérica menor a 20 [4].

El interés por los crudos pesados en el mercado internacional es relativamente bajo por sus propiedades físicas y químicas, sin embargo en las últimas décadas la demanda creciente de combustibles ha causado la disminución de las reservas mundiales de crudos ligeros. El total de las reservas probadas de crudo en el mundo es aproximadamente de 1.29 billones de barriles [5] de los cuales aproximadamente el 20 % corresponden a crudo pesado.

Las mayores fuentes de crudo pesado y asfaltos se encuentran en el Oeste de Canadá, el este de Venezuela y en la Unión Soviética (actualmente la Federación de Rusia) [6]. Otros productores en el hemisferio occidente incluyen México y Estados Unidos de América; Perú y Ecuador podrían producir más crudo pesado en el futuro. En la Tabla 1.3 se presentan los datos de producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras y una proyección al año 2010 [7].

Tabla 1.3. Producción de crudo pesado en las principales regiones petroleras [7].

| | 1990 | 1997 | 2000 | 2010 |
|----------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | miles de barriles por día | | | |
| California | 708 | 728 | 685 | 543 |
| Canadá | 449 | 800 | 781 | 1,244 |
| América Latina | 2,425 | 3,604 | 3,799 | 5,535 |
| Medio Oriente | 1,662 | 1,973 | 1,983 | 2,485 |
| Total | 5,244 | 7,105 | 7,248 | 9,807 |

La producción de crudo pesado ha sido y continuará siendo dominada por los proyectos en las regiones de Athabasca en Canadá y de Orinoco en Venezuela [8]. En Canadá la producción de crudos intermedio y pesado se ha incrementado cerca de 35 % desde 1995, alcanzando un nivel sin precedentes de más de 825,000 barriles por día (BPD) y se espera que en el 2006 se incremente a más de 2.9 millones de BPD según estimaciones [7].

En México se producen principalmente dos tipos de crudo: ligero (Istmo y Olmeca) y pesado (Maya) [9]. El crudo Maya representó al 1 de enero de 2005 el 52.2% de las reservas totales de aceite crudo de México, estimadas en 33.3billones de barriles de petróleo. En 2004, este crudo representó el 73% de la producción (2.46 millones de barriles diarios de un total de 3.38 millones barriles diarios), el 87% de las exportaciones (1.62 millones de un total de 1.87 millones de barriles por día) y el 37% del crudo procesado en el Sistema Nacional de de Refinación (SNR), respecto a la producción en ese mismo año [10].

La proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos procesada en las refinerías mexicanas ha aumentado progresivamente debido a la realización de los proyectos de reconfiguración en este rubro que se iniciaron en 1998 [11]. La cantidad de crudo pesado procesado en el Sistema Nacional de Refinación con el horizonte hacia el año 2014 se presenta en la Figura 1.1 [10].

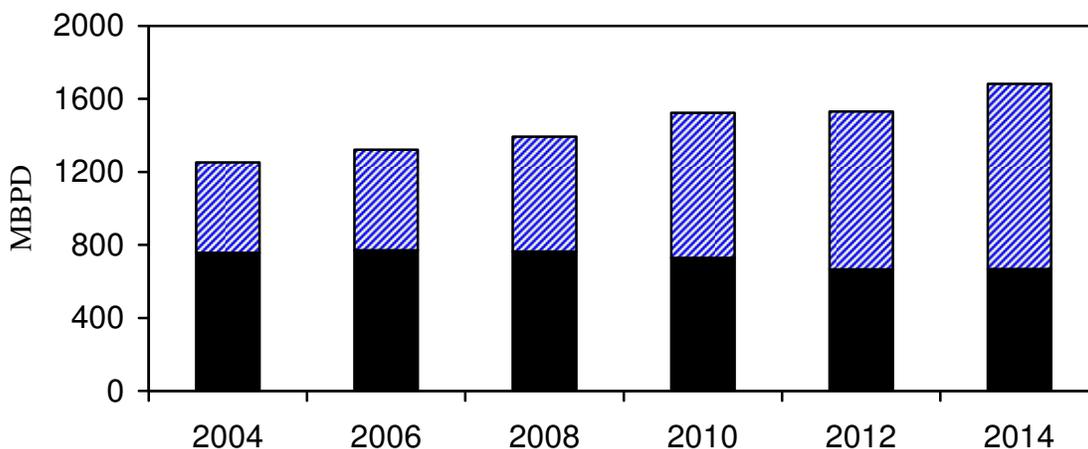


Figura 1.1 Proporción de crudo pesado procesado en el SNR [10]. (■)Crudo ligero, (▨)crudo pesado.

En la Figura 1.1 se observa que en México ha existido un crecimiento continuo en el procesamiento de crudos pesados y se espera que continúe esta tendencia en los próximos años.

1.3 Mejoramiento de crudos pesados

En los últimos 10 años han ocurrido cambios significativos en la industria del petróleo los cuales han propiciado modificaciones en las operaciones de refinación [12].

Las refinerías a nivel mundial han experimentado cambios de reconfiguración y modernización de sus unidades debido a las diferentes propiedades de los crudos de alimentación y la demanda creciente de productos que cumplan con las especificaciones ambientales actuales. Los destilados intermedios y las gasolinas son los productos más demandados a nivel mundial (Figura 1.2) [13], mientras que la tendencia en el suministro de crudo indica un crecimiento en volumen hacia los crudos pesados. Esto implica que se deben procesar mayores cantidades de crudo pesado [14,15].

La industria del petróleo ha enfocado sus esfuerzos para desarrollar procesos viables que permitan convertir las fracciones de alto punto de ebullición a productos con

mayor valor agregado. El propósito de estas tecnologías de proceso se ha orientado hacia la reducción del contenido de azufre y metales en la carga así como reducción del peso molecular e incremento en la relación hidrógeno/carbono (H/C) en los crudos [16].

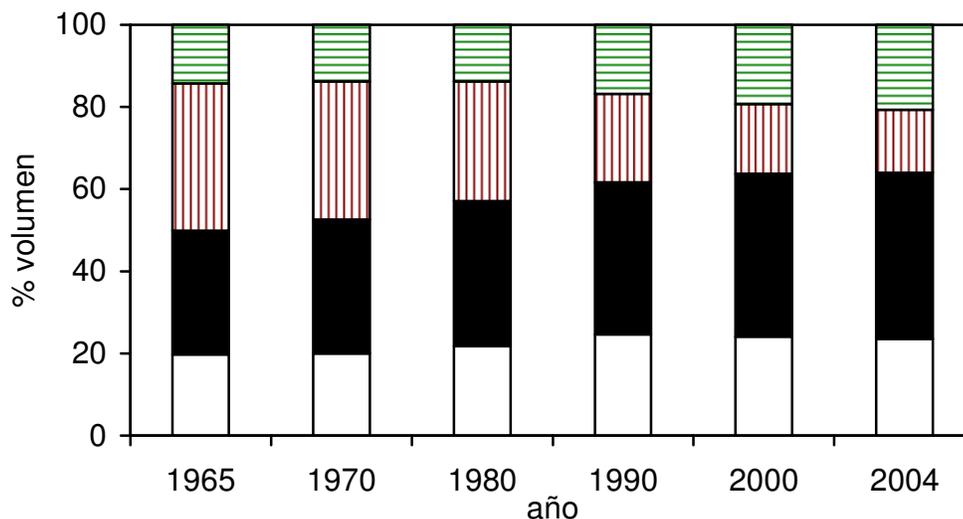


Figura 1.2 Demanda mundial de productos destilados del petróleo [13].

(□) Gasolinas, (■) destilados intermedios, (▨) aceite combustible y (▤) otros.

En la actualidad existen varias tecnologías en el mercado internacional para convertir residuos producidos en la destilación primaria y al vacío del petróleo crudo a productos de mayor valor agregado [17]. Algunos procesos ya cuentan con suficiente madurez tecnológica a nivel industrial, mientras que otros se encuentran en sus primeras fases de desarrollo a nivel comercial junto con los que están en fase de prueba de escalamiento. Algunos procesos que ya han sido comercializados y que no emplean hidrógeno para mejorar los crudos [18] son: reducción de viscosidad en sus variantes convencional y severa, y coquización; mientras que los procesos que emplean hidrógeno son el hidrotratamiento catalítico e hidrodeseintegración catalítica por medio de reactores de lecho fijo, lecho ebulente y lecho móvil.

Además, algunos licenciadores de la tecnología de procesos de hidrodeseintegración han llevado a cabo diseños de ingeniería que permiten evaluar la viabilidad técnico-económica del proceso al integrar un reactor de lecho fijo corriente abajo de los

convertidores de residuos pesados que permite mejorar la calidad de los productos [19].

El hidrotratamiento en lecho fijo se ha usado ampliamente tanto para tratar destilados como residuos de petróleo. Su uso en sus primeras fases se enfocó hacia el tratamiento de residuos para producir diesel con bajo contenido de azufre en Japón. Después de 1979, se ha puesto más énfasis y se han empleado más esfuerzos para incrementar la severidad del hidrotratamiento y obtener mayor selectividad hacia destilados intermedios. Las tecnologías representativas que emplean este tipo de reactor son los procesos Chevron OCR, IFP HYVAL y Unocal. Los reactores de lecho ebullente se emplean para el hidroprocesamiento de cargas con alto contenido de metales; las principales tecnologías comerciales son H-OIL y LC-Fining. Mientras que las tecnologías para el hidrotratamiento en fase dispersa, las cuales están en fase experimental, son CANMET, Super Oil Cracking y VEBA COMBI-Cracking (VCC) [19].

Entre estas opciones de mejoramiento de crudos pesados y residuos, el hidroprocesamiento continúa siendo uno de los procesos más utilizados debido a su flexibilidad para tratar diferentes fracciones de petróleo, desde nafta hasta residuo pesado. El mejoramiento de crudos pesados mediante el hidrotratamiento catalítico reduce de manera significativa la concentración de contaminantes como el azufre, metales y asfaltenos e incrementa el contenido de destilados ligeros, lo que permite la producción de crudos ligeros de alta calidad [20].

El proceso de hidrotratamiento (HDT) se define como un proceso catalítico que involucra reacciones de hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidrosmetalización (HDM), hidrosaromatización (HDA) e hidrosintegración (HDC) principalmente, de diferentes tipos de carga en presencia de hidrógeno [18]. Si el objetivo principal es la remoción de azufre se trata de un proceso de hidrosulfuración, pero si además de azufre se requieren eliminar compuestos de nitrógeno y metales y la saturación de compuestos aromáticos, el proceso involucra un hidrotratamiento o hidrogenación no destructiva sin cambio apreciable en el intervalo de ebullición del producto respecto a la carga. Por el contrario, si existe

modificación en el intervalo de ebullición, como pasa en los residuos, la hidrogenación es destructiva y se trata de una hidrodeseintegración [21,22].

En el caso de los crudos pesados, es necesario someterlos a un hidrotratamiento general, ya que se requiere reducir el contenido de residuales e incrementar el rendimiento de los destilados ligeros e intermedios, además de la eliminación de los heteroátomos contaminantes, ya que éstos originan problemas de corrosión de los equipos, disminución en la calidad de los productos y envenenamiento de catalizadores entre otros problemas [23,24].

México se ha unido a los esfuerzos de Europa, Estados Unidos, Japón y algunos otros países para mejorar la calidad del medio ambiente, y esto se refleja en las políticas de establecimiento de especificaciones de combustibles. En general, los propósitos de estas políticas están orientadas a reducir el contenido de azufre de todos los combustibles y producir gasolina reformulada sin plomo con limitadas cantidades de olefinas y aromáticos, introducir oxigenados y reducir los límites de la presión de vapor. En la Tabla 1.4 se muestran las especificaciones vigentes en Estados Unidos de la concentración máxima de azufre de algunos combustibles empleados para transporte e industrial. En México se han fijado estas especificaciones como meta para cumplir en el año 2007.

Tabla 1.4 Límites de contenido de azufre en combustibles [25].

| Producto | ppm en peso, máx. |
|-------------|-------------------|
| Gasolina | 15 |
| Turbosina | 3000 |
| Diesel | 15 |
| Combustóleo | 20,000 |

En México se procesa el crudo pesado mezclado con crudo ligero, el cual se encuentra en mayor proporción. Sin embargo, debido a la mayor disponibilidad relativa de los crudos pesados, es necesario encontrar alternativas de procesamiento para refinar crudo 100% pesado [8].

La mayor cantidad de reportes técnicos en la literatura especializada presentan un enfoque hacia el tratamiento y conversión de fracciones del petróleo y escasamente hacia el hidroprocesamiento del crudo pesado de manera integral. Los desarrollos tecnológicos en el área de hidrotratamiento de crudo pesado (100 % pesado) se han efectuado sólo a nivel experimental, [26,27], por lo cual es necesario realizar investigación en este campo.

1.4. Potencial de ahorro energético en el hidrotratamiento catalítico.

Todos los procesos, en mayor o menor medida son susceptibles de optimizarse y la refinación de crudos no es la excepción. Por esta razón, y para mantener rentable el proceso de refinación, no sólo son necesarios nuevos y mejores procesos sino también es muy importante incrementar la eficiencia de éstos [28].

En los procesos de refinación existen diversas corrientes calientes (fuentes de calor) y corriente frías (receptores de calor) que se pueden aprovechar para intercambiar calor y obtener con ello ahorros significativos en equipo de proceso y consumo de servicios auxiliares.

En el caso del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado desarrollado recientemente en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) [29], el cual, en una de sus configuraciones, se emplea como etapa previa al proceso de refinación, existen diversas corrientes con contenido energético importante. Los reactores de lecho fijo, que se han usado comúnmente para procesar cargas ligeras y gradualmente se ha modificado para procesar cargas pesadas como residuos atmosféricos [30], alcanzan temperaturas relativamente altas, por lo que comúnmente se utilizan varios lechos catalíticos en lugar de uno solo para enfriar el producto de reacción entre etapas. Es muy importante controlar la temperatura de reacción con el fin de prevenir el depósito de carbón en el catalizador y mantener la calidad del producto deseado. Para lograr lo anterior se introduce hidrógeno de apagado (“quench”) entre los lechos catalíticos para controlar la temperatura de reacción y mejorar el patrón de flujo en el reactor [31]. En otros casos se emplean intercambiadores de calor entre los lechos para el

mismo propósito. Los efluentes de los lechos enfriados son algunas fuentes de calor presentes en el proceso de hidrotreatmento.

Por otro lado, para acondicionar la carga que entra a los reactores de hidrotreatmento, se emplea comúnmente una batería de precalentadores que constituyen un receptor de calor que demanda grandes cantidades de energía [32].

Con las fuentes y receptores disponibles en el proceso de HDT se pueden obtener ahorros significativos al intercambiar calor entre estas corrientes de proceso; adicionalmente se debe optimizar el diseño del sistema de enfriamiento de los efluentes de los reactores con hidrógeno de apagado e intercambiadores de calor.

En un estudio reciente, se observó que el enfriamiento con hidrógeno de todos los lechos catalíticos de hidrotreatmento de residuo pesado no representa adecuadamente la operación de la planta piloto ni el óptimo aprovechamiento desde el punto de vista energético e inversión cuando se realiza la integración de toda la planta de hidrotreatmento catalítico de crudo o residuo pesado. Una combinación de hidrógeno de apagado e intercambiadores de calor para el enfriamiento del efluente del reactor se presentó como la mejor alternativa, ya que se reprodujeron aceptablemente los resultados de la experimentación y se redujeron los requerimientos de servicios auxiliares y el área total de transferencia de calor. [33].

Con estos antecedentes, es posible plantear un esquema de proceso que incorpore el sistema óptimo de enfriamiento entre lechos de los reactores con hidrógeno e intercambiadores y aprovechar estos últimos para precalentar la carga o acondicionar otras corrientes del proceso.

Para realizar el análisis energético de la planta de hidrotreatmento de crudo pesado se emplea la estrategia del diagrama de cebolla.

El diagrama de cebolla en la Figura 1.3 muestra la jerarquía de diseño de la mayoría de los procesos con el reactor (R) como el corazón del sistema, el sistema de separación (SS), la red de recuperación de calor de calor (RRC) y los servicios auxiliares (SA). Algunos procesos novedosos consideran una capa adicional en el diagrama referente al tratamiento de efluentes el fin de prever y regular las emisiones contaminantes del proceso.

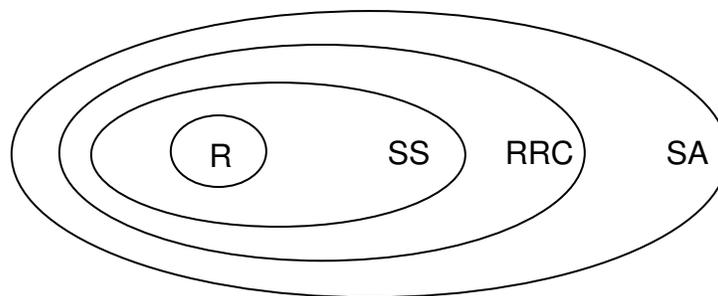


Figura 1.3. Diagrama de cebolla de un proceso

La red de recuperación de calor es un aspecto clave en el diseño de los procesos químicos. Se han reportado ahorros de energía del 20-30 % junto con ahorros de capital cuando se mejora el diseño de la red de intercambio térmico [34]. Se ha requerido de la extensión del método del punto de pliegue hacia el sistema de separación y el sistema de reacción para garantizar el ahorro óptimo de energía [35-37].

El desarrollo de estrategias para la síntesis de las redes de intercambio de calor en las últimas dos décadas ha reportado avances significativos utilizando tanto el método de punto de pliegue como las técnicas de programación matemática que involucran los métodos algorítmicos con enfoque secuencial o simultáneo [38]. En lo que respecta a la aplicación de las técnicas de programación matemática, muchas publicaciones documentan la obtención de diseños óptimos con potencial económico y que satisfacen las necesidades energéticas de los procesos considerados [39-45]. Sin embargo, el empleo de software especializado para este propósito, las limitaciones de esas técnicas y el tiempo empleado en el diseño del modelo para la red de intercambio de calor han limitado su uso a estudios específicos.

El método del punto de pliegue es la herramienta más utilizada para el diseño de redes de intercambio de calor debido a la facilidad de implementación. Con el método de punto de pliegue se pueden optimizar los intercambios térmicos para minimizar la cantidad de servicios de calentamiento y enfriamiento y área de transferencia de calor [46]. Está basado en la primera y la segunda leyes de la termodinámica.

Los principales objetivos del diseño que contempla el método de punto de pliegue son los siguientes:

Consumo mínimo de servicios. El punto de inicio de la integración energética es el cálculo de los requerimientos mínimos de servicios auxiliares de calentamiento y enfriamiento para la red de intercambio de calor. El algoritmo para el cálculo de los servicios fue publicado en 1978 por Linnhoff. Estos cálculos se llevan a cabo sin tener que especificar la red de intercambio térmico [47,48].

Área mínima y número de unidades de intercambio de calor. Cuando ya se ha establecido el consumo mínimo de servicios, se debe optimizar el costo de capital minimizando el número de unidades de transferencia de calor y el área total de transferencia [49]. Algunos algoritmos para el cálculo del área mínima total de transferencia de calor se han reportado anteriormente [50,51], mientras que el cálculo del número mínimo de unidades de transferencia de calor deducido del teorema de Euler fue dado por Linnhoff y simultáneamente por Hohmann [52].

Red de costo mínimo de inversión. Consiste en determinar la configuración final de la red de intercambio de calor que corresponde al costo mínimo de la inversión y que cumple con las restricciones del consumo mínimo de servicios y el número mínimo de unidades de intercambio.

Los parámetros energéticos obtenidos del método del punto de pliegue son los siguientes:

La curva compuesta.

La curva compuesta consiste en un diagrama de perfiles de temperatura-entalpía (T-H) del calor disponible en el proceso (curva compuesta caliente) y las demandas de calor en el proceso (curva compuesta fría), Figura 1.4

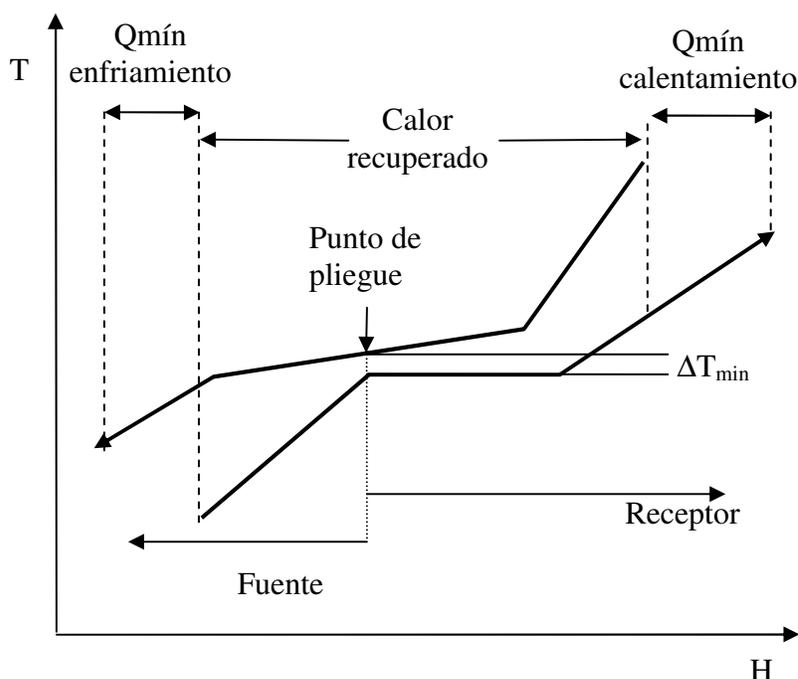


Figura 1.4 La curva compuesta.

Esta curva contiene información como la temperatura a la que existe el mayor acercamiento entre las curvas caliente y fría, la cual es la temperatura de punto de pliegue, puesto que es donde existen mayores restricciones para el diseño del sistema de recuperación de calor, que a su vez divide la fuente de calor (hacia la izquierda) y el receptor de calor (hacia la derecha). También permite determinar los requerimientos mínimos de servicios auxiliares y la cantidad de calor recuperado.

La curva gran compuesta.

Sirve para identificar las fuentes de calor y los receptores de calor acumulados así como los niveles de temperatura en que se necesita la energía, lo que permite ajustar adecuadamente la carga térmica, para evitar su degradación prematura al utilizar gradientes de temperatura excesivos entre los servicios y el proceso (Figura 1.5).

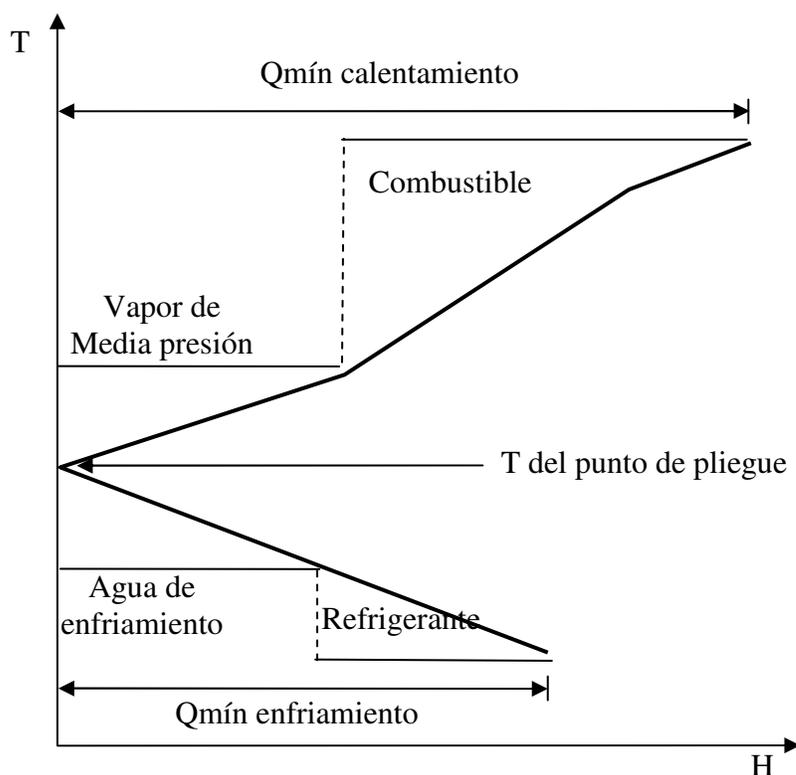
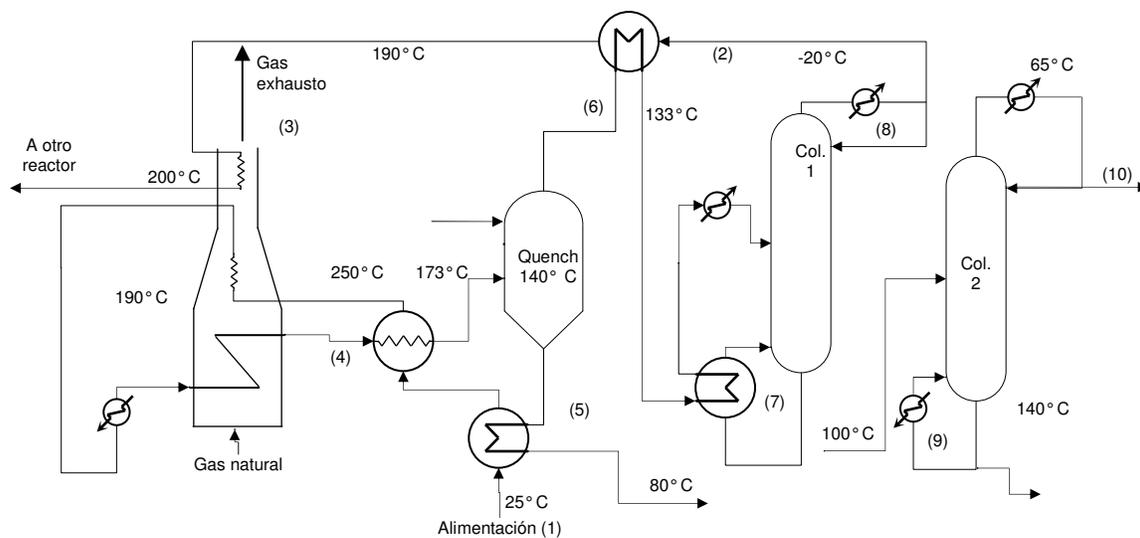


Figura 1.5 La curva gran compuesta para múltiples servicios.

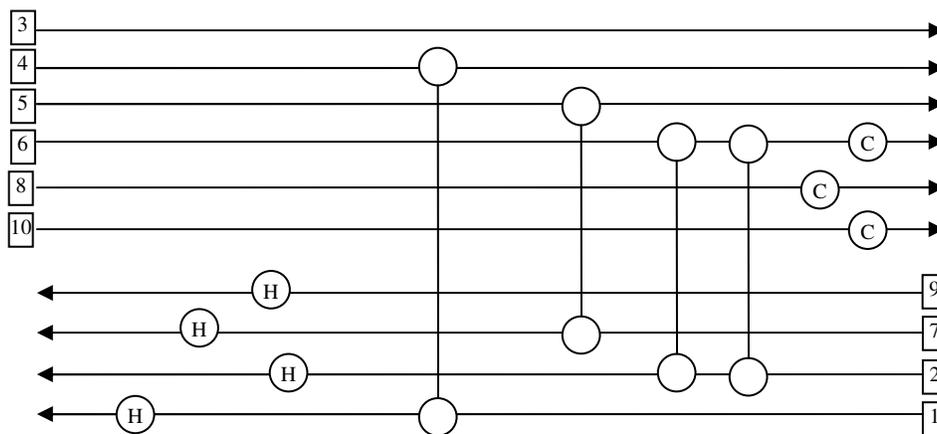
Diagrama de malla.

Es la representación esquemática de la red de intercambio térmico. Consiste en un diagrama donde las corrientes se representan como flechas con el sentido de las mismas hacia la derecha y en la parte superior cuando se trata de corrientes calientes y hacia la izquierda y en la parte inferior cuando se trata de corrientes frías.

Los intercambiadores se representan con dos círculos conectados por una línea vertical y los servicios como círculos solos. En la Figura 1.6 se muestra (a) un proceso de intercambio de calor entre las corrientes de alimentación, rehervidores y condensadores y el reactor y (b) su correspondiente diagrama de malla.



a) Diagrama de flujo de proceso



b) Diagrama de malla

Figura 1.6. El diagrama de malla de un proceso [35].

$\Delta T_{\text{mín}} \text{ óptima.}$

Es el acercamiento de temperaturas que minimiza el costo total de la red de intercambio de calor (Figura 1.7), en la que están involucrados tanto los costos de operación (servicios auxiliares) como el área total de transferencia de calor (número de unidades) [50]. Generalmente se emplean modelos simples para estimar el costo de la red con algunas ventajas como la rapidez del cálculo [53], aunque también se usan como preliminares y posteriormente se corrigen con otros más detallados para obtener una correcta predicción del costo mínimo real [54].

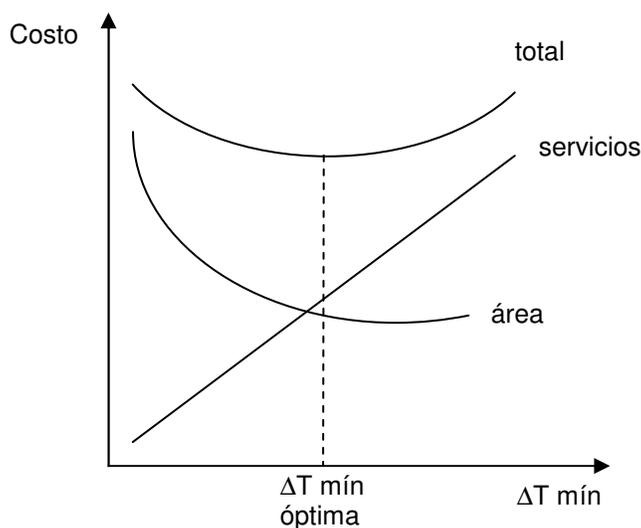


Figura 1.7 Relación entre el costo de operación e inversión en función de $\Delta T_{\text{mín}}$ [54].

El procedimiento para la integración energética de un proceso nuevo se resume en los siguientes puntos:

- Realizar el balance de materia y energía del proceso.
- Aplicar el método del punto de pliegue para varios casos.
- Diseñar los esquemas de intercambio preliminares.
- Optimizar el diseño de la red, adicionando nuevos cambiadores y quitando algunos que violen la diferencia de temperatura.
- Seleccionar el mejor caso desde el punto de vista del máximo ahorro energético.

Actualmente se están realizando trabajos de investigación donde se lleva a cabo el diseño y el control de los procesos simultáneamente. Estos diseños contemplan la satisfacción de las restricciones tales como las especificaciones de la calidad del producto, dimensiones óptimas del equipo de proceso, límites en el cambio de composición u oscilación en los componentes de la alimentación, fuerzas impulsoras en calentadores, enfriadores e intercambiadores, límites de flux de calor en los equipos, límites de temperatura de entrada y salida de los servicios, presión de

operación, niveles de líquido en las columnas y reflujos, flujos máximos y mínimos de los servicios, entre otros para encontrar la mejor solución al problema de diseño, tanto desde el punto de vista técnico como económico. La solución de estos problemas requiere la realización del diseño óptimo del proceso por medio de variables discretas (número de equipos de transferencia de calor, número de platos de la torre de destilación, etc.) y de variables continuas (dimensiones de los equipos, condiciones de operación) así como el diseño óptimo del sistema de control en términos de pares de variables manipuladas y controladas. Esto requiere la solución de los problemas de Optimización Dinámica Entera – Mixta (MIDO en inglés), los cuales en general son una tarea bastante difícil. Debido a esa complejidad mencionada, se acostumbra simplificar el problema dinámico usando criterios tradicionales como asumir algunas variables constantes y resolver para otras [55].

En este trabajo se realiza únicamente la optimización energética con la operación de la planta en estado estacionario, ya que el diseño de la planta no está sujeto a optimización.

Conclusiones del Capítulo I.

Con base en lo anteriormente expuesto, se puede establecer que el problema de procesamiento de los crudos pesados para convertirlos a crudos ligeros se ha incrementado a últimas fechas, por lo que es necesario desarrollar nuevas opciones que permitan su aprovechamiento, es decir, incrementar la cantidad y calidad de los productos obtenidos e integrar el proceso para reducir los costos. Existen varias tecnologías que permiten producir productos con mayor valor agregado a partir de crudos pesados, dentro de las cuales el hidrotratamiento es la alternativa más común debido a su flexibilidad para el procesamiento de este tipo de hidrocarburos, puesto que permite obtener crudos con menor concentración de contaminantes y mayor contenido de combustibles y por lo tanto mayor cotización en el mercado.

Debido al potencial energético que existe en el proceso de hidrotratamiento de crudo pesado es factible realizar la integración térmica mediante el método del punto de pliegue, el cual es una vía común y ampliamente aceptada por los ahorros

significativos que reporta, para obtener beneficios económicos mediante la reducción de los servicios de calentamiento y enfriamiento y la reducción del área de intercambio de calor.

CAPITULO II

EXPERIMENTACIÓN A NIVEL PLANTA PILOTO.

2.1 Descripción de la experimentación a nivel planta piloto.

El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) durante varios años ha realizado trabajos de investigación en el área de procesamiento de crudos pesados. Los resultados de estas investigaciones han sido la optimización de las condiciones operación del sistema de reacción, la selección de los mejores catalizadores y el desarrollo de esquemas de proceso técnicamente viables.

Recientemente, el IMP ha desarrollado una tecnología para el hidrotratamiento de crudos y residuos pesados para producir crudos mejorados con bajo contenido de contaminantes y que producen alto rendimiento de destilados ligeros.

En este capítulo se reportan los resultados experimentales del hidrotratamiento de un crudo pesado obtenidos a escala piloto, con el fin de contar con datos experimentales confiables de las corrientes del proceso, como los flujos y composición de las corrientes, porcentajes de remoción de contaminantes, expansiones volumétricas y calidad de los productos, y posteriormente emplearlos en la simulación del proceso a gran escala y realizar el análisis energético. Las etapas experimentales empleadas para el hidrotratamiento son las siguientes:

- Caracterización de la carga (crudo pesado).
- Fraccionamiento del crudo pesado.
- Hidrotratamiento del residuo.
- Hidrotratamiento del destilado.
- Formulación del crudo mejorado y estimación de sus propiedades.

Estas etapas se llevaron a cabo en estado estacionario. Los resultados obtenidos se reportan a continuación.

2.2 Caracterización del crudo pesado de carga.

Para la caracterización del crudo pesado se utilizaron los métodos normalizados internacionales de la American Society for Testing and Materials (ASTM), y se obtuvieron los resultados reportados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas del crudo pesado.

| Propiedades | Método ASTM | Crudo pesado |
|------------------------------|-------------|--------------|
| Peso específico 20/4 °C | D-1298 | 0.9234 |
| Gravedad API | D-287 | 21.24 |
| Azufre total, % peso | D-4294 | 3.501 |
| Nitrógeno total, ppm | D-4629 | 3,845 |
| Carbón Ramsbottom, % peso | D-524 | 10.48 |
| Asfaltenos, % peso | D-3279 | 9.51 |
| Níquel, ppm | IMP QA-006 | 52.64 |
| Vanadio, ppm | | 247.7 |
| (Ni+V), ppm | | 300.3 |
| Destilación TBP, °C | D-2892 | |
| TIE/5 % vol. | | 13/94 |
| 10/15 % vol. | | 130/161 |
| 20/25 % vol. | | 199/236 |
| 30/55 % vol. | | 269/309 |
| 40/45 % vol. | | 344/379 |
| 50/55 % vol. | | 423/467 |
| 60/65 % vol. | | 509/ --- |
| Rendimiento a 538 °C, % vol. | | 63.2 |

Como se observa en la tabla anterior, con referencia a la clasificación de los crudos expuesta en el capítulo anterior, el crudo de carga presenta propiedades de un crudo pesado con alto contenido de contaminantes, por lo que es necesario procesarlo antes de enviarlo al tren de refinación.

2.3 Fraccionamiento del crudo pesado.

Es necesario separar las fracciones ligera y pesada del crudo de carga para hidrotratarlas por separado por las siguientes razones:

- Los catalizadores para hidrotratamiento de fracciones pesadas son selectivos para cortes con temperaturas de ebullición mayores a 390° C.
- Permite reducir el tamaño del reactor de hidrotratamiento que opera a condiciones más severas.
- La nafta contenida en la fracción ligera precipita los asfaltenos contenidos en el residuo y éstos se pueden depositar en los equipos y tuberías provocando problemas en el flujo, corrosión de los materiales, envenenamiento de otros catalizadores así como el incumplimiento de las especificaciones de la gasolina, entre otros.

El catalizador de hidrotratamiento de la fracción ligera es sólo para hidrodesulfuración, ya que los metales sólo están presentes en la fracción pesada y por ello no hay necesidad de hidrodesmetalización del destilado. También el diseño de este catalizador contempla las condiciones de operación menos severas respecto a las del hidrotratamiento del residuo y es más sensible a los metales ya que se prevé que no existen en dicha fracción.

Por lo anterior, resulta conveniente realizar la separación de las fracciones e hidrotratarlas por separado, ya que se obtienen ahorros en inversión en equipos y catalizador.

Para efectuar el fraccionamiento se introduce el crudo pesado en un recipiente que se mantiene a presión atmosférica y luego se incrementa la temperatura en el fondo lentamente, para evitar la desintegración térmica de la muestra, simulando una destilación flash (Figura 2.1). Este proceso se repite por dos veces a presiones subatmosféricas con el fin de agotar las fracciones ligeras. El producto ligero total, es decir el producto del domo de la destilación obtenido a diferentes presiones de operación de la columna, se almacena en un recipiente para su posterior hidrotratamiento. El resto lo constituye el producto pesado, el cual permanece en la

unidad de destilación. Ambos productos se caracterizan antes de entrar a la siguiente etapa en el hidrotratamiento.

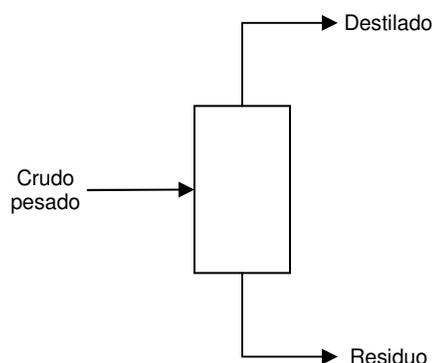


Figura 2.1. Esquema del fraccionamiento de crudo pesado.

Las propiedades del residuo y del destilado, obtenidos del proceso de destilación se muestran en la Tabla 2.2, junto con el método empleado para su caracterización.

Tabla 2.2. Propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos del fraccionamiento del crudo pesado.

| Propiedades | Método ASTM | Residuo | Destilado |
|---------------------------|-------------|---------------|---------------|
| Peso específico 20/4° C | D-1298 | 1.0189 | 0.8079 |
| Gravedad API | D-287 | 6.97 | 42.98 |
| Azufre total, % peso | D-4294 | 4.78 | 1.1921 |
| Nitrógeno total, ppm | D-4629 | 4,082 | 129 |
| Carbón Ramsbottom, % peso | D-524 | 17.61 | --- |
| Asfaltenos, % peso | D-3279 | 17.72 | --- |
| Níquel, ppm | IMP QA-006 | 87.6 | 0 |
| Vanadio, ppm | | 411.5 | 0 |
| (Ni+V), ppm | | 499.1 | 0 |
| Rendimiento, % vol. | D-2892 | 538° C (31.3) | 396° C (99.0) |

En la tabla anterior se observa que el residuo presenta mayor concentración de contaminantes de azufre y nitrógeno que el destilado, y prácticamente contiene la cantidad total de metales que había en el crudo pesado. Los asfaltenos están presentes sólo en el residuo, ya que son compuestos de alto peso molecular así como el carbón Ramsbotton. El rendimiento volumétrico a 538° C del residuo es muy alto, por ello se debe procesar para incrementar la producción de gasolina y destilados intermedios, que es uno de los objetivos del hidrot ratamiento.

Las curvas de destilación del destilado y del residuo (Figura 2.2), muestran claramente la separación de los productos ligeros y pesados en la etapa de fraccionamiento. Prácticamente en el destilado se concentran los productos ligeros e intermedios mientras que el residuo contiene los componentes de mayor temperatura de ebullición.

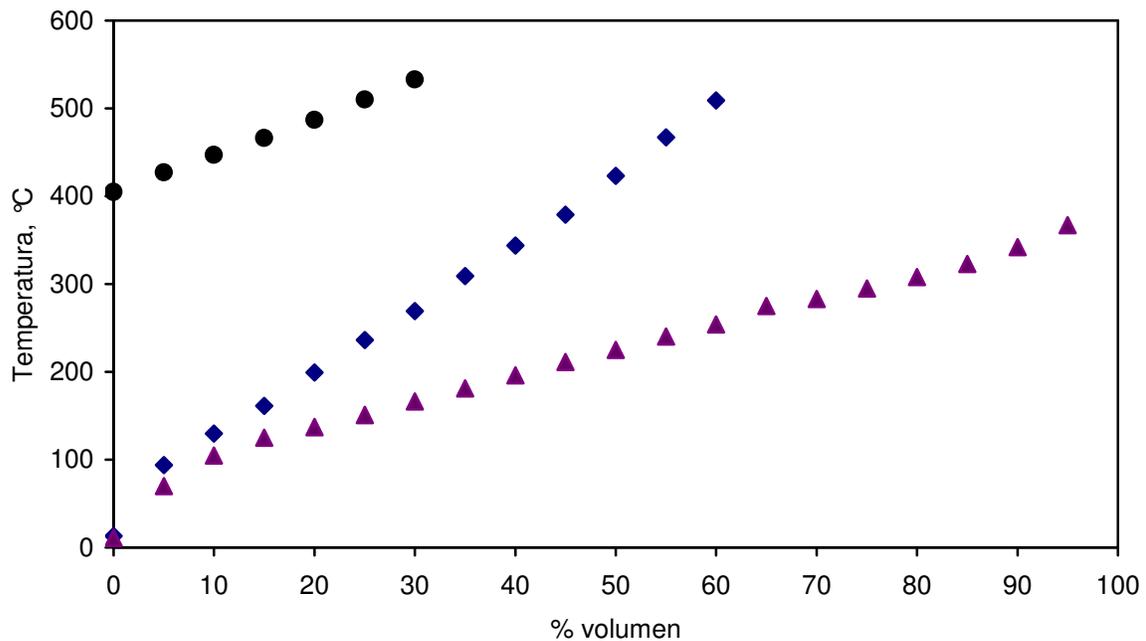


Figura 2.2. Curvas de destilación de la carga y de los productos del fraccionamiento. (◆)Crudo pesado, (●)residuo, (▲)destilado

Con los datos experimentales mostrados en la Tabla 2.2 y las cantidades másicas experimentales se procedió a realizar el balance de masa global y por componente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.3.

Del balance de masa del equipo de fraccionamiento se observa que la mayor cantidad de masa está contenida en el residuo, es decir, hay una proporción mayor de moléculas de alto peso molecular en el crudo pesado, por lo tanto el contenido de destilados ligeros e intermedios en el crudo pesado representa una proporción menor.

Tabla 2.3. Balance de masa global y de azufre de la etapa de fraccionamiento.

| | Crudo pesado, kg | Destilado kg | Residuo kg | Diferencia kg | Diferencia % masa |
|-------------------|-------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|
| Balance global | 37.00 | 13.85 | 23.14 | 0.01 | 0.03 |
| Balance de azufre | 1.295 | 0.165 | 1.106 | 0.024 | 1.85 |

Las pérdidas de masa en el balance global son menores al 0.05%, por lo que se considera que la operación de fraccionamiento del crudo pesado fue correcta, puesto que el error está dentro de la incertidumbre experimental.

Respecto al balance de azufre, las pérdidas son menores al 2 %, las cuales se atribuyen al error adicional de medición experimental de azufre. El nitrógeno a la salida del equipo de fraccionamiento está contenido tanto en las sales amoniacales, que se producen durante la separación de las fracciones y que se precipitan al fondo del equipo de destilación, como en el crudo recuperado en el fondo y domo de la torre. En esta etapa existe también la precipitación de los asfaltenos al fondo de la torre de fraccionamiento, por lo que se espera que el residuo contenga mayor cantidad de estos compuestos así como metales puesto que están contenidos en los asfaltenos.

2.4 Hidrotratamiento del residuo.

El proceso de hidrotratamiento catalítico del residuo se lleva a cabo en dos etapas, ya que esto permite el mejoramiento sustancial del crudo y el aprovechamiento óptimo de los catalizadores [56].

La primera etapa es de hidrodesmetalización (HDM) en un reactor de lecho fijo que opera de forma isotérmica por medio de un sistema de resistencias eléctricas. En esta etapa se alimenta el residuo, previa mezcla con hidrógeno, misma que pasa a través del lecho catalítico, a condiciones de operación seleccionadas, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrodesmetalizado. La siguiente etapa, de hidrodesulfuración (HDS) del residuo, es similar a la primera, sólo que emplea un catalizador selectivo para remover azufre.

Estas etapas se llevaron a cabo en la planta piloto de hidrotratamiento mostrada en la Figura 2.3, la cual consta de la sección de alimentación del residuo e hidrógeno, el reactor con el catalizador selectivo y separadores de los productos resultantes, así como un sistema de medición e identificación de los gases producto de la reacción.

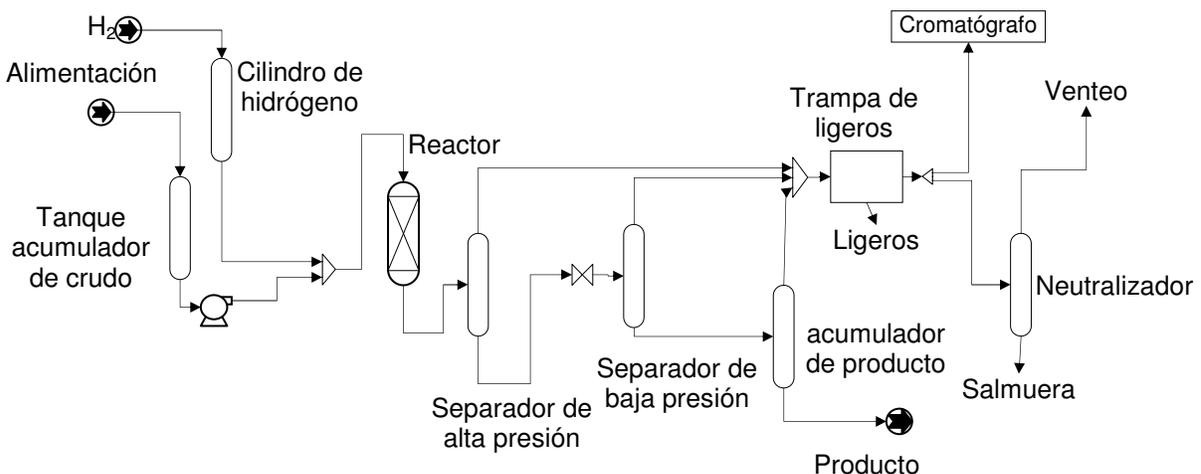


Figura 2.3. Planta piloto de hidrotratamiento.

Como producto de las etapas de hidrotratamiento del residuo, se obtienen el residuo hidrodesmetalizado y el residuo hidrodesulfurado. Ambas fracciones se caracterizan por separado y se reportan en la Tabla 2.4.

Como se observa en la Tabla 2.4, al adicionar hidrógeno al residuo, se obtienen productos con menor densidad, es decir, más ligeros, puesto que se incrementa la relación hidrógeno/carbono en el residuo.

Respecto a los contaminantes, se obtuvo como producto de la reacción de las dos etapas respecto al residuo de alimentación un porcentaje en peso de hidrodesmetalización e hidrodesulfuración de 79.5 y 59.6%, respectivamente, mientras que la concentración de carbón Ramsbottom disminuyó en 51%. Los asfaltenos se redujeron en 51.5% y la concentración de nitrógeno en 59.8%.

Tabla 2.4. Propiedades físicas y químicas de los productos de las dos etapas de hidrotratamiento del residuo.

| Propiedades | Método ASTM | Residuo HDM | Residuo HDS |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Peso específico 20/4 ° C | D-1298 | 0.9695 | 0.9368 |
| Gravedad API | D-287 | 14.0 | 19.06 |
| Azufre total, % peso | D-4294 | 1.747 | 0.982 |
| Nitrógeno total, ppm | D-4629 | 3,050 | 1,643 |
| Carbón Ramsbottom, % peso | D-524 | 12.33 | 8.63 |
| Asfaltenos, % peso | D-3279 | 12.02 | 8.59 |
| Níquel, ppm | IMP QA-006 | 54.1 | 45.0 |
| Vanadio, ppm | | 192.6 | 156.5 |
| (Ni+V), ppm | | 246.7 | 201.5 |
| Rendimiento a 538 ° C, % vol. | D-2892 | 51.8 | 72.6 |
| Expansión volumétrica, % vol. | | 0.06 | 1.49 |

En la primera etapa, HDM, ocurren también reacciones de hidrodesulfuración, mientras que en ambas etapas hay una reducción significativa de asfaltenos, producto de la hidrodesintegración de los compuestos de alto peso molecular. El

rendimiento de los productos a 538° C también se incrementa sucesivamente respecto al residuo de carga. En la etapa de hidrosulfuración ocurren en menor medida reacciones de hidrometalización.

Se obtuvo una expansión volumétrica significativa en la etapa de hidrosulfuración, lo cual contribuye a la producción de destilados intermedios e incremento del volumen de producción.

Con los datos de concentración de heteroátomos de los productos de las dos etapas de hidrotreamiento del residuo y con las mediciones de masa se procedió a realizar el balance global y por componente correspondiente a estas etapas, como se muestra en las Tablas 2.5 y 2.6. Es necesario aclarar que como producto de cada etapa se obtuvieron gases amargos, en los que está contenido el H₂S, del cual se obtiene la cantidad de azufre que se emplea para realizar el balance. Para el balance de hidrógeno, se tomaron los datos experimentales de entrada y salida de este gas en las etapas de hidrotreamiento.

Tabla 2.5. Balance de masa global y por componente de la etapa de hidrometalizado del residuo.

| Balance | HDM | | g | % masa |
|----------------|---------|--------|------------|------------|
| | Entrada | Salida | Diferencia | Diferencia |
| | g | g | g | % masa |
| Global | 1030.2 | 1028.2 | -2.0 | 0.19 |
| Azufre | 45.12 | 43.58 | 1.54 | 3.41 |
| Metales (Ni+V) | 0.514 | 0.254 | 0.26 | --- |
| Nitrógeno | 4.21 | 3.14 | 1.07 | --- |
| Hidrógeno | 86.2 | 76.92 | 9.28 | --- |

En esta etapa el porcentaje de hidrosulfuración fue de 63.5% y el de hidrometalización de 50.6%. Mientras que el porcentaje de remoción de nitrógeno fue de 25.4%.

La masa de residuo hidrotratada es sólo una fracción de la masa obtenida como residuo en la etapa de fraccionamiento, ya que el resto del residuo se procesó con otras condiciones de severidad.

Tabla 2.6. Balance de masa global y de azufre de la etapa de hidrosulfuración del residuo.

| Balance | HDS | | g | % masa |
|----------------|---------|--------|------------|------------|
| | Entrada | Salida | Diferencia | Diferencia |
| | g | g | g | % masa |
| Global | 947.0 | 937.7 | 9.3 | 0.98 |
| Azufre | 23.86 | 23.83 | 0.03 | 0.13 |
| Metales (Ni+V) | 0.233 | 0.19 | 0.045 | --- |
| Nitrógeno | 2.88 | 1.54 | 1.35 | --- |
| Hidrógeno | 67.0 | 58.54 | 8.46 | --- |

En esta etapa el porcentaje de hidrosulfuración fue de 44.3% y el de hidrosulfuración de 18.4%, del producto respecto a la carga del reactor. Y el porcentaje de hidrosulfuración fue de 46.4%.

Como se observa en a Tabla 2.6, la masa a la salida de la etapa de hidrosulfuración no es la misma masa que entra en la etapa de hidrosulfuración, ello se debe a que la planta de hidrotratamiento del residuo opera en dos etapas, y la recuperación del residuo hidrosulfurado no es total.

Las pérdidas de masa globales en ambas etapas y de azufre son menores a 4%, lo cual significa que las etapas de hidrotratamiento del residuo se operaron de forma correcta.

La cantidad de nitrógeno a la salida de los reactores de ambas etapas respecto a la cantidad contenida en la alimentación es diferente, como se observan en las tablas 2.5 y 2.6, ya que el nitrógeno está contenido tanto en el producto hidrotratado como en las sales de amonio que se drenan de los reactores durante el proceso de hidrotratamiento. La concentración de asfaltenos también disminuye en cada una de

las etapas de hidrotratamiento debido a la desintegración de este tipo de moléculas producto de la hidrodesmetalización y la deshidrodesulfuración.

La concentración de metales en la salida de cada reactor es menor que la concentración de entrada y ello se debe a que éstos se depositan en el catalizador de forma irreversible cuando se desintegran las moléculas de alto peso molecular que los contienen.

En el balance de hidrógeno de ambas etapas se observa que la cantidad final de hidrógeno es menor que la cantidad en la entrada de cada reactor. Esta diferencia se debe al consumo en los reactores para llevar a cabo el proceso de hidrotratamiento.

Respecto a la calidad del producto obtenido en la etapa de hidrotratamiento del residuo, en la Figura 2.4 se muestran las curvas de destilación correspondientes a los productos. En esta figura se aprecia que hay incremento en la producción de nafta y destilados intermedios en el residuo hidrotratado respecto al residuo de carga.

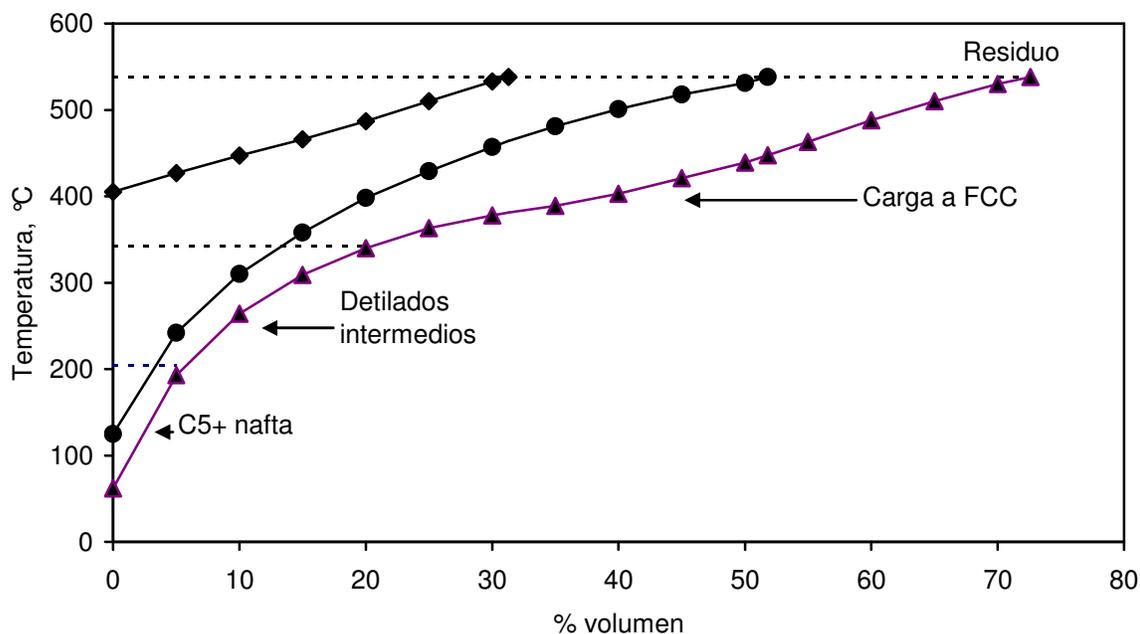


Figura 2.4. Curvas de destilación de la carga y los residuos hidrotratados.

(◆)Residuo carga, (●)Residuo HDM, (▲)Residuo HDS.

El rendimiento de la nafta fue de 0, 3.1 y 5.7% respecto a el residuo de carga, el residuo hidrodesmetalizado y el residuo hidrodesulfurado, respectivamente; y para los destilados intermedios de 0, 10.1 y 15%; la carga a FCC de 31.3, 38.6 y 52 % y para el residuo de 68.7, 48.2 y 27.4%.

Se observa que hubo un incremento considerable en la cantidad de destilados intermedios con el hidrotratamiento y se logró disminuir drásticamente la cantidad de residuo en el producto.

2.5 Hidrotratamiento del destilado.

El destilado se sometió únicamente a la etapa de hidrodesulfuración, puesto que no contiene metales. La planta piloto de hidrotratamiento catalítico del destilado es la misma que la empleada para el hidrotratamiento del residuo, sólo se modifican las condiciones de operación del reactor, las cuales son menos severas debido a la naturaleza de la fracción, y de los equipos de separación de los productos para obtener la calidad requerida.

En la Tabla 2.7 se observan las principales propiedades del destilado hidrodesulfurado. Hay un ligero cambio en el valor de la gravedad específica del producto respecto al destilado sin hidrotratar y la expansión volumétrica debida a este proceso no es significativa.

Tabla 2.7. Propiedades del destilado hidrodesulfurado.

| Propiedades | Método ASTM | Destilado HDS |
|-------------------------|-------------|---------------|
| Peso específico 20/4 °C | D-1298 | 0.8022 |
| Gravedad API | D-287 | 44.2 |
| Azufre total, % peso | D-4294 | 0.0442 |
| Nitrógeno total, ppm | D-4629 | 30 |
| Rendimiento, % vol. | D-2892 | 398(99.5) |

El balance global de masa se efectuó con los datos experimentales obtenidos en planta piloto.

Para el balance de azufre, se calculó la cantidad de azufre contenido en el ácido sulfhídrico del gas producto de la reacción y se sumó a la cantidad de azufre contenida en el destilado hidrosulfurado.

Los balances de masa y pérdidas correspondientes se muestran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Balance de masa global y por componente de la etapa de hidrotreatmento del destilado.

| | HDS | | g | % masa |
|----------------------|---------|---------|------------|------------|
| | Entrada | Salida | Diferencia | Diferencia |
| | g | g | g | % masa |
| Balance global | 2558.9 | 2547.42 | 11.48 | 0.45 |
| Balance de azufre | 29.43 | 28.26 | 1.17 | 3.98 |
| Balance de nitrógeno | 0.33 | 0.76 | 0.254 | --- |
| Balance de hidrógeno | 89.9 | 76.31 | 13.59 | --- |

Las pérdidas globales en masa fueron menores a 0.5% y de azufre menores a 4%, por lo que se considera correcta la operación de la planta piloto. El porcentaje de hidrosulfuración en el destilado fue de 96.3% y el de nitrógeno de 76.7%.

El nitrógeno en la salida del reactor de hidrosulfuración se considera que está distribuido tanto en las sales amoniacales formadas durante la reacción, mismas que se drenan durante el proceso, como en el producto líquido.

El hidrógeno que reacciona en el proceso de hidrosulfuración es la diferencia entre el hidrógeno a la entrada menos el hidrógeno a la salida del reactor.

Las curvas de destilación del destilado de carga y del destilado hidrosulfurado se muestran en la Figura 2.5.

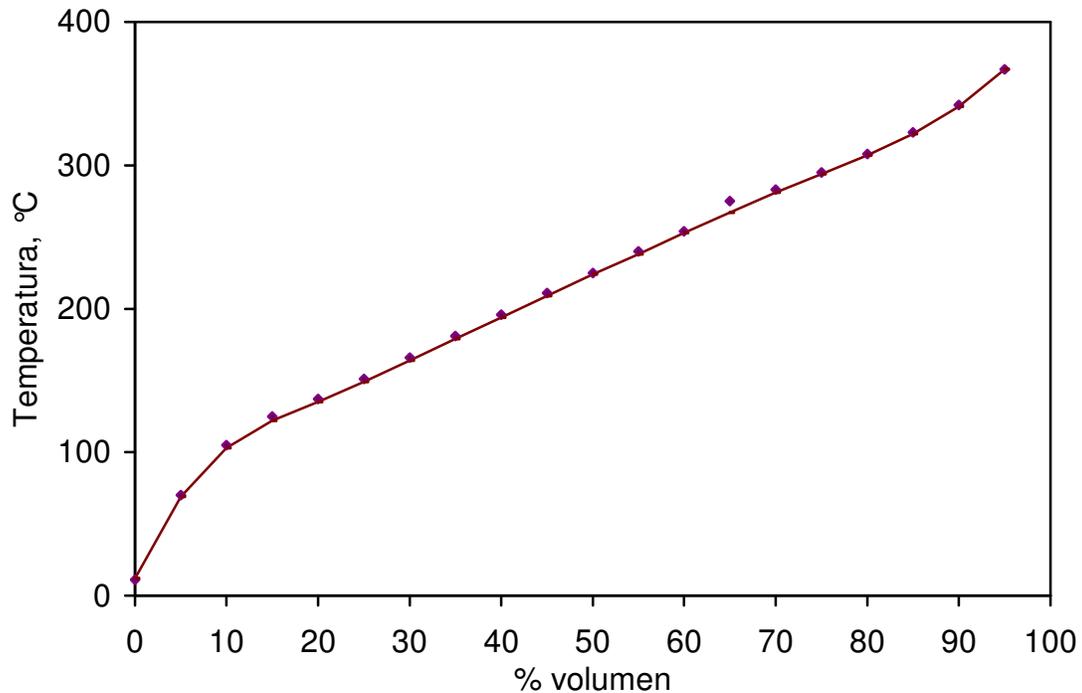


Figura 2.5. Curvas de destilación del destilado antes y después del hidrotratamiento.

(◆) Destilado, (-) Destilado HDS

Prácticamente las fracciones destilables permanecen sin cambio después del hidrotratamiento catalítico y ello significa que no hubo desintegración significativa de moléculas de alto peso molecular a las condiciones de operación empleadas.

2.6 Formulación del crudo mejorado y estimación de sus propiedades.

Los productos obtenidos por medio del hidrotratamiento del residuo y de la hidrodesulfuración del destilado, se mezclaron teóricamente para obtener un crudo mejorado como se indica en la Figura 2.6.

Los flujos másicos y la concentración de contaminantes se normalizaron con respecto a la cantidad de residuo a la entrada de la etapa de hidrodesmetalización.

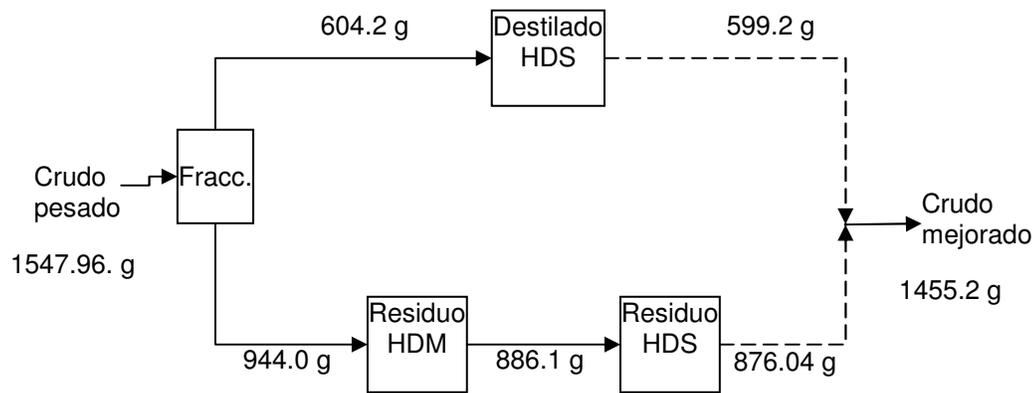


Figura 2.6. Mezclado teórico de las fracciones hidrotratadas.

Las propiedades del crudo mejorado se calcularon por medio de reglas de mezclado: concentración de azufre, de nitrógeno, de Carbón Ramsbottom, de asfaltenos y de metales, mientras que la densidad y la curva de destilación, se obtuvieron mediante el simulador HYSYS mezclando las fracciones hidrotratadas. La gravedad API se calculó en función del peso específico.

La regla de mezclado empleada, tomando en cuenta que las propiedades a calcular están reportadas en base peso, es la siguiente:

$$\%P_{mezcla} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{nc} m_i P_i / 100\%}{\sum_{i=1}^{nc} m_i} \right] 100$$

Donde P_i es la propiedad del componente i expresada como porcentaje en peso y m_i su peso; nc es el número de corrientes involucradas en la mezcla y P_{mezcla} la propiedad específica de la mezcla.

Por ejemplo la concentración de azufre para el crudo mejorado se calcula con base en las concentraciones de las dos fracciones.

$$\%P_{mezcla} = \left[\frac{m_1 P_1 / 100\% + m_2 P_2 / 100\%}{m_1 + m_2} \right] 100,$$

$$(\%S)_{mezcla} = \left[\frac{m_1 (\%S)_1 / 100\% + m_2 (\%S)_2 / 100\%}{m_1 + m_2} \right] 100$$

Sustituyendo los valores correspondientes a las masas y las concentraciones de azufre de las fracciones, se tiene:

$$(\%S)_{mezcla} = \left[\frac{599.2 \text{ g} * 0.0442 \%S / 100\% + 876.04 \text{ g} * 0.982 \%S / 100\%}{599.2 \text{ g} + 876.04 \text{ g}} \right] 100$$

$$(\%S)_{mezcla} = 0.60$$

De la misma manera se estimó el resto de las propiedades, y los resultados, junto el peso específico calculado con el simulador de procesos HYSYS y correlaciones de la literatura [57] se muestran en la Tabla 2.9.

Como se observa en esta tabla, la gravedad API y el volumen recuperado a 538° C corresponden a la clasificación de un crudo ligero, sin embargo el resto de las propiedades corresponden a las típicas de un crudo intermedio. El porcentaje de remoción por el hidrot ratamiento del crudo pesado del contenido de azufre, nitrógeno, carbón Ramsbottom, asfaltenos y metales fue de 82.9, 74.3, 51.1, 46.4 y 60.0%, respectivamente, por lo tanto se confirma que las propiedades de un crudo pesado mejoran considerablemente con el hidrot ratamiento.

Tabla 2.9. Propiedades estimadas del crudo mejorado.

| Propiedades | Crudo Mejorado |
|------------------------------|----------------|
| Peso específico 20/4° C | 0.8770 |
| Gravedad API | 29.31 |
| Azufre total, % peso | 0.60 |
| Nitrógeno total, ppm | 988 |
| CRB, % peso | 5.12 |
| Asfaltenos, % peso | 5.10 |
| Níquel, ppm | 27 |
| Vanadio, ppm | 93 |
| (Ni+V), ppm | 120 |
| Rendimiento a 538 °C, % vol. | 83.0 |

Es importante aclarar que el contenido de asfaltenos en el crudo mejorado calculado por la regla de mezclado no representa de manera confiable la cantidad real, puesto que este tipo de compuestos puede estar presente en mayor cantidad en el crudo mejorado debido a la mayor composición de destilados intermedios que provocan su precipitación.

Las curvas de destilación del destilado y residuo hidrotratados y la del crudo mejorado, calculados con el simulador se muestran en la Figura 2.7.

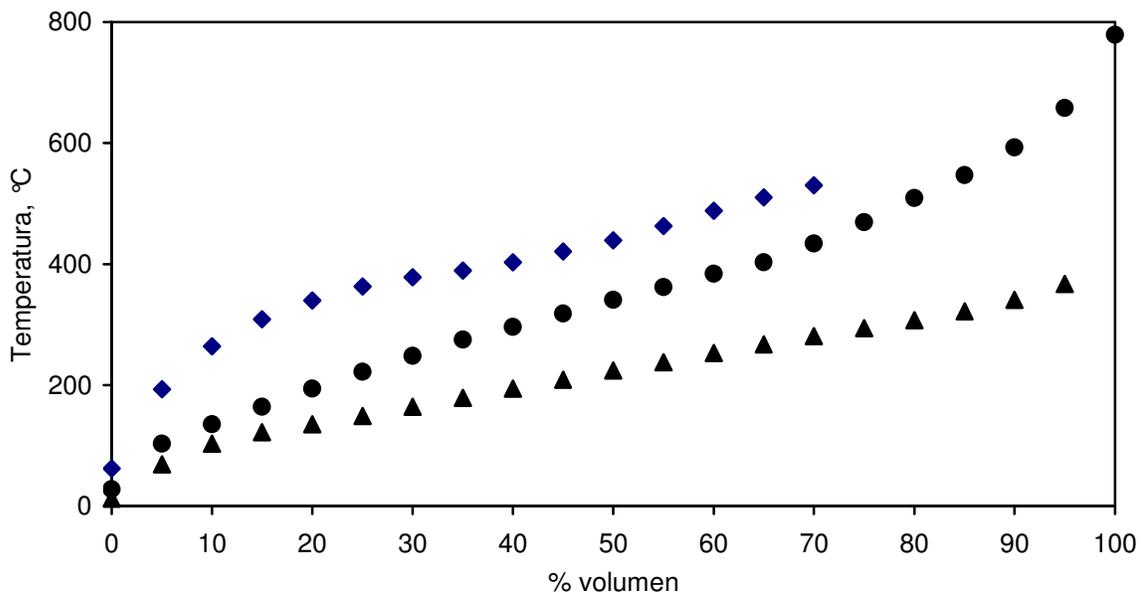


Figura 2.7. Curvas de destilación de los productos hidrotratados y del crudo mejorado. (◆)Residuo HDT, (●)Crudo mejorado, (▲)Destilado HDS.

Como se puede observar en las curvas de destilación el crudo mejorado presenta un mayor contenido de destilados que el destilado hidrodesulfurado y el residuo hidrotatado.

En la Figura 2.8 se presentan las curvas de destilación del crudo pesado y la del crudo mejorado obtenida por simulación realizada con HYSYS.

En esta figura se observa la producción de los destilados del crudo pesado y del crudo mejorado. El rendimiento para la nafta prácticamente permanecen sin cambio entre los crudos, sin embargo para los destilados intermedios y la carga a FCC el

crudo mejorado presenta un incremento de prácticamente 10% volumen, mientras que para el residuo hay una disminución significativa de aproximadamente 20% en volumen.

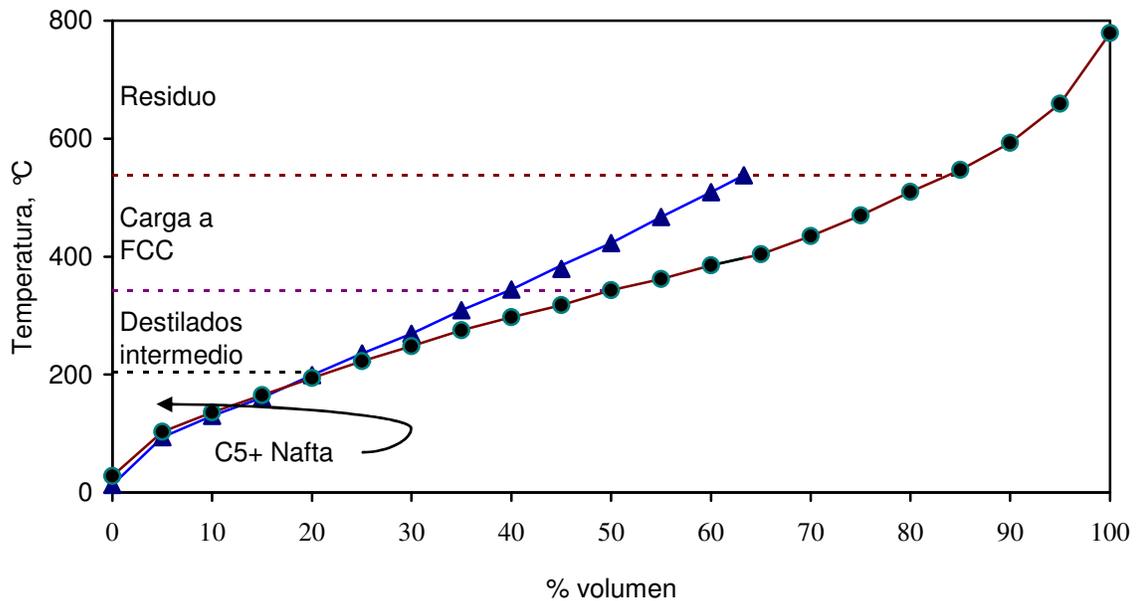


Figura 2.8. Curvas de destilación del crudo pesado y el crudo mejorado. (▲)Crudo pesado y (●)Crudo mejorado.

El crudo mejorado presenta mayores cantidades de fracciones destilables con mayor valor agregado que el crudo pesado puesto que la concentración de moléculas con alto peso molecular en el crudo hidrotratado es menor.

Conclusiones del Capítulo II.

Se concluye de este capítulo que la operación de la planta piloto fue aceptable, como lo demuestran el balance de masa global y de azufre puesto que se obtuvieron pérdidas en masa menores al 1% y 5% respectivamente. Las propiedades del crudo pesado mejoran significativamente con el hidrotratamiento, ya que se obtuvieron reducciones importantes en el contenido de contaminantes y se obtuvo mayor rendimiento de las fracciones ligeras e intermedias. Estos resultados experimentales

se utilizarán en el siguiente capítulo con el fin de realizar el escalamiento de la planta piloto a un esquema de proceso a mayor escala y desarrollar posteriormente el estudio energético de este proceso. Los datos experimentales son absolutamente necesarios, ya que se trata de una carga real y las reacciones de hidrotratamiento son complejas y no es posible simular el proceso de hidrotratamiento sin contar con estos datos y por lo tanto ningún tipo de extensión a este estudio, como el energético.

CAPITULO III

EXTRAPOLACIÓN DE RESULTADOS DE PLANTA PILOTO.

Los resultados experimentales obtenidos a nivel planta piloto del proceso de hidrotratamiento del crudo pesado del IMP reportados en el capítulo 2 se utilizan en este capítulo para la extrapolación a una planta a mayor escala con capacidad de procesamiento de 68,300 BPD.

Se realizó simulación del proceso y se compararon los resultados de los balances de materia de las etapas del hidrotratamiento, balances de hidrógeno y azufre, los balances de gases y la curva de destilación del producto mejorado obtenidos por simulación, extrapolación en masa y los experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes secciones.

3.1 Escalamiento de la planta de hidrotratamiento.

La planta a pequeña escala se emplea en ingeniería química por dos razones principales: la primera es servir como precursora de una planta de producción a mayor escala que aún no ha sido construida. En este caso la producción a escala pequeña se denomina planta piloto y su principal función es proveer datos de diseño para la planta industrial, aunque también puede emplearse para producir pequeñas cantidades de un nuevo producto como prueba. El segundo propósito es estudiar el comportamiento de una planta existente, de la cual una unidad pequeña es una reproducción. En este caso la planta pequeña, también conocida como modelo, se emplea para estudiar los efectos de los cambios en la forma o condiciones de operación de manera más rápida y a un menor costo que si se efectuaran los experimentos en el prototipo a mayor escala [58].

El escalamiento se define como el arranque y la operación exitosas de una unidad comercial de la cual los procedimientos de diseño y operación están basados *en parte* en la experimentación y demostración a pequeña escala. El concepto exitoso incluye la producción adecuada, el costo de manufactura proyectado y la calidad deseada del producto. En el costo están implícitos los costos de la materia prima, el costo de producción, el capital de retorno, la operación segura para el personal, el público y el medio ambiente. El tiempo de término del proyecto también es un factor crítico involucrado en el escalamiento [59].

Lo anterior significa que la planta no se puede construir sin tener un soporte de cálculos, estudios y demostraciones de las actividades realizadas a nivel laboratorio y planta piloto del proceso a las condiciones de diseño establecidas; sin embargo, estos datos no siempre son una guía confiable para obtener resultados satisfactorios a nivel industrial, por lo que adicionalmente es necesario un modelo orientado a fenómenos críticos como la cinética química y los fenómenos de transporte que permitan predecir con mayor precisión la calidad de los productos obtenidos a mayor escala [58-60].

Las alternativas para el escalamiento de plantas nuevas se presentan a continuación [59-60]:

1. Escalamiento con base en plantas industriales existentes similares.
2. Uso de correlaciones o modelos.
3. Aproximaciones empíricas (extrapolación).

Las aproximaciones fundamentales asociadas con los modelos permiten escalar un proceso con gran éxito, sin embargo algunas veces no son prácticas, debido a la complejidad matemática y numérica de la solución, mientras que las correlaciones pueden usarse sólo en el intervalo de operación de las variables estudiadas.

El problema del escalamiento con base en plantas existentes, es que para el caso de procesos nuevos, no existen y por tanto no se pueden emplear como referencia. En el pasado, las decisiones no siempre han sido soportadas por la adecuada evidencia

experimental, y aún hoy, el diseño de una planta a mayor escala está basado principalmente en la experiencia [61-63].

Generalmente una combinación de las alternativas de escalamiento se utiliza para proyectar plantas de procesos nuevos, y la extrapolación lineal es un buen comienzo, como se ha reportado en la literatura [64].

3.1.1 Diferencias entre planta piloto y el proceso a mayor escala.

Las principales diferencias entre la planta piloto y el proceso a mayor escala se enuncian a continuación:

- a) *Continuidad del proceso.* La planta piloto opera de forma separada en cada etapa del proceso, mientras que en el proceso a mayor escala la operación debe ser continua.
- b) *Modo de operación del reactor.* El reactor de la planta piloto opera de forma isotérmica mediante resistencias eléctricas, mientras que los reactores de proceso a mayor escala operan de forma adiabática o no isotérmica, por lo que es necesario un balance de energía que permita estimar el incremento de temperatura en el reactor industrial, ya que la mayoría de las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, por lo tanto para lograr la similitud, la temperatura promedio de los reactores industriales debe corresponder a la temperatura promedio de operación del reactor de la planta piloto.
- c) *Tamaño de los equipos.* La cantidad de crudo pesado hidrotratado en la planta piloto es del orden de gramos/día mientras que las necesidades de procesamiento a mayor escala son del orden de miles de barriles/día, por lo que el cambio en el tamaño de equipos es considerable y se ven afectados los procesos de transferencia de masa, energía y velocidad.
- d) *Recirculación de la corriente rica en hidrógeno.* A nivel industrial, la corriente de gases rica en hidrógeno se debe recircular para reducir costos. En la planta piloto el hidrógeno se adiciona continuamente pero sin recirculación. Debido a la pureza del hidrógeno empleada a nivel planta piloto, es necesario incluir un

proceso de endulzamiento en la corriente de recirculación del proceso a mayor escala para alcanzar los niveles de pureza semejantes a los empleados en la experimentación.

- e) *Procesos adicionales.* En el caso del proceso a mayor escala es necesario incluir compresores, bombas, precalentadores e intercambiadores de calor. También el desalado del crudo es muy importante, por lo que debe incorporarse al esquema de proceso.

3.2 Metodología de extrapolación de resultados de planta piloto.

En trabajos previos [64,65] se presentaron resultados de extrapolación de hidrotratamiento de crudos pesados obtenidos a nivel planta piloto a diferentes condiciones de severidad a un esquema de procesamiento a mayor escala, tomando como prototipo la operación de una planta típica de hidroprocesamiento de crudos, así como reglas heurísticas de diseño para la conformación del esquema de proceso, y se observó una correspondencia aceptable entre los resultados experimentales y los simulados respecto a la calidad de los productos.

Tomando este antecedente, en este trabajo se reproduce la metodología empleada para el escalamiento de los resultados obtenidos en planta piloto.

3.2.1 Procedimiento de extrapolación de resultados.

El procedimiento para extrapolar los resultados de planta piloto a planta industrial es el que se indica a continuación [65].

1. Analizar los datos experimentales obtenidos en planta piloto y realizar los balances de masa, de hidrógeno y de azufre.
2. Realizar la simulación del proceso de la planta piloto considerando los flujos y la caracterización de cargas y productos, y las condiciones de operación de los equipos de proceso (validación de la simulación con los resultados experimentales de planta piloto).

3. Desarrollar la extrapolación lineal del balance de masa obtenido en planta piloto para una capacidad de planta definida. La suma de los gases amargos producidos en cada etapa del hidrotreamiento del residuo se considera como producto final de las dos etapas.
4. Estimar la diferencial de la temperatura de los reactores con el balance de energía y los modelos cinéticos reportados en la literatura [66-71], considerando la temperatura promedio del reactor de la planta piloto de 400° C. Los reactores de proceso a mayor escala también deben tener esta temperatura promedio para igualar la condición de operación, por lo tanto la temperatura de alimentación al reactor será menor y la salida superior a este valor.
5. Plantear el diagrama de flujo del proceso a mayor escala e identificar las corrientes del proceso considerando el mismo número de la corriente que se tiene para el esquema de la planta piloto.
6. Realizar la simulación de la planta piloto con la adición de la corriente de hidrógeno de recirculación a partir de la composición total de gases de ambas etapas y con la simulación de los datos experimentales validados (punto 2).
7. Desarrollar la simulación de la planta industrial tomando como datos de entrada la curva de destilación del crudo pesado, la composición de la salida del reactor, la composición de la corriente de hidrógeno y los flujos calculados con la extrapolación lineal a 68,300 BPD, así como las condiciones de operación de los reactores y los separadores de alta y baja presión de la planta piloto. La simulación converge cuando la masa de entrada a los reactores es igual a la masa de salida.
8. Desarrollar el balance de hidrógeno de la planta y determinar el flujo de alimentación a cada uno de los reactores, el consumo de hidrógeno en cada reactor, el flujo de hidrógeno de reposición, el flujo y la composición del hidrógeno de recirculación, y el flujo y la composición del gas rico en hidrógeno.
9. Determinar los flujos de H₂S contenidos en el gas rico en hidrógeno (purga), en la corriente de gas amargo de la torre agotadora y en DEA rica producto del

endulzamiento de la corriente de hidrógeno de recirculación. Finalmente realizar el balance de azufre de la planta.

10. Realizar la comparación de resultados entre la planta piloto extrapolada linealmente a una capacidad definida y la simulación del proceso a mayor escala para la misma capacidad, en lo que se refiere al balance de masa, de hidrógeno, de azufre y de gases, así como la curva de destilación del crudo hidrotratado y realizar los ajustes pertinentes para obtener resultados correspondientes.

3.2.2. Extrapolación de resultados de la planta piloto.

Se seleccionó como base de cálculo una capacidad de procesamiento de 68,300 BPD con base en datos reales de un tren de procesamiento de una alimentación que contiene 84% de crudo pesado mezclado con 16% de crudo ligero en una refinería mexicana.

Para realizar la extrapolación en peso, se consideró que la cantidad total experimental de residuo a la entrada del reactor de HDM obtenida durante la operación de la planta piloto corresponde a la cantidad procesada en una hora. También se consideró que la cantidad de residuo obtenida del fraccionamiento corresponde al porcentaje en volumen experimental obtenido. Con esta cantidad y la densidad de las fracciones, se calculó el correspondiente flujo de destilado.

Las propiedades intensivas tanto del residuo como del destilado no se afectan por esta normalización.

Con base en los flujos de destilado y de residuo se realizó la extrapolación en peso del destilado y del residuo de manera global y de azufre, hidrógeno y gases. Es importante realizar estos balances puesto que es un proceso de hidrotratamiento, donde la cantidad de hidrógeno y gases producto de las reacciones afectan significativamente el proceso.

Los resultados de los balances de masa, azufre e hidrógeno del residuo extrapolados de la planta piloto a un esquema de planta a mayor escala con base de cálculo de 68,300 BPD se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Extrapolación de la planta piloto de HDT del residuo.

| Balance | Residuo HDM | | | Residuo HDM | | | Residuo HDT |
|---------------------------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| | Piloto | | Extrapolación | Piloto | | Extrapolación | Extrapolación |
| | g/h | % peso | kg/h | g/h | % peso | kg/h | kg/h |
| Entrada | | | | | | | |
| Residuo | 944.00 | 91.63 | 257,461 | 886.05 | 92.52 | 241,657 | --- |
| Hidrógeno | 86.20 | 8.37 | 23,510 | 71.66 | 7.48 | 19,541 | --- |
| Total | 1,030.20 | 100.00 | 280,970 | 957.71 | 100 | 261,198 | --- |
| Salida | | | | | | | |
| Residuo | 886.05 | 86.01 | 241,657 | 876.01 | 91.47 | 238,918 | 238,918 |
| Gases | 144.15 | 13.99 | 39,313 | 81.69 | 8.53 | 22,280 | 39,927 |
| Total | 1,030.20 | 100.00 | 280,970 | 957.7 | 100 | 261,198 | 278,845 |
| Composición de gases de salida | | | | | | | |
| H ₂ | 79.44 | 55.11 | 21,666 | 62.6 | 76.63 | 17,073 | 17,073 |
| H ₂ S | 33.14 | 22.99 | 9,037 | 7.273 | 8.9 | 1,984 | 11,021 |
| C1 | 2.11 | 1.46 | 575 | 2.59 | 3.17 | 706 | 1,281 |
| C2 | 3.12 | 2.16 | 851 | 2.52 | 3.08 | 687 | 1,538 |
| C3 | 1.48 | 1.03 | 404 | 1.95 | 2.39 | 532 | 936 |
| C4 | 3.56 | 2.47 | 971 | 1.93 | 2.36 | 526 | 1,497 |
| C5+ | 21.3 | 14.78 | 5,809 | 2.83 | 3.46 | 772 | 6,581 |
| Total | 144.15 | 100.00 | 39,313 | 81.69 | 100.00 | 22,280 | 39,927 |

Los resultados mostrados en la Tabla 3.1 están reportados en dos etapas, una de hidrodesmetalización y la otra de hidrodesulfuración. Es importante realizar la extrapolación por separado de las etapas puesto que se trata de dos reactores con diferente grado de remoción de contaminantes y por lo tanto diferente cantidad de producción de destilados, azufre y consumo de hidrógeno.

Para la etapa de hidrodesulfuración del destilado, puesto que sólo se emplea un reactor, la extrapolación es en una sola etapa.

Los resultados correspondientes a los balances global y de azufre e hidrógeno con la correspondiente producción de gases y de destilado hidrodesulfurado se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Extrapolación de la planta piloto de HDS del destilado.

| Destilado HDS | | | |
|---------------------------------------|---------------|---------------|----------------------|
| Balance | Piloto | | Extrapolación |
| | g/h | % peso | kg/h |
| Entrada | | | |
| Destilado | 604.00 | 96.49 | 160,324 |
| Hidrógeno | 22.00 | 3.51 | 5840 |
| Total | 626.00 | 100.00 | 166,163 |
| Salida | | | |
| Destilado | 599.27 | 95.73 | 159,068 |
| Gases | 26.73 | 4.27 | 7,096 |
| Total | 626.00 | 100.00 | 166,163 |
| Composición de gases de salida | | | |
| H ₂ | 18.79 | 70.29 | 4,987.6 |
| H ₂ S | 7.37 | 27.57 | 1,956.5 |
| C1 | 0.015 | 1.50 | 4.0 |
| C2 | 0.00 | 0.00 | 0.0 |
| C3 | 0.185 | 0.69 | 49.1 |
| C4 | 0.00 | 0.00 | 0.0 |
| C5+ | 0.372 | 1.39 | 98.7 |
| Total | 26.73 | 100.00 | 7,095.9 |

3.2.3 Estimado del diferencial de temperatura en los reactores.

Debido a que el simulador no predice el comportamiento de los reactores de hidrotratamiento de crudo pesado, por la complejidad de la reacción y ausencia de modelos incluidos para este tipo de procesos, es necesario modelarlo de forma separada [66]. Para ello se seleccionó un modelo de reactor de lecho fijo reportado en la literatura [68-71]. Con base en la cinética de hidrotratamiento y tomando en consideración las dimensiones de reactores industriales, así como las características de los catalizadores comerciales empleados para este propósito y los resultados experimentales del hidrotratamiento de la fracciones, se procedió al cálculo del incremento de temperatura producto de las reacciones exotérmicas en los reactores,

en los cuales se consideraron las reacciones de hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración. Las reacciones básicas del proceso de HDT [72, 73], las reacciones globales y las ecuaciones del modelo del reactor [74, 75] empleadas para este propósito tomando en cuenta las reacciones globales [65] se encuentran reportadas en el Anexo A. Con estas ecuaciones se calculó el incremento de temperatura en los reactores debido a estas reacciones, suponiendo una operación adiabática. Se calculó el número de lechos catalíticos necesarios para que la temperatura promedio del reactor del proceso a mayor escala correspondiera con la temperatura de operación del reactor isotérmico y la temperatura de salida del reactor no excediera 20°C a la temperatura promedio del reactor de planta piloto para no favorecer las reacciones de carbonización. Además se fijó como criterio que la diferencia de temperaturas de la entrada a la salida del reactor fuera mayor o igual a 10°C para poder realizar intercambios térmicos factibles.

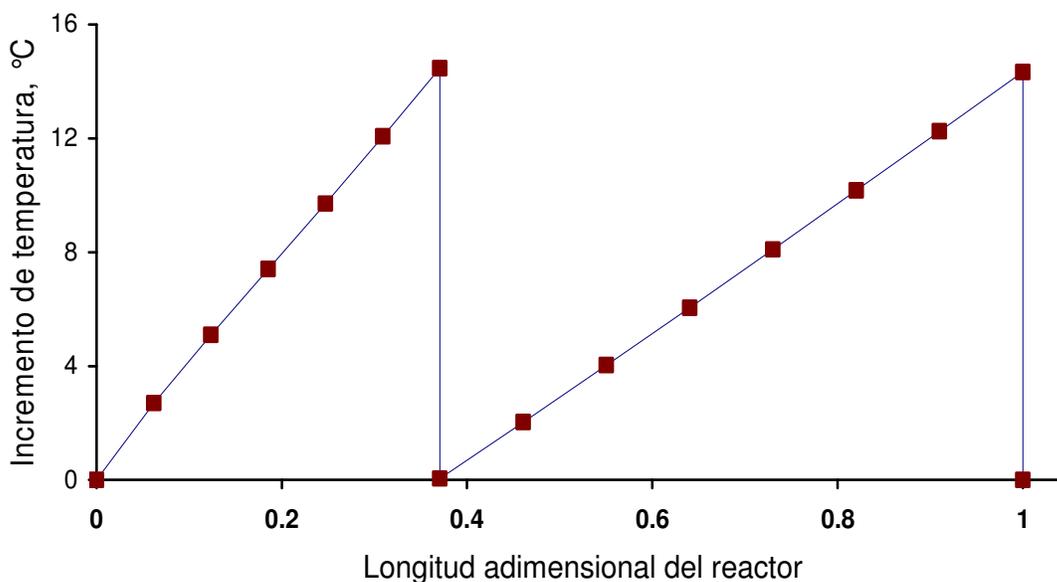


Figura 3.1. Perfil de temperatura en los lechos catalíticos de hidrodeshidrogenación de residuo.

El reactor de HDM dio como resultado dos lechos catalíticos, con una diferencia de temperatura promedio de 14° C por lecho. A la salida de los lechos se empleó hidrógeno de apagado y agua de enfriamiento para enfriar el efluente. En la Figura 3.1, se muestran los perfiles de temperatura para los lechos catalíticos. La fracción de longitud obtenida para los lechos catalíticos es producto de los cálculos del modelo del reactor y el criterio de la delta-T permitida. Esta fracción multiplicada por la longitud total del reactor corresponde a la longitud del lecho.

En la Figura 3.2 se muestran los perfiles de concentración de los metales y de azufre a lo largo de la longitud del reactor. Se observa el decremento de concentración de contaminantes, siguiendo una tendencia semejante entre la concentración de azufre y la de metales. El cálculo de las concentraciones de azufre se ajusta a los datos experimentales con un porcentaje de error máximo de 2.3%, respecto a los datos experimentales, mientras que respecto a los metales el error es del 2.1%. La desmetalización contribuye en menor medida el incremento de temperatura [71].

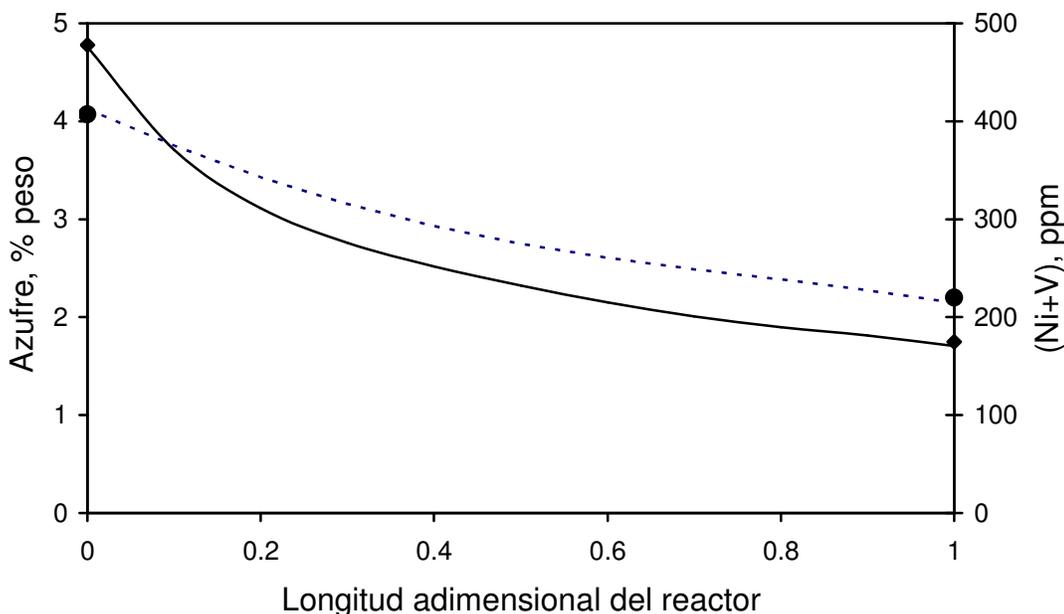


Figura 3.2 Perfil de concentración de contaminantes en los lechos catalíticos de hidrodsmetalización de residuo. (◆)Azufre experimental, (—)azufre calculado; (●) (Ni+V) experimental y (---) (Ni+V) calculado.

De la misma manera que para los reactores de hidrodeshidrogenación, se calculó el incremento de temperatura en la reacción de hidrodeshidrogenación del residuo, el cual dio como resultado tres lechos catalíticos y un diferencial de temperatura de aproximadamente 20° C. El error en la concentración de azufre calculada con el modelo del reactor respecto a la concentración real de ese mismo contaminante fue de 2.6% por lo que se considera que el modelo representa adecuadamente el proceso hidrodeshidrogenación y la delta-T es adecuada.

El reactor de HDS para el destilado fue de un solo lecho catalítico con un incremento en la temperatura por la reacción igual a aproximadamente 25° C. Este incremento de temperatura está de acuerdo con reportes previos en la literatura [70] donde se han mencionado valores mayores a 20° C para la hidrodeshidrogenación de gasóleos ligeros, los cuales son comparables al destilado del crudo pesado. El error en la concentración de azufre calculada con el modelo respecto a la concentración experimental fue menor a 1%, por lo que la delta-T calculada se considera que es correcta.

3.2.4 Diagramas de bloques de la planta piloto y del proceso a mayor escala.

De acuerdo con el punto 5 de la metodología de extrapolación, se planteó el esquema de la planta piloto de hidrotreatmento de manera continua, como se muestra en la Figura 3.3, y también se propuso un esquema a mayor escala de la misma planta.

Los rombos indican que la corriente se conoce en composición y flujo; se asignaron los números de manera arbitraria y se utilizaron para la comparación de corrientes entre la planta piloto y el proceso a mayor escala. Los equipos que intervienen en esta planta son: torre fraccionadora (Fracc.), reactores de HDS (HDS) del destilado o del residuo, reactor de HDM (HDM), separadores de alta presión (SAP) y de baja presión (SBP).

En el proceso a mayor escala también se consideró, en lugar del separador de baja presión, una torre agotadora con vapor, debido a que ésta permite la mejor separación de gases del crudo mejorado y se adicionó la etapa de desalado de crudo.

En este esquema la suma de los gases producidos en cada etapa de hidrotreamiento del residuo se asume como el gas total producto en ambas etapas, excepto para el hidrógeno el cual se considera únicamente el de salida en la segunda etapa. Las purgas se consideraron de 3 % y no tienen equivalente en la planta piloto. La adición de vapor de agotamiento, el gas amargo y el crudo mejorado no están presentes en la planta piloto. El crudo mejorado se consideró como la cantidad de residuo hidrotreadado más el destilado hidrodeshulfurado.

Para realizar el esquema a mayor escala se tomó como base la configuración de la planta piloto.

3.3 Simulación y validación del esquema de proceso propuesto.

Con los flujos y composiciones de las cargas (crudo e hidrógeno de reposición), la composición del efluente de los reactores de HDS y las condiciones de operación de los equipos de proceso y con el esquema del proceso de hidrotreamiento de crudo pesado planteado en la Figura 3.4, se realizó la simulación del proceso con el simulador HYSYS la cual converge cuando la masa de entrada es igual a la masa de salida en los reactores de HDM y de HDS del residuo y el reactor de HDS del destilado.

En la Tabla 3.3 se presenta la comparación de los balances de masa obtenidos de los resultados extrapolados de planta piloto y los obtenidos por la simulación del proceso a mayor escala.

La diferencia en los balances de masa globales, de hidrógeno y de azufre calculados con el simulador respecto a los mismos balances calculados por medio de la extrapolación son menores de 0.20%, por lo que se considera que la simulación se llevó a cabo, de acuerdo con las referencias [64, 65], de forma correcta.

Tabla 3.3. Resultados de la simulación y la extrapolación del residuo HDT.

| Concepto | Residuo | | | |
|---|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | Extrapolación kg/h | Simulación kg/h | Diferencia kg/h | Diferencia % peso |
| Balance de masa | | | | |
| Carga | | | | |
| Residuo | 257,461 | 257543 | -82 | -0.03 |
| Hidrógeno | 21,384 | 21,278 | 106 | 0.50 |
| Total | 278,845 | 278,821 | 24 | 0.01 |
| Producto | | | | |
| Residuo HDS | 238,918 | 238,897 | 21 | 0.01 |
| Gas rico en H2 (purga) | --- | 978 | --- | --- |
| Gas de recirculación | --- | 18,712 | --- | --- |
| Gases en agua amarga | --- | 0 | --- | --- |
| Gases en HC | --- | 7,916 | --- | --- |
| Gases en DEA rica | --- | 12,242 | --- | --- |
| Gases amargos | 39,927 | --- | --- | --- |
| Total | 278,845 | 278,821 | 24 | 0.01 |
| Balance de hidrógeno | | | | |
| Carga | | | | |
| H2 de reposición | 23,510 | 5,167 | 18,343 | --- |
| H2 consumido | 4,312 | 4,312 | 0 | --- |
| Total | 17,073 | 855 | 16,218 | --- |
| Producto | | | | |
| Hidrógeno en purga | --- | 508 | --- | --- |
| Hidrógeno disuelto en HC | --- | 132 | --- | --- |
| Hidrógeno disuelto en DEA rica | --- | 215 | --- | --- |
| Hidrógeno en corriente de recirculación | --- | 16,217 | --- | --- |
| Hidrogeno total en gases | 17,073 | 17,072 | 1 | 0.01 |
| Balance de Azufre | | | | |
| Carga | | | | |
| Azufre en el residuo | 12,715 | 12,714 | 1 | 0.01 |
| Total | 12,715 | 12,714 | 1 | 0.01 |
| Producto | | | | |
| Azufre en residuo hidrotratado | 2,346 | 2,346 | 0 | 0 |
| Azufre en corriente de recirculación | --- | 260 | --- | --- |
| Azufre en purga | --- | 255 | --- | --- |
| Azufre en HC como H ₂ S | --- | 1812 | --- | --- |
| Azufre en agua amarga | --- | 49 | --- | --- |
| Azufre disuelto en DEA rica | --- | 7992 | --- | --- |
| Azufre total en gases | 10,369 | --- | --- | --- |
| Total | 12,715 | 12,714 | 1 | 0.01 |

En la Tabla 3.4 se presenta la comparación correspondiente de resultados de la simulación de la planta de hidrodesulfuración del residuo y de la extrapolación de los datos experimentales.

Tabla 3.4. Resultados de la simulación y la extrapolación del destilado HDS.

| Concepto | Destilado HDS | | | |
|---|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| | Extrapolación kg/h | Simulación kg/h | Diferencia kg/h | Diferencia % peso |
| Balance de masa | | | | |
| Carga | | | | |
| Destilado | 160,324 | 160,324 | 0 | 0 |
| Hidrógeno | 5,840 | 5840 | 0 | 0 |
| Gases | --- | 140 | --- | --- |
| Total | 166,163 | 166,304 | 0 | 0 |
| Producto. | | | | |
| Destilado HDS. | 159,068 | 159,198 | -130 | -0.08 |
| Gas rico en H2 (purga) | --- | 187 | --- | --- |
| Gas de recirculación | --- | 4802 | --- | --- |
| Gas en agua amarga | --- | 33 | --- | --- |
| Gas en HC | --- | 834 | --- | --- |
| Gas en DEA rica | --- | 1250 | --- | --- |
| Gases totales | 7,096 | --- | --- | --- |
| Total | 166,163 | 166,304 | -141 | -0.08 |
| Balance de hidrógeno | | | | |
| Carga | | | | |
| H2 de reposición | 5,840 | 5840 | 0 | 0 |
| H2 consumido | 4988 | 4995 | -7 | -0.14 |
| Total | 852 | 845 | 7 | 0.82 |
| Producto | | | | |
| Hidrógeno en purga | --- | 148 | --- | --- |
| Hidrógeno disuelto en hidrocarburo | --- | 65 | --- | --- |
| Hidrógeno DEA rica | --- | 72 | --- | --- |
| Hidrogeno en corriente de recirculación | --- | 4710 | --- | --- |
| Hidrogeno total en gases | --- | 72 | --- | --- |
| | 4988 | 4995 | -7 | 0.14 |
| Balance de Azufre | | | | |
| Carga | | | | |
| Azufre en el destilado | 1,911 | 1,911 | | |
| Total | 1,911 | 1,911 | | |
| Producto | | | | |
| Azufre en destilado HDS | 70 | 70 | 0 | 0 |
| Azufre en gas de recirculación | --- | 78 | --- | --- |
| Azufre en purga | --- | 35 | --- | --- |
| Azufre en HC como H ₂ S | --- | 615 | --- | --- |
| Azufre en agua amarga | --- | 31 | --- | --- |
| Azufre disuelto en DEA rica | --- | 1082 | --- | --- |
| Azufre total en gases | 1,841 | --- | --- | --- |
| Total | 1,911 | 1,911 | 0 | 0 |

En el balance de hidrógeno debe notarse que hay gran diferencia en los flujos del hidrógeno de reposición calculados con el simulador y los flujos calculados por extrapolación. Ello se debe a que en la simulación el hidrógeno se recircula, por lo que la cantidad de reposición es la correspondiente al consumo más las pérdidas en

las purgas. La cantidad de hidrógeno cumple con la relación de hidrógeno/hidrocarburo especificada en los reactores.

En la Figura 3.5 se muestra una comparación entre las curvas de destilación para el crudo hidrotratado obtenido en la planta piloto y mediante la simulación del esquema de proceso a mayor escala. La máxima diferencia obtenida entre la curva de destilación del crudo mejorado calculado por simulación y la que se obtuvo al mezclar las corrientes hidrotratadas experimentales es de 5° C. Este resultado está de acuerdo con la referencia [65], por lo cual se considera que la simulación representa de manera confiable el proceso de hidrotratamiento de crudo pesado.

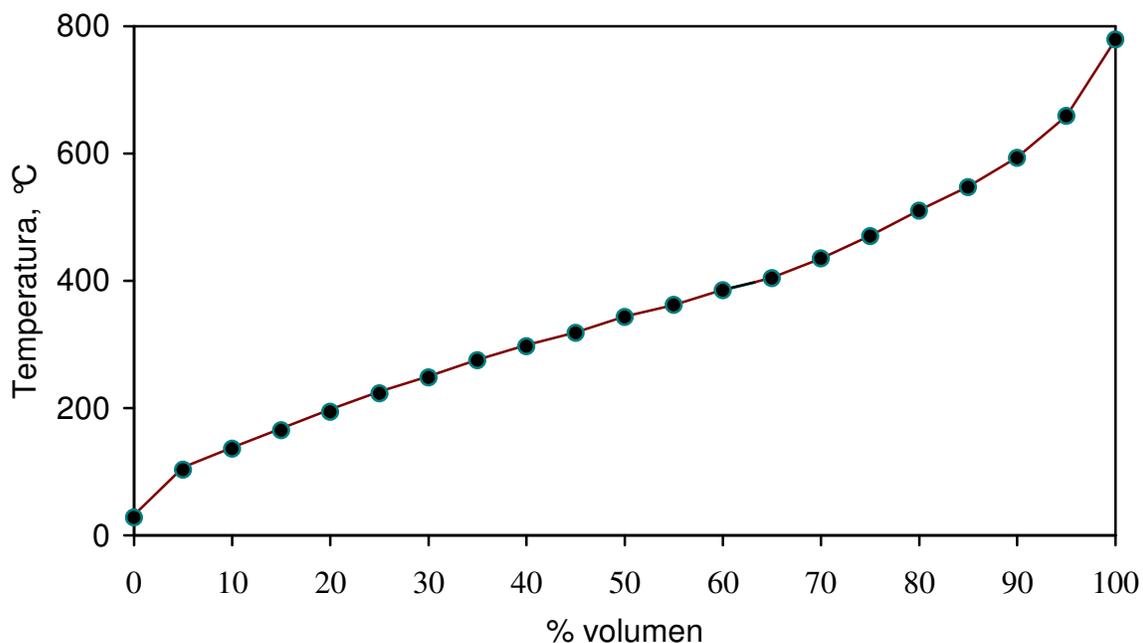


Figura 3.5. Curvas de destilación del crudo mejorado. (●)Experimental, (—)Simulación.

La flexibilidad del esquema del proceso a mayor escala en este trabajo depende del diseño final de los equipos, puesto que es en esa etapa donde se define la capacidad de operación máxima y mínima de la planta. En este estudio, debido a que sólo se

realiza el diseño conceptual de la planta, no se incluyen los parámetros de variación que afectan la flexibilidad.

Conclusiones del Capítulo III.

Se concluye de este capítulo con base en los resultados obtenidos, que la simulación del esquema del proceso a mayor escala, con un simulador de procesos comercial y un modelo para el reactor de HDT, así como una metodología para el escalamiento, reproducen de manera confiable los resultados experimentales obtenidos en planta piloto, es decir, el procedimiento de escalamiento resulta adecuado. Los resultados de la simulación, pueden, por lo tanto, emplearse para realizar el estudio energético del proceso, el cual es el objetivo principal de este trabajo. Este estudio tiene validez, puesto que se partió de la operación real de una planta piloto.

CAPÍTULO IV.

INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DEL ESQUEMA DE PROCESO

La configuración del esquema de proceso de hidrotratamiento a mayor escala planteada en el capítulo anterior se emplea en este capítulo para realizar el estudio energético. Las condiciones de alimentación del crudo pesado y del hidrógeno así como los servicios auxiliares y los productos en límite de batería se especificaron como los valores típicos de una refinería mexicana en operación.

4.1 Descripción del esquema de proceso a mayor escala para el HDT de crudo pesado.

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo energético de la planta de hidrotratamiento de crudo pesado del caso base de acuerdo con el esquema de proceso a mayor escala. En esta figura se muestran los equipos de intercambio de calor, los equipos de calentamiento y enfriamiento así como las cargas térmicas y las temperaturas de entrada y salida de cada equipo.

Para el desarrollo del esquema de proceso se incluyeron aspectos técnicos del mismo, tales como respetar las caídas de presión permitidas en los intercambiadores, la temperatura de desalado, la temperatura y presión de operación de la columna de fraccionamiento, en la torre absorbedora y en la torre de agotamiento.

Es necesario aclarar que no se han previsto aspectos tales como el ensuciamiento prematuro de las líneas de precalentamiento del crudo y de la torre de fraccionamiento, límites mecánicos de los equipos y otras peculiaridades del proceso que sólo pueden conocerse con datos de la operación real de la planta [76]. Aunque sí se han considerado paquetes de aditivos para minimizar estos efectos entre los cuales se encuentran el antiensuciante y el inhibidor de corrosión.

CAPÍTULO IV. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DEL ESQUEMA DE PROCESO.

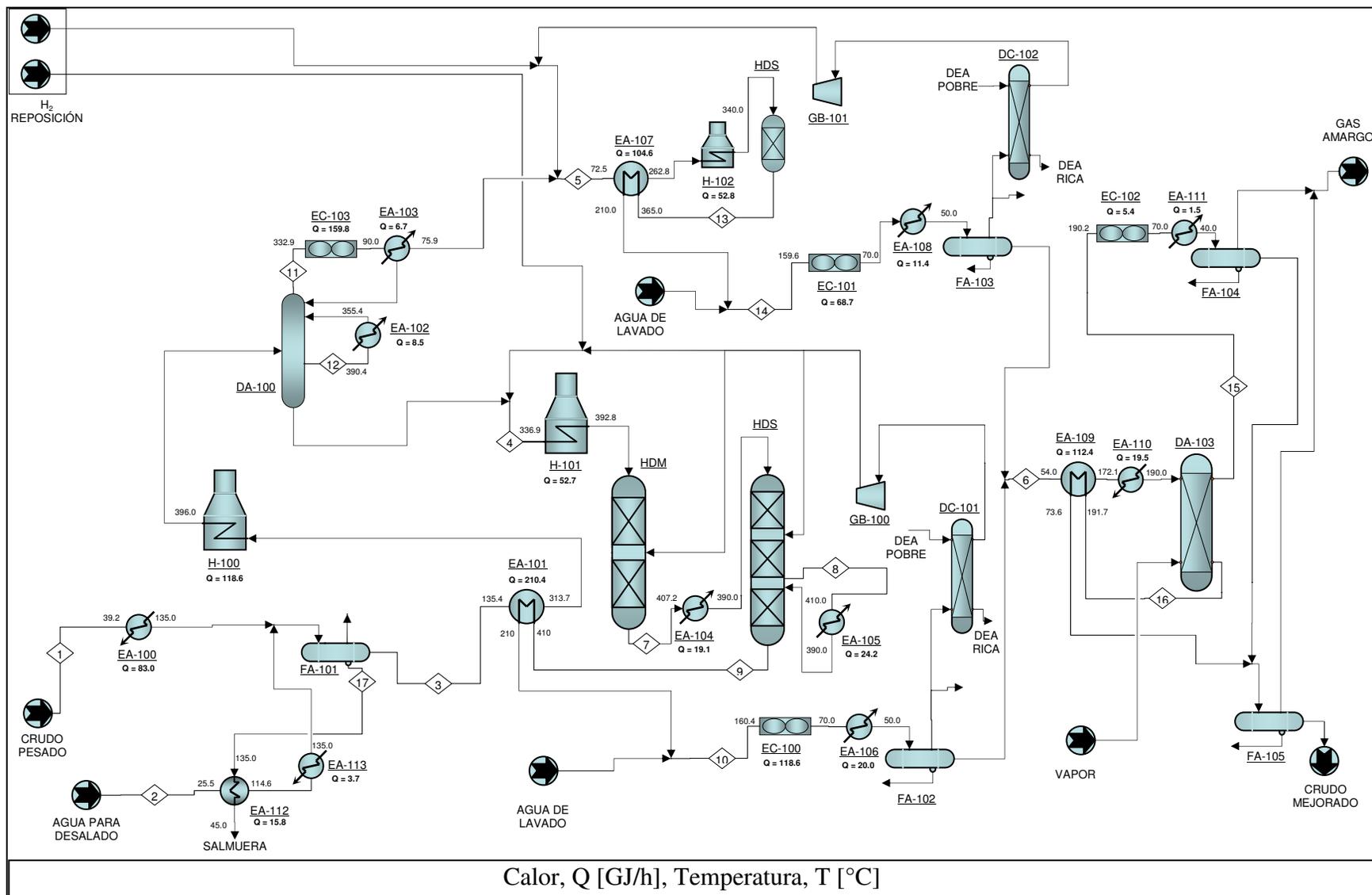


Figura 4.1. Diagrama de flujo energético del esquema de proceso de crudo pesado. Caso base.

La lista de los equipos de intercambio térmico para el Caso base se muestran en la Tabla 4.1. En ella se indican la clave y el servicio de cada equipo.

Tabla 4.1. Lista de equipos de calentamiento y enfriamiento, Caso base.

| Clave | Servicio |
|--------------|---|
| EA-100 | Calentador de crudo para desalado. |
| EA-101 | Intercambiador de calor crudo desalado-efluente del lecho 3 HDS residuo. |
| EA-102 | Enfriador lateral de la columna de fraccionamiento. |
| EA-103 | Condensador del destilado. |
| EA-104 | Enfriador del efluente del lecho 2 HDM del residuo. |
| EA-105 | Enfriador del efluente del lecho 2 HDS del residuo. |
| EA-106 | Enfriador de la mezcla efluente del lecho 3 HDS del residuo-agua de lavado. |
| EA-107 | Intercambiador de calor carga-efluente del reactor HDS del destilado. |
| EA-108 | Enfriador de la mezcla efluente reactor HDS del destilado-agua de lavado. |
| EA-109 | Intercambiador de calor de carga-corriente del fondo de la torre agotadora. |
| EA-110 | Calentador de la carga de la torre agotadora. |
| EA-111 | Condensador de la corriente del domo de la torre agotadora. |
| EA-112 | Intercambiador de calor agua para desalado-salmuera. |
| EA-113 | Calentador del agua de desalado. |
| EC-100 | Enfriador de aire de la mezcla agua-efluente del lecho 3 HDS del residuo. |
| EC-101 | Enfriador de aire de la mezcla agua-efluente del reactor HDS del destilado. |
| EC-102 | Enfriador de aire de la corriente del domo de la torre agotadora. |
| EC-103 | Enfriador de aire del destilado. |
| H-100 | Calentador de alimentación de la torre de fraccionamiento. |
| H-101 | Calentador de alimentación del lecho 1 HDM del residuo. |
| H-102 | Calentador de alimentación del reactor HDS del destilado. |
| GB-100 | Compresor de hidrógeno de recirculación del residuo (turbina de vapor). |
| GB-101 | Compresor de hidrógeno de recirculación del destilado (turbina de vapor). |

La lista de los equipos de proceso que se muestran en la Figura 4.1 se presenta en la Tabla 4.2, donde se indica la clave y la operación unitaria que se lleva a cabo en dichos equipos.

Tabla 4.2 Lista de equipos de proceso de HDT.

| Clave | Descripción |
|--------------|--|
| DC-100 | Torre de fraccionamiento de crudo desalado. |
| DC-101 | Torre de endulzamiento de los gases del destilado HDS. |
| DC-102 | Torre de endulzamiento de los gases del residuo HDS. |
| DC-103 | Torre de agotamiento. |
| DC-104 | Reactor de hidrodeshidrogenación del residuo. |
| DC-105 | Reactor de hidrodeshidrogenación del destilado. |
| DC-106 | Reactor de hidrodeshidrogenación del destilado. |
| GB-100 | Compresor de hidrógeno de recirculación del residuo. |
| GB-101 | Compresor de hidrógeno de recirculación del destilado. |
| FA-101 | Tanque de desalado. |
| FA-102 | Tanque separador de alta presión de la mezcla residuo HDT-agua de lavado. |
| FA-103 | Tanque separador de alta presión de la mezcla destilado HDS-agua de lavado. |
| FA-104 | Tanque separador de baja presión de la corriente del domo de la torre agotadora. |
| FA-105 | Acumulador del crudo mejorado. |

Descripción del proceso a mayor escala.

El crudo pesado a condiciones de límite de batería pasa a través del precalentador EA-100 donde alcanza una temperatura de 135° C, a la cual se lleva a cabo la operación de desalado de forma isotérmica.

Por otro lado, el agua para desalado proveniente de límite de batería se precalienta en el intercambiador EA-112 y en el equipo EA-113. Posteriormente se mezcla con el crudo precalentado y entra al equipo de desalado donde se separan parte de las sales inorgánicas contenidas en el crudo. La salmuera se separa del crudo desalado y se aprovecha para precalentar el agua de desalado.

El crudo desalado se precalienta en el equipo EA-101 y luego se lleva a la temperatura adecuada para el fraccionamiento por medio de un horno a fuego directo (H-100). Después de esta etapa, el crudo entra a la torre fraccionadora (DA-100) en donde se separan las fracciones destilado y residuo.

El producto destilado se mezcla con hidrógeno el cual está constituido por una mezcla de hidrógeno de reposición e hidrógeno recirculado. La mezcla de hidrógeno

y destilado se precalienta con el efluente del reactor por medio del intercambiador de calor EA-107 y termina de calentarse con un horno a fuego directo H-102. La finalidad de emplear el horno es para favorecer la hidrodésintegración de las moléculas de alto peso molecular. La mezcla caliente finalmente entra al reactor de hidrodésulfuración. El efluente del reactor enfriado se mezcla con agua de lavado para extraer las sales de amonio producto de la hidrodésnitrogenación y evitar que se depositen en los equipos corriente abajo. Posteriormente se enfría esta mezcla de agua y destilado hidrodésulfurado en los equipos EC-101 y EA-108 hasta alcanzar las condiciones para realizar la separación de la salmuera, el crudo líquido y los gases producidos en el reactor de HDS en el separador de alta presión FA-103.

Los gases se envían al equipo de endulzamiento DC-102 con el fin de obtener la corriente de recirculación a condiciones de alta pureza de hidrógeno. La salmuera se envía a tratamiento de efluentes a límite de batería y el producto líquido se mezcla con la corriente líquida hidrotratada del residuo.

El residuo se mezcla con hidrógeno de reposición e hidrógeno recirculado. La mezcla de hidrógeno y residuo se calientan con un horno a fuego directo H-101 para alcanzar la temperatura deseada a la entrada del reactor. La corriente pasa por el reactor de hidrodésmetalización donde se llevan a cabo las reacciones catalíticas.

Existe enfriamiento entre el primer y segundo lecho de hidrodésmetalizado con hidrógeno de apagado, el cual proviene de la recirculación. A la salida de este reactor, el efluente se enfría en el equipo EA-104 para que su temperatura sea la adecuada en la entrada del primer lecho de HDS. Esta corriente pasa a través del reactor de HDS en donde también existe un enfriamiento con hidrógeno de apagado a la salida del primer lecho y un enfriamiento con agua en la salida del segundo lecho catalítico. El efluente del reactor se enfría aún más cuando se utiliza para precalentar el crudo desalo.

El efluente del reactor enfriado se mezcla con agua de lavado para extraer las sales de amonio producto de la hidrodésnitrogenación. Posteriormente se enfría esta mezcla en los equipos EC-100 y EA-106 hasta 50° C que es la temperatura

necesaria para separar las fases acuosa (salmuera), líquida (hidrocarburo) y los gases en el equipo FA-102.

Los gases se envían al equipo de endulzamiento DC-101 del cual se obtiene la corriente de recirculación de hidrógeno de alta pureza. La salmuera se envía a tratamiento de efluentes a límite de batería y el producto líquido se mezcla con la corriente líquida hidrotratada del destilado.

La corriente formada por el destilado hidrosulfurado y del residuo hidrotratado se precalienta con el efluente de la torre de agotamiento en el intercambiador EA-109 y con el calentador EA-110. La mezcla caliente pasa por la torre agotadora DA-103 en donde se extraen los gases residuales contenidos en la mezcla líquida por medio de arrastre con vapor. El producto obtenido en el domo se enfría con los equipos EC-102 y EA-111 hasta 40° C para recuperar algunas fracciones líquidas arrastradas. El líquido obtenido se envía junto con el producto de fondo enfriado el cual constituye el crudo mejorado. Los gases no condensados se envían a tratamiento de efluentes.

En este esquema se consideran integraciones de carga-efluente en algunas etapas del proceso y ello se debe a que en las refinerías mexicanas actuales estos intercambios son típicos. Los efluentes de los reactores, debido a su alto contenido calorífico se emplean para calentar el crudo de carga y la alimentación al reactor, los cuales requieren grandes cantidades de calor, y permiten con ello disminuir el uso de servicios de enfriamiento. Estos intercambios de calor son los más significativos, por lo cual permanecen sin cambio algunas veces después de la optimización energética.

4.2 Planteamiento de diferentes casos de integración energética.

Las etapas empleadas para realizar el análisis energético del proceso tomando en cuenta el diagrama de flujo energético se mencionan a continuación.

1. Definición de los casos de integración energética.
2. Simulación de los procesos de los casos de estudio.
3. Resultados de la integración energética.

4. Conclusiones.

Estas etapas se describen a continuación.

4.2.1 Definición de casos de estudio de integración energética.

Se plantearon cuatro casos de integración energética los cuales se describen a continuación.

Caso 1. Caso base. Integración térmica típica de plantas de HDT de destilados intermedios y gasóleos el cual se mostró en la Figura 4.1.

Caso 2. Integración energética de los efluentes de los lecho de los reactores de hidrotratamiento del residuo con la corriente de alimentación de crudo e integración de la torre de fraccionamiento. En este caso se aprovecha el calor del efluente del primer lecho de HDS del residuo para precalentar la carga de crudo. En el caso base no se contempla este intercambio puesto que cada proceso tiene diferente número de lechos por lo cual no es típico. También se considera el intercambio de calor del domo de la torre de fraccionamiento con el crudo desalado. Este intercambio tampoco es típico debido a que en algunos procesos industriales se emplea un separador flash en lugar de una torre de fraccionamiento, sin embargo en este caso es necesaria esta torre para reproducir adecuadamente las condiciones experimentales. Este caso se considera como una extensión del Caso base.

Caso 3. Integración energética de los efluentes de los reactores con la corriente de alimentación de crudo y agua de desalado e integración de la torre de fraccionamiento con la torre agotadora. En esta opción se pretende alcanzar el máximo ahorro energético posible partiendo de los dos casos anteriores. Se realizan algunas modificaciones al Caso 2 en cuanto a la ubicación de los intercambios de los productos de la torre de fraccionamiento para aprovechar las corrientes al máximo. El producto de domos de la torre de fraccionamiento se intercambia primero con la alimentación a la torre agotadora ya que tienen menor diferencia de temperatura y posteriormente se intercambia con el crudo pesado el cual está a una temperatura menor lo cual permite el mejorar aprovechamiento de calor disponible. El efluente del

reactor HDS del residuo mezclado con agua de lavado también se aprovecha para precalentar la carga del reactor de destilado y el agua de desalado antes de enfriarse con servicios auxiliares.

Caso 4. Integración energética de los efluentes de los reactores con la corriente de alimentación de crudo e integración de la torre agotadora con la corriente de hidrógeno a la entrada de los reactores de hidrotratamiento del residuo. En este caso el producto de destilado intercambia calor tanto con el crudo desalado como con la carga del reactor de destilado debido a la cercanía física con esas dos corrientes. La mezcla de agua de lavado y destilado HDS se aprovecha para precalentar el crudo y el enfriamiento del efluente es completo, es decir ya no se necesitan equipos, lo cual podría presentar problemas después de cierto periodo de operación cuando la transferencia de calor disminuya debido al ensuciamiento de la superficie o cuando haya necesidad de limpiar los cambiadores.

Los diagramas de flujo energético para los casos 2, 3 y 4 se encuentran en el Anexo B.

Es posible realizar otros casos de integración, que podrían ser una variante de los anteriores, los cuales sin embargo abarcan los casos más estudiados.

4.2.2. Simulación de los casos de estudio.

Partiendo del diagrama de flujo energético correspondiente al Caso base se procedió a realizar los intercambios térmicos propuestos en el resto de los casos. La simulación de los casos de estudio en estado estacionario no afectan el balance de materia puesto que no se alteran las temperaturas de las corrientes que involucran cambios en la composición, tales como las corrientes de enfriamiento entre lechos de los reactores de hidrotratamiento del residuo (corrientes de “quench”).

4.3 Resultados de la integración energética.

Con el método de la tecnología del punto de pliegue se determinaron los parámetros energéticos siguientes:

- Tabla de corrientes calientes y frías.
- Curvas compuestas.
- Curvas gran compuestas.
- Consumo de servicios auxiliares.
- Área total estimada de intercambio térmico

A continuación se muestran los resultados energéticos obtenidos.

Tabla de corrientes calientes y frías.

Se extrajeron los datos de temperatura de entrada y salida de los equipos de intercambio térmico así como la entalpía de las corrientes calientes y frías involucradas en el proceso de hidrotratamiento de crudo pesado. Los resultados para el Caso base se muestran en la Tabla 4.3. Los números de corriente son los que están reportados en el diagrama de flujo energético.

Tabla 4.3. Tabla de corrientes calientes y frías del proceso de HDT de crudo pesado. (F = fría, C = caliente, Tent = temperatura de entrada, Tsal Temperatura de salida).

| Corriente | Tipo | Descripción | Tent °C | Tsal °C | Q GJ/h |
|-----------|------|---|------------|------------|-----------|
| 1 | F | Crudo de LB a desalado. | 39 | 135 | 83.0 |
| 2 | F | Agua de desalado. | 25 | 135 | 19.4 |
| 3 | F | Crudo desalado a fraccionamiento. | 135 | 396 | 329.0 |
| 4 | F | Mezcla residuo e hidrógeno de alimentación. | 337 | 393 | 52.7 |
| 5 | F | Carga del destilado al reactor de HDS. | 72 | 340 | 157.5 |
| 6 | F | Alimentación a la torre de agotamiento | 54 | 190 | 131.9 |
| 7 | C | Efluente del 2º lecho de HDM del residuo. | 407 | 390 | 19.1 |
| 8 | C | Efluente del 2º lecho HDS del residuo | 410 | 390 | 24.2 |
| 9 | C | Efluente del 3er lecho de HDS del residuo. | 410 | 210 | 210.4 |
| 10 | C | Mezcla de residuo HDT con agua de lavado. | 160 | 50 | 138.6 |
| 11 | C | Producto de domo, torre de fraccionamiento. | 333 | 75 | 166.5 |
| 12 | C | Recirculación interna de la torre de fraccionamiento. | 390 | 355 | 8.5 |
| 13 | C | Efluente del reactor del destilado. | 365 | 210 | 104.6 |
| 14 | C | Mezcla de destilado HDS con agua de lavado. | 160 | 50 | 80.0 |
| 15 | C | Producto de domo de la torre de agotamiento. | 190 | 40 | 6.8 |
| 16 | C | Producto de fondo de la torre de agotamiento. | 192 | 73 | 112.4 |
| 17 | C | Salmuera | 135 | 45 | 15.8 |

Con los datos de temperatura y entalpía de las corrientes involucradas en el proceso obtenidos del simulador se calcularon las curvas compuestas para los cuatro casos de estudio. La curva compuesta para el Caso base se muestra en la Figura 4.2 y para el resto de los casos las curvas se encuentran en el Anexo C.

De acuerdo con el método de punto de pliegue y con base en las curvas compuestas se procedió al cálculo de la delta-T mínima del proceso (ΔT_{\min}) y se obtuvieron 162, 95, 35 y 42 °C respectivamente para cada caso de estudio.

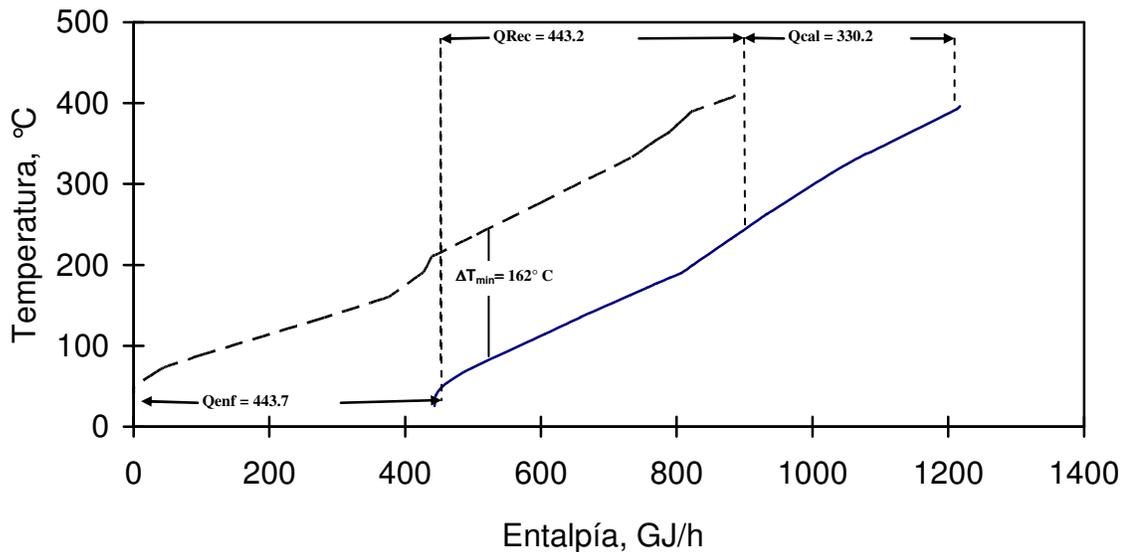


Figura 4.2. Curva compuesta, Caso base. (—) Curva de corrientes calientes, (---) Curva de corrientes frías.

La ΔT_{\min} del proceso del Caso base es relativamente alta, por lo cual el ahorro energético se reduce y la demanda de servicios tanto de calentamiento como de enfriamiento relativamente grande. En el Caso 2 todavía existe un alto potencial de integración térmica, como lo indica la diferencia mínima de temperaturas, puesto que existen todavía corrientes residuales con alto contenido calorífico, las cuales pueden integrarse térmicamente. Los requerimientos de servicios auxiliares es por lo tanto también alto.

Los Casos 3 y 4 presentan un valor de ΔT_{\min} del proceso más adecuado al tipo de proceso que se está estudiando con base en estudios de integración térmica

reportados por Linhoff [77] para procesos de hidrot ratamiento de gasóleos, residuos y efluentes los cuales tienen un valor de la diferencia mínima de temperaturas de entre 30-40° C. Esta diferencia es relativamente alta comparada con procesos otros procesos químicos, sin embargo es necesario puesto que los coeficientes de transferencia de calor son relativamente bajos y los factores de ensuciamiento son altos, por lo que son necesarios altos gradientes de temperatura para reducir el área de intercambio térmico.

En trabajos reportados más recientemente, donde se estudió únicamente el hidrot ratamiento del residuo de un crudo pesado en dos etapas experimentales se obtuvieron 33.5° C [78] y 37 ° C [79] como $\Delta T_{\text{mín}}$ óptima del proceso empleando el criterio de minimización de costos y optimización por áreas, respectivamente.

Tomando como antecedentes estos trabajos, los valores de la $\Delta T_{\text{mín}}$ del proceso encontrada para los Casos 3 y 4, del proceso de hidrot ratamiento del residuo y del destilado de un crudo pesado, se consideran que son adecuados de acuerdo a estas mismas referencias.

Los requerimientos de servicios de enfriamiento y calentamiento, el calor recuperado y el consumo de energía eléctrica del Caso base se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Demanda de energía, Caso base.

| Concepto | Energía, GJ/h |
|-------------------|---------------|
| Enfriamiento | 443.7 |
| Calentamiento | 330.2 |
| Intercambio | 443.2 |
| Energía Eléctrica | 354.4 |

En el análisis se incluyeron los servicios de vapor de media presión para el sistema de bombeo (únicamente en corrientes críticas de proceso, es decir, donde hay

manejo de crudos pesados) y para los compresores, los cuales tienen una turbina que sirve como impulsor que emplea vapor de media presión. La energía eléctrica contempla tanto la energía demandada por las bombas como la energía consumida por los enfriadores de aire.

4.4 Análisis de resultados de los casos de integración.

Con base en las curvas compuestas se calcularon los requerimientos de servicios de calentamiento y enfriamiento y el calor recuperado para el resto de los casos. Los resultados relativos al Caso base se muestran en la Figura 4.3.

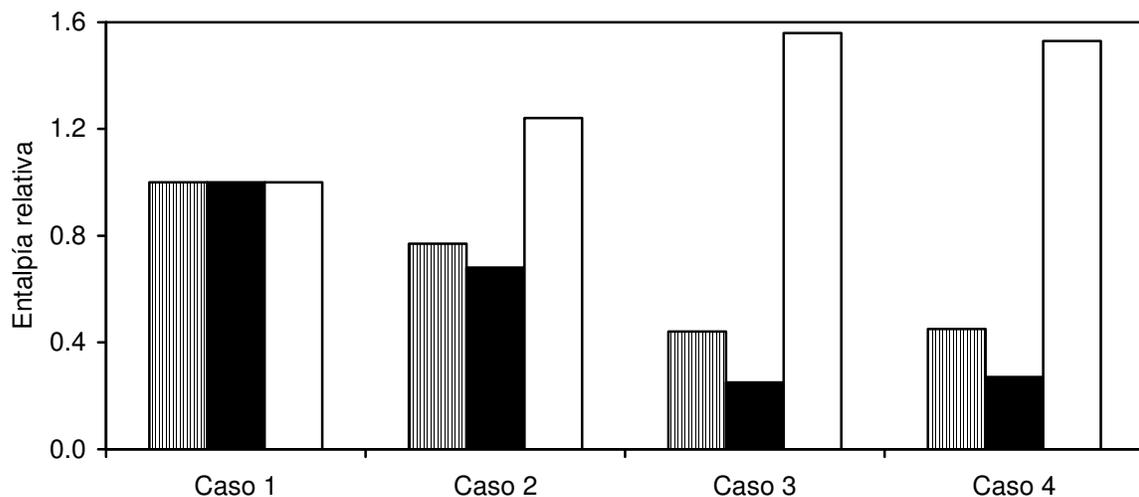


Figura 4.3. Comparación de demanda de servicios y recuperación de calor.

(▨) Servicio de enfriamiento, (■) Servicio de calentamiento y (□) Calor recuperado.

En esta figura se observa una disminución de los requerimientos de servicios calentamiento y enfriamiento en Casos 2, 3 y 4 respecto al Caso base debido a la mayor recuperación de calor entre las corrientes frías y calientes del proceso.

Los Casos 3 y 4 presentan un nivel de recuperación y requerimiento de servicios de calentamiento y enfriamiento semejante. Para comparar más detalladamente estos

dos últimos casos es necesario realizar tanto el análisis de consumo total de energía de cada uno de ellos como el análisis por separado de los servicios empleados tanto para calentamiento como para enfriamiento de las corrientes de proceso, puesto que ciertos servicios son más adecuados de emplear que otros de acuerdo a su disponibilidad y costo relativo.

Para estimar la calidad y cantidad relativa de los servicios se emplea la $\Delta T_{\text{mín}}$ de proceso de cada uno de los casos y se construyen las curvas gran compuestas, como se muestra de ejemplo para el Caso base en la Figura 4.4. Las curvas compuestas del resto de los casos se reportan en el Anexo D.

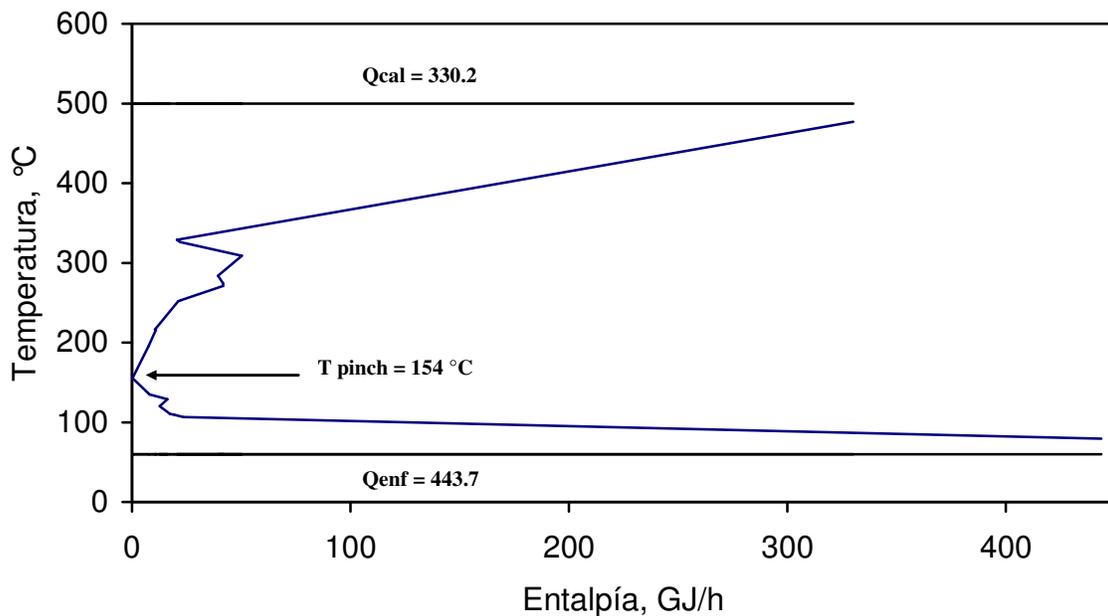


Figura 4.4. Curva gran compuesta para el Caso base.

En la Figura 4.5 se presenta la calidad y cantidad relativa de los servicios auxiliares para el proceso de hidrotreamiento de crudo pesado para las diferentes alternativas de intercambio de calor respecto al Caso base.

La Figura 4.5 muestra que los casos 2, 3 y 4 no requieren vapor adicional de baja presión puesto que la cantidad del vapor de baja presión empleado en el proceso se satisface con el vapor de baja presión generado por el sistema de bombeo de crudo

pesado, el cual genera vapor de baja presión a partir de vapor de alta presión empleado en los impulsores de las bombas.

Se observa también que el Caso 3 requiere mayor cantidad de agua de enfriamiento que el Caso 4, sin embargo este último demanda mayor cantidad de electricidad para los enfriadores de aire. Respecto a los servicios de calentamiento, en el Caso 3 la demanda de vapor de media presión es menor que para el Caso 4, sin embargo en este último la cantidad de gas combustible requerido es menor.

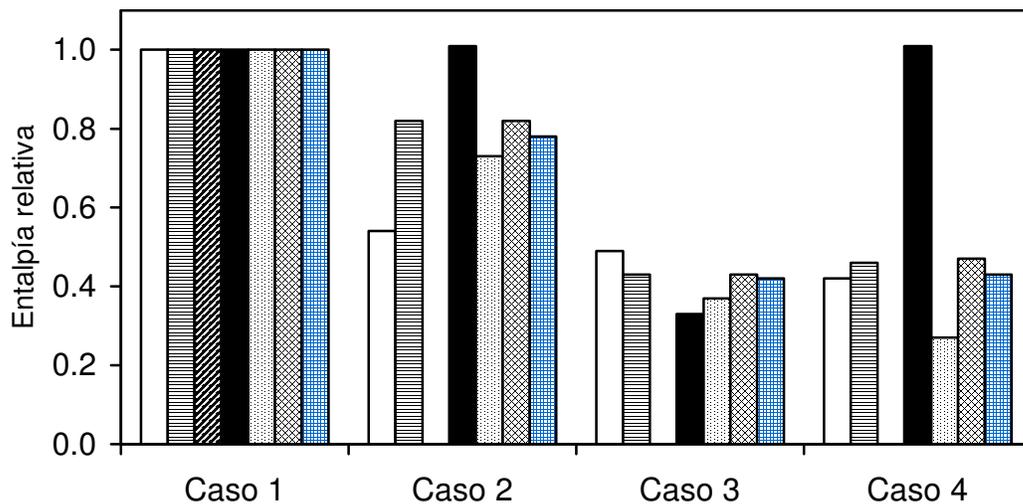


Figura 4.5 Demanda de servicios múltiples para los cuatro casos de estudio. (□)Agua, (▨)Aire, (▩)Vapor de baja presión, (■)Vapor de media presión (▧)Gas combustible, (▦)Energía eléctrica, (▣)total.

Finalmente la cantidad total de energía requerida por estos dos casos, muestra que el Caso 3 tiene menores requerimientos, por lo que se considera como el óptimo desde el punto de vista energético [80].

La desventaja principal de la red de intercambio de calor propuesta en este estudio para mantener el sistema de operación en la planta es que está desarrollado para un tipo de alimentación específico y para las condiciones de operación del sistema de reacción seleccionadas y la calidad del producto definida. En la operación real de una planta de hidrotreamiento las condiciones de operación de los equipos de proceso así como la calidad del crudo pesado y el crudo procesado dependen de la

calidad y cantidad de productos deseados y se debe, por lo tanto, ajustar este esquema a esas condiciones cuando se presentan estos casos.

En general los problemas de integración energética con el método del punto de pliegue están restringidos a variaciones mínimas en las temperaturas de entrada-salida de los cambiadores y flujos, por lo cual no es conveniente utilizar este diseño preliminar para otros casos de intercambio térmico.

Es necesario también mencionar que no se consideraron los esquemas de control para alcanzar las condiciones de operación en estado estacionario deseadas debido a que rebasa los objetivos de esta tesis.

Debido a que los distintos servicios de calentamiento y enfriamiento presentan diferente facilidad de intercambio térmico, es necesario realizar el análisis de áreas de los equipos para valorar la conveniencia de emplear uno u otro tipo de servicio para satisfacer esas necesidades.

A continuación se muestra el análisis de áreas de intercambio térmico para los cuatro casos de estudio.

4.5 Estimado de las áreas de intercambio térmico

Debido a que las corrientes como el crudo de alimentación al fraccionamiento y el destilado, las cargas de residuo y destilado y los correspondientes efluentes de los reactores, así como la alimentación de la torre de agotamiento presentan cambio de fase, el cálculo de los coeficientes globales de transferencia de calor no es posible mediante las correlaciones de Seader y Tate, las cuales permiten determinar los coeficientes individuales pero no contemplan la vaporización o condensación parcial.

En la literatura no se encuentran reportadas correlaciones que permitan estimar los coeficientes de transferencia de calor con las características del proceso de hidrotratamiento estudiado, por lo que se decidió tomar los coeficientes globales de transferencia de calor de plantas similares y algunos valores de coeficientes típicos de transferencia típicos reportados en la literatura con base en los tipos de corriente que intervienen en el intercambio [81-83].

Los coeficientes globales de transferencia de calor obtenidos y las áreas de intercambio térmico se reportan para el Caso base en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Coeficientes globales y áreas de transferencia de calor para el Caso base.

| Equipo | LMDT (°C) | U (KJ/h-m ² -°C) | A (m ²) | Equipo | LMDT (°C) | U (KJ/h-m ² -°C) | A (m ²) |
|--------|-----------|-----------------------------|---------------------|--------|-----------|-----------------------------|---------------------|
| EA-100 | 188.9 | 919.8 | 477.8 | EA-111 | 16.0 | 482.8 | 190.4 |
| EA-101 | 82.6 | 613.2 | 4,153.8 | EA-112 | 20.0 | 1650.2 | 477.6 |
| EA-102 | 335.4 | 569.4 | 44.5 | EA-113 | 155.0 | 1300.1 | 18.2 |
| EA-103 | 44.9 | 674.9 | 219.5 | EC-100 | 58.6 | 114.8 | 17,622.1 |
| EA-104 | 361.4 | 204.4 | 258.5 | EC-101 | 43.8 | 122.4 | 12,790.9 |
| EA-105 | 362.8 | 204.0 | 327.1 | EA-102 | 88.1 | 71.5 | 854.3 |
| EA-106 | 19.3 | 288.7 | 3,596.5 | EC-103 | 53.4 | 82.9 | 36,077.4 |
| EA-107 | 116.7 | 1563.8 | 573.2 | H-100 | 519.3 | 2,044.2 | 111.7 |
| EA-108 | 19.3 | 877.8 | 672.4 | H-101 | 476.9 | 2,044.2 | 54.0 |
| EA-109 | 19.3 | 454.0 | 12,827.7 | H-102 | 611.1 | 1227.0 | 70.5 |
| EA-110 | 98.7 | 919.8 | 214.5 | EA-111 | 16.0 | 482.8 | 190.4 |

El área total para el Caso base fue de 91,632.5 m² y las áreas del resto de los casos respecto al Caso base se muestran en la Figura 4.6.

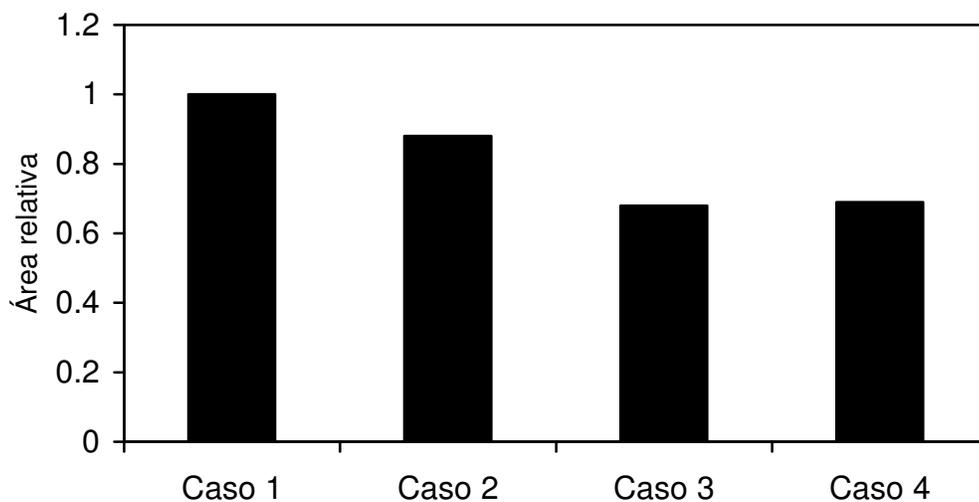


Figura 4.6 Comparación de las áreas de intercambio de calor para los cuatro casos.

Se puede observar en la Figura 4.6 que el mejor caso desde el punto de vista de áreas de intercambio de calor es el Caso 3, el cual presenta una mínima diferencia con el Caso 4. La reducción de áreas para estos dos casos es significativa respecto al Caso base. Se observa que a medida que la $\Delta T_{\text{mín}}$ es menor, el área es menor, puesto que en este caso a menor $\Delta T_{\text{mín}}$ el área del equipo empleado para enfriamiento con aire disminuye y se reduce en gran medida el área total, ya que los aerofriadores demandan gran superficie debido a la dificultad de la transferencia de calor entre los fluidos y el aire, como lo demuestran los valores relativamente bajos de los coeficientes globales de transferencia de calor en los aerofriadores.

La diferencia de áreas entre estos últimos dos casos se debe principalmente a los coeficientes de transferencia de calor para el calentamiento con gas combustible y vapor de media presión y para enfriamiento con agua y aire para los casos 3 y 4 respectivamente, puesto que como se observó en la Figura 4.5, en el Caso 3 se demandan mayores cantidades de gas combustible y agua que en el Caso 4. Esto mejora la transferencia de calor debido a la diferencia mayor de temperaturas y al mayor valor del coeficiente y por lo tanto el área de transferencia se reduce en este último caso.

El número de equipos de transferencia de calor para todos los casos se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Equipos de transferencia de calor.

| Equipo | Caso 1 | Caso 2 | Caso 3 | Caso 4 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Intercambiadores | 13 | 14 | 16 | 16 |
| Hornos | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Aerofriadores | 4 | 4 | 3 | 2 |

Desde el punto de vista del número de equipos empleados, el caso que menor número requiere es el Caso base, ya que el Caso 4, aunque requiere el mismo número de equipos, debido a que no se emplea un calentador a fuego directo para la

carga al reactor de HDS del destilado, la factibilidad de alcanzar el estado estacionario se dificulta en este caso, debido a que en el arranque de las operaciones se requiere de una fuente de calentamiento externo el cual no existe.

Por lo tanto, el caso que emplea el menor número de equipos y que es factible de operar es el Caso base.

El diagrama de malla para el Caso base se muestra en la Figura 4.7. Este diagrama se construyó con base en la Figura 4.1 y en el análisis energético desarrollado en los puntos anteriores. En este diagrama los servicios de calentamiento son el gas combustible, el vapor de media presión (VMP) y el vapor de baja presión (VBP), mientras que los servicios de enfriamiento están formados por agua y aire. Estos servicios intercambian calor directamente con las corrientes calientes y frías por medio de los hornos a fuego directo (H), calentadores, enfriadores con agua (EA) y enfriadores con aire (EC). En este diagrama las líneas construidas con puntos finos indican un intercambio, mientras que las líneas discontinuas indican una operación de calentamiento o enfriamiento con los servicios auxiliares. Las temperaturas de entrada y salida de las corrientes de los equipos están anotadas sobre las líneas correspondientes a las corrientes y están expresadas en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) y las cargas térmicas de los equipos de transferencia de calor están anotadas en el círculo inferior de cada par de círculos, que corresponde a un equipo de intercambio o de calentamiento/enfriamiento, según el caso. Las unidades en las que se expresan las cargas térmicas son GJ/h.

Los números de corriente indicados en recuadros anotados en los extremos de las líneas que representan las corrientes corresponden a los números de corriente anotadas dentro de rombos en los diagramas de flujo energético.

Los diagramas de malla de los casos de estudio 2,3 y 4, construidos con la metodología del punto de pliegue se presentan en el Anexo E.

CAPÍTULO IV. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DEL ESQUEMA DE PROCESO.

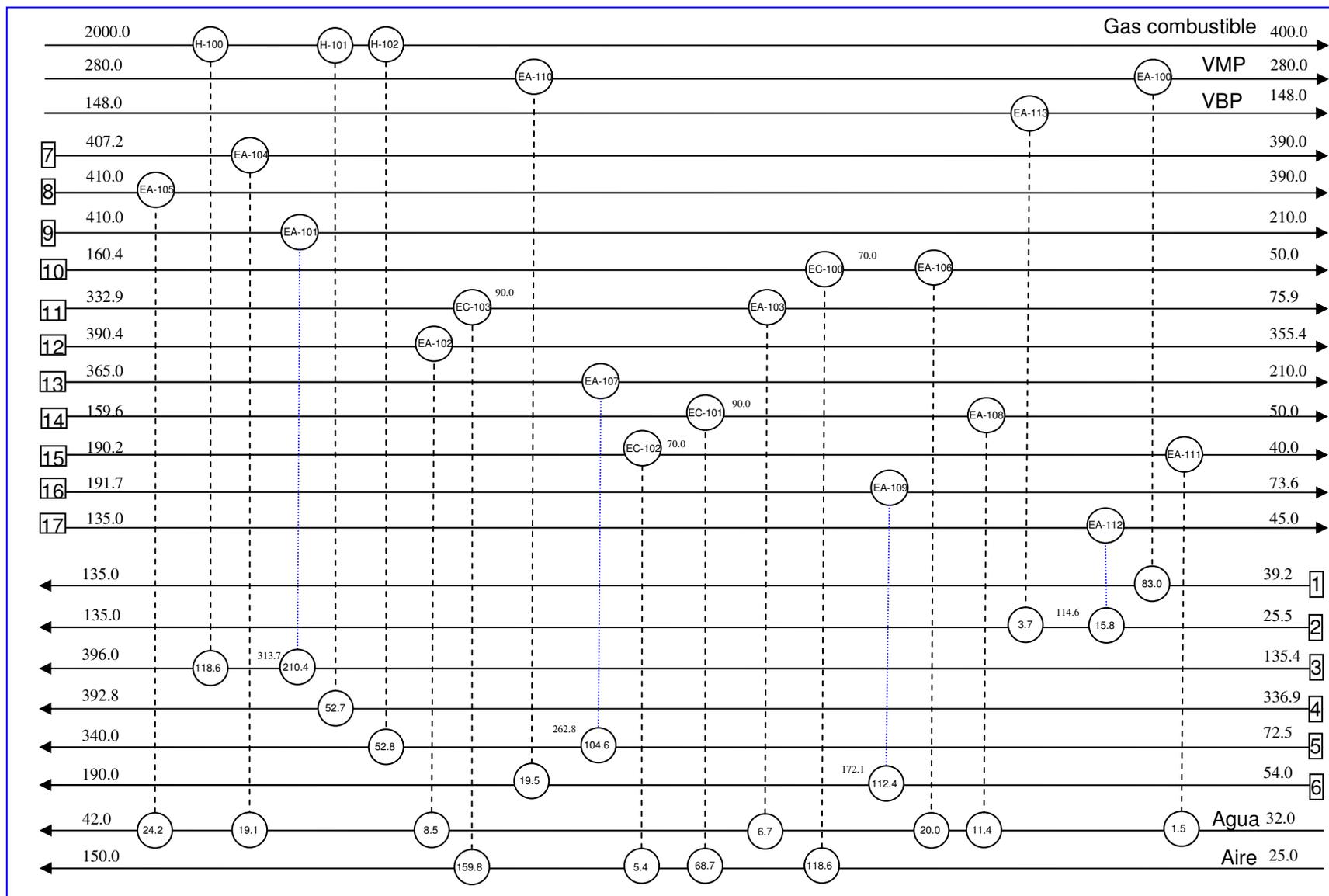


Figura 4.7 Diagrama de malla, Caso base. Calor, Q [GJ/h], Temperatura, T [°C]

Conclusiones del Capítulo IV.

Con base en los resultados anteriores se concluye que el mejor caso factible desde el punto de vista energético es el Caso 3 porque presenta menores requerimientos de energía de calentamiento y enfriamiento y por lo tanto de servicios auxiliares.

La delta-T mínima del proceso es de 35° C y está de acuerdo con reportes anteriores dados a conocer en la literatura para procesos similares. Los de servicios de calentamiento y enfriamiento fueron de 82.29 y 195.79 GJ/h respectivamente, mientras que el calor recuperado fue de 691.06 GJ/h.

La disminución de área de intercambio térmico se logró mediante la reducción de la carga térmica de los aerofriadores, puesto que estos equipos son los que demandan gran cantidad de superficie debido a que presentan un coeficiente de transferencia de calor global bajo con respecto a los enfriadores con agua. El área para el caso óptimo, desde el punto de vista energético fue de 62, 400 m², lo cual representa el caso con menor área de transferencia de calor requerida.

Con ambos criterios, área de transferencia y análisis energético, el mejor caso de integración energética es el Caso 3.

El número menor de equipos fue de 20 y corresponde al Caso base, mientras que el caso óptimo desde el punto de vista energético y de área de transferencia de calor requiere dos equipos adicionales respecto al Caso base.

CONCLUSIONES GENERALES

Los crudos pesados tienen un potencial de procesamiento atractivo debido a su bajo costo comparado con los costos de los crudos convencionales. Sin embargo, debido a la gran cantidad de contaminantes presentes y al bajo contenido de destilados intermedios, es necesario emplear procesos de mejoramiento de estos crudos para alcanzar las especificaciones de los productos corriente abajo en una refinería, así como la de los productos finales y la cantidad de destilados que demanda el mercado.

El proceso de hidrotratamiento de crudos pesados desarrollado por el IMP permite incrementar la cantidad de destilados intermedios y disminuir la concentración de contaminantes en el crudo producto. La opción de hidrotratar por separado la fracción ligera y el residuo permite mejorar el proceso de hidrotratamiento desde el punto de vista técnico.

Debido a la severidad de la reacción de hidrotratamiento, existe un alto potencial energético que se puede aprovechar para integrar las corrientes de proceso y disminuir el consumo de servicios auxiliares y en el área de intercambio térmico.

Con los datos experimentales obtenidos a escala piloto en estado estacionario, es posible llevar a acabo el escalamiento para realizar el estudio energético del proceso mediante la simulación de la planta con una capacidad de procesamiento industrial típico de una refinería, empleando modelos cinéticos que permiten predecir el incremento de la temperatura en los reactores que operan de forma no isotérmica debido al carácter exotérmico de las reacciones de hidrotratamiento, así como calcular el número de lechos necesarios para llevar a cabo las reacciones y una metodología que permite representar adecuadamente la operación a nivel planta piloto mediante la simulación de la misma y que también permite predecir el comportamiento del proceso a mayor escala.

Con los resultados del escalamiento (flujos, entalpías, caídas de presión y temeparturas), es posible llevar a cabo el estudio energético. El método del punto de

pliegue, debido a su flexibilidad se empleó para este propósito y los resultados muestran que es posible reducir los consumos de servicios de enfriamiento y calentamiento así como la superficie de intercambio térmico e incrementar la cantidad de calor recuperado cuando se realiza la integración energética del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado respecto a un caso base del proceso.

La $\Delta T_{\text{mín}}$ que se encontró para el mejor caso desde el punto de vista energético es de 35°C y está de acuerdo con referencias anteriores. Los de servicios de calentamiento y enfriamiento fueron de 82.29 y 195.79 GJ/h respectivamente, mientras que el calor recuperado fue de 691.06 GJ/h. El área para el caso óptimo, desde el punto de vista energético fue de 62, 400 m^2 , lo cual representa el caso con menor área de transferencia de calor requerida. Por lo tanto, el mejor caso de integración energética para el proceso de hidrotratamiento de crudo pesado a las condiciones de operación y calidad de productos similares a los de la planta piloto es el Caso 3, es decir la integración energética de los efluentes de los reactores de hidrotratamiento de destilado y residuo con la corriente de alimentación de crudo y agua de desalado e integración de la torre de fraccionamiento de crudo pesado con la torre agotadora del crudo mejorado.

RECOMENDACIONES

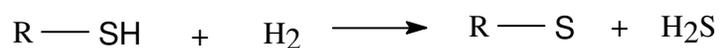
Se recomienda realizar el mezclado de las fracciones, residuo hidrotratado y destilado hidrodesulfurado de forma experimental y realizar su caracterización, para obtener el valor de las propiedades reales puesto que en el caso de la concentración de asfaltenos, no siempre es válida estimarla con reglas de mezclado o balances de materia.

Puesto que la determinación experimental de los coeficientes globales de transferencia de calor en dos fases del proceso de hidrotratamiento de crudo pesado es difícil, es necesario calcular dichos coeficientes con correlaciones. Sin embargo, en la actualidad no existen dichas correlaciones o un procedimiento matemático riguroso, por lo que es necesario realizar más investigaciones a futuro para llevar a cabo esta tarea y poder predecir con mejor aproximación las áreas de intercambio térmico.

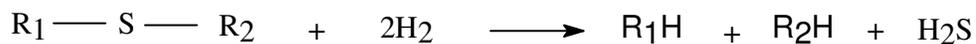
Finalmente es necesario realizar la evaluación económica de los casos de integración energética para conocer los requerimientos de inversión en equipo y el costo de los servicios auxiliares, así como la localización de los equipos para poder maximizar los servicios tales como vapor de baja presión y aire de enfriamiento y minimizar el costo total debido a la inversión en equipo y líneas de conexión.

ANEXOS

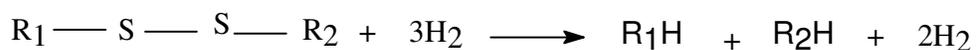
ANEXO A. REACCIONES DE HDT Y ECUACIONES DEL REACTOR.



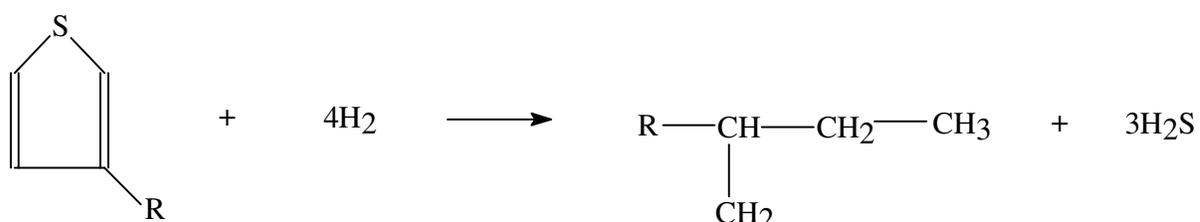
Mercaptanos



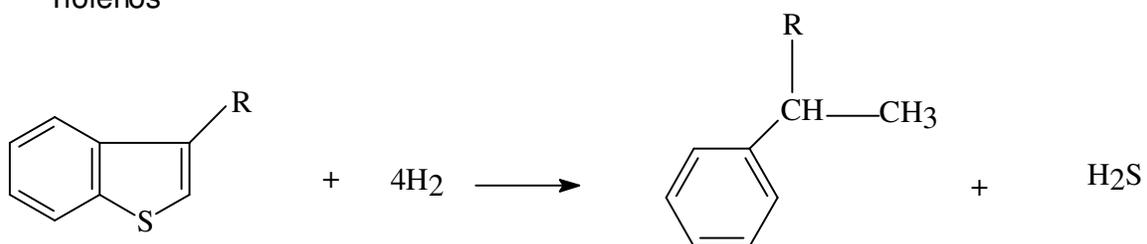
Sulfuros



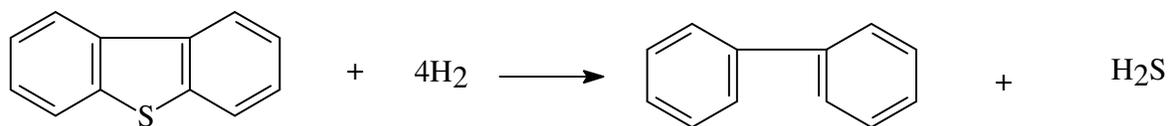
Disulfuros



Tiofenos



Benzotiofenos



Dibenzotiofenos

Figura A.1 Reacciones típicas de hidrodesulfuración [72].

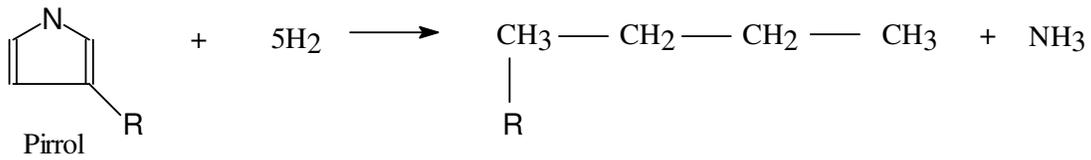
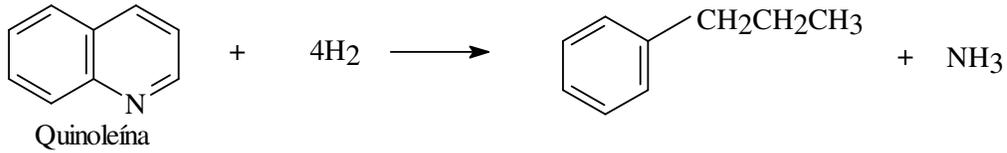
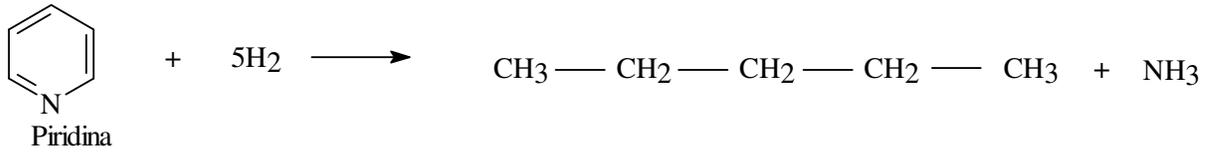
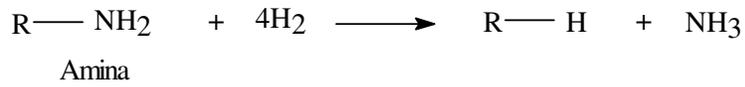


Figura A.2 Reacciones típicas de hidrogenación [72].

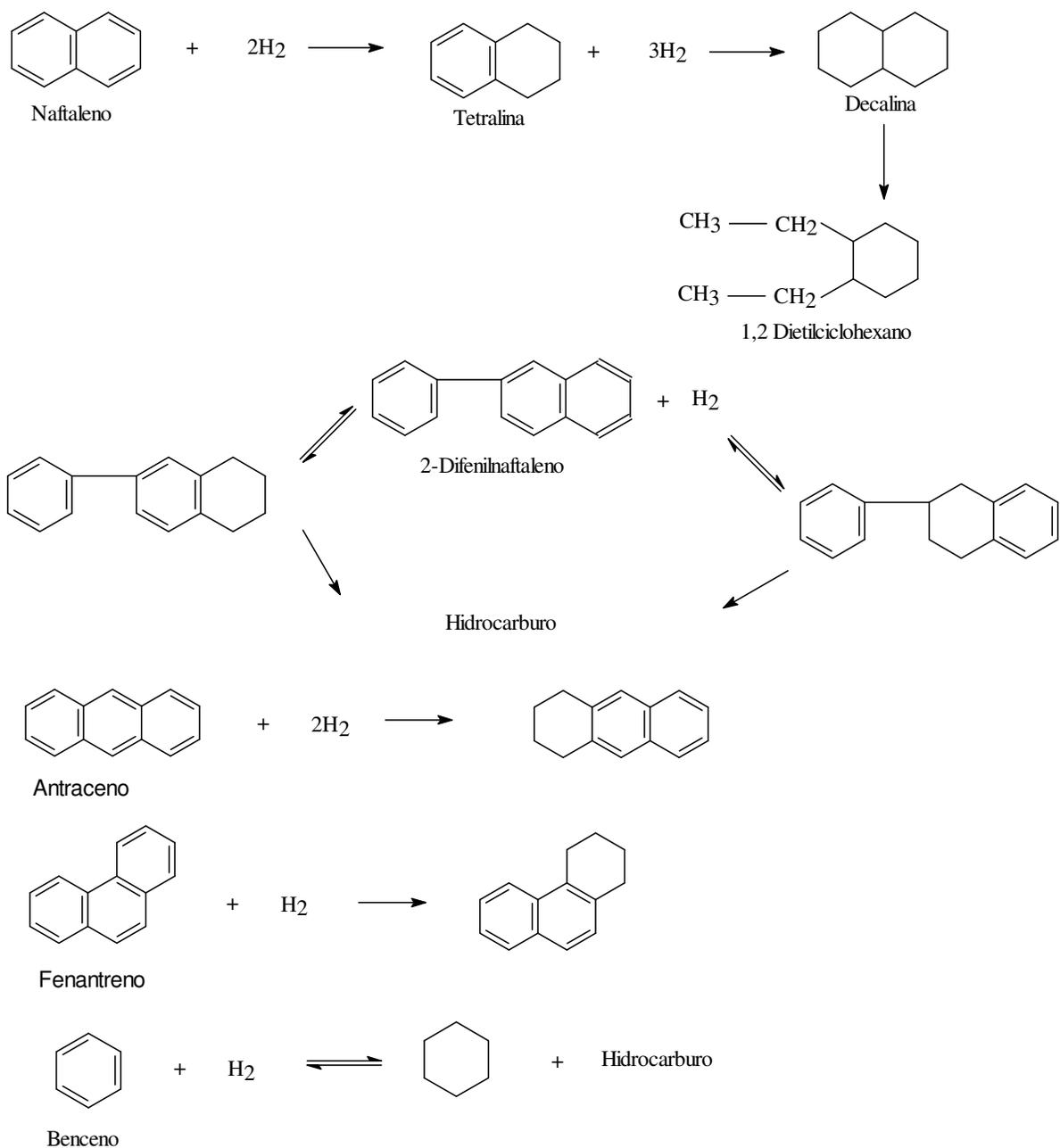


Figura A.3 Esquema típico de hidrogenación de aromáticos, desaromatización [73].

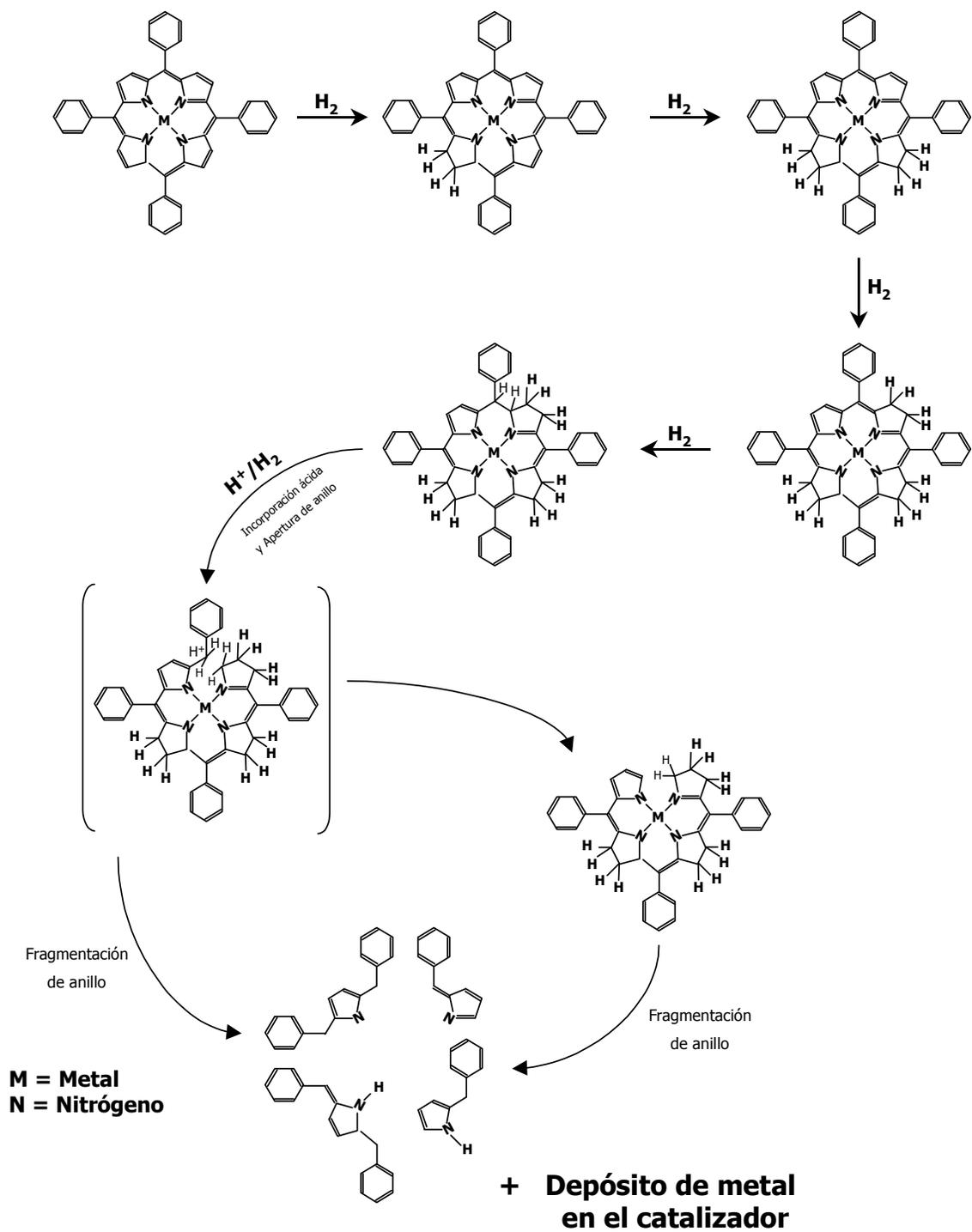


Figura A.4 Mecanismo de reacción para la hidrodeshmetalización de porfirinas [74].

Tabla A.1. Reacciones globales del hidrotreatmento del crudo pesado [74,75].

| Reacción | |
|----------|--|
| HDS | $v_S S_{(líquido)} + v_{H_2} H_{2(gas)} \xrightarrow{k_{HDS}} v_{HC} HC_{(líquido)} + v_{H_2S} H_{2S(gas)}$ |
| HDA | $A \xrightleftharpoons[k_i]{k_d} B$ |
| HDN | $N_{NB} \xrightarrow{k_{NHDN_{NB}}} N_B \xrightarrow{k_{HDN_B}} HC + NH_3$ <p><i>NB : nitrógeno no básico</i> <i>B : nitrógeno básico</i></p> |
| HDM | $R - M + H_2 \xrightarrow{k_{HDM}} R - H + M; \quad M = Ni \text{ o } V$ |

Tabla A.2. Ecuaciones básicas del modelo del reactor de hidrotratamiento [65].

Ecuaciones de balance de masa.

Componentes gaseosos

$$\frac{u_G}{RT} \frac{dp_i^G}{dz} + k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0$$

Componentes gaseosos en la Fase líquida.

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0$$

Componentes orgánicos de azufre e hidrocarburo líquido.

$$u_L \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = 0$$

Consumo o producción por reacción química de H₂, H₂S, azufre orgánico e hidrocarburos.

$$k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) = -\rho_b r_i$$

Ecuación del balance de energía.

$$\frac{dT}{dz} = \sum [(-\Delta H_R)(r_i)] \frac{\epsilon_L}{(u_G \rho_G c_{pG} \epsilon_G + u_L \rho_L c_{pL} \epsilon_L)}$$

Expresiones cinéticas.

HDS (Hidrodesulfuración)

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(C_S^S)(C_{H_2}^S)^{0.45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$$

HDA (Hidrodesaromatización)

$$r_{HDA} = k_f p_{H_2} C_A^S - k_r (1 - C_A^S)$$

HDN (Hidrodesnitrogenación)

Nitrógeno no básico.

$$r_{HDN_{NB}} = k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1.5}$$

Nitrógeno básico.

$$r_{HDN_B} = k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1.5} - k_{HDN_B} (C_{N_B}^S)^{1.5}$$

HDM (Hidrodesmetalización)

Ni

$$r_{HDNi} = k_{HDNi} (C_{Ni}^S)^{1.5}$$

V

$$r_{HDV} = k_{HDV} (C_V^S)^{2.2}$$

ANEXO B. DIAGRAMAS DE FLUJO ENERGÉTICO.

ANEXOS

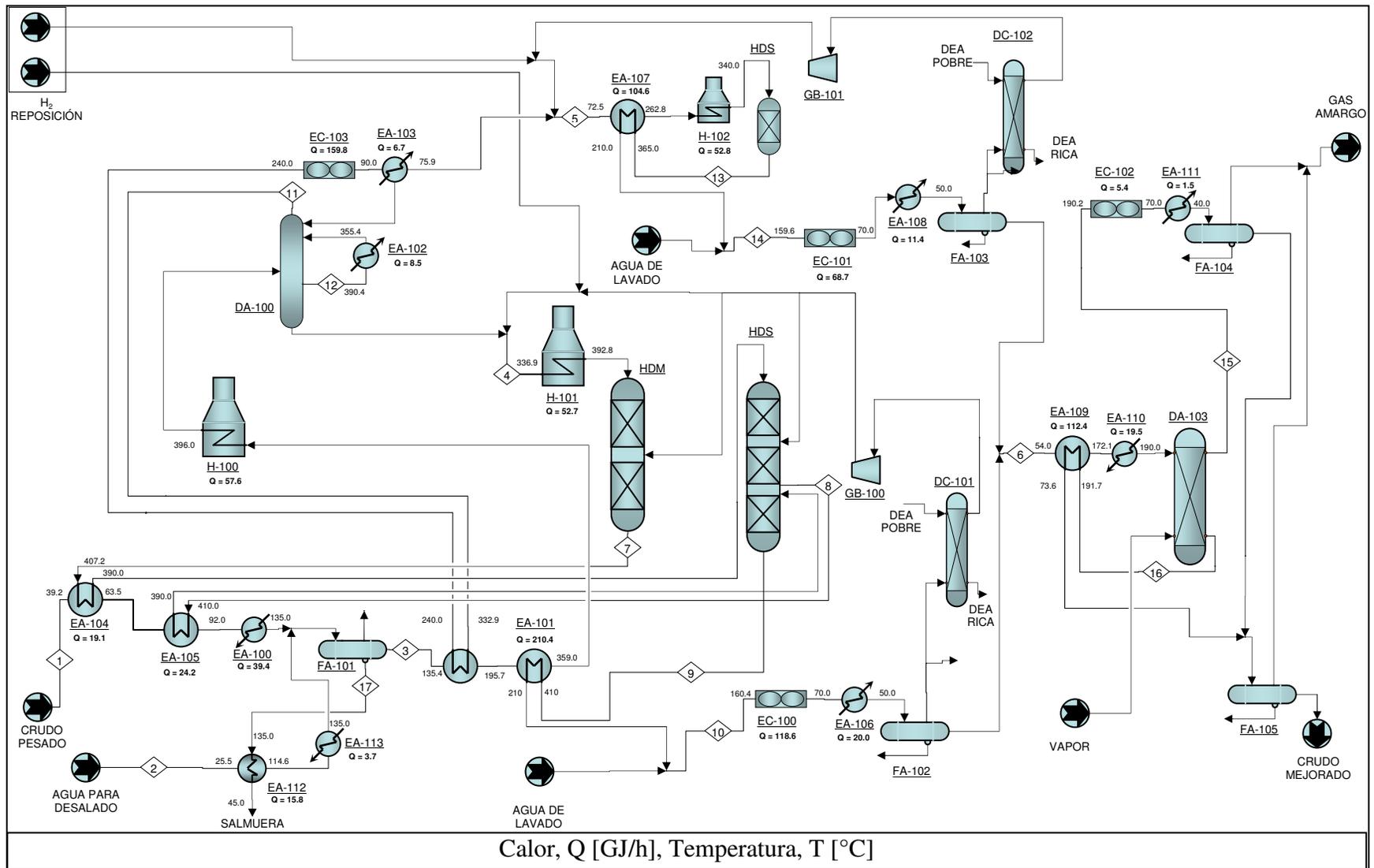


Figura B.1. Diagrama de flujo energético del esquema de proceso de crudo pesado. Caso 2

ANEXOS

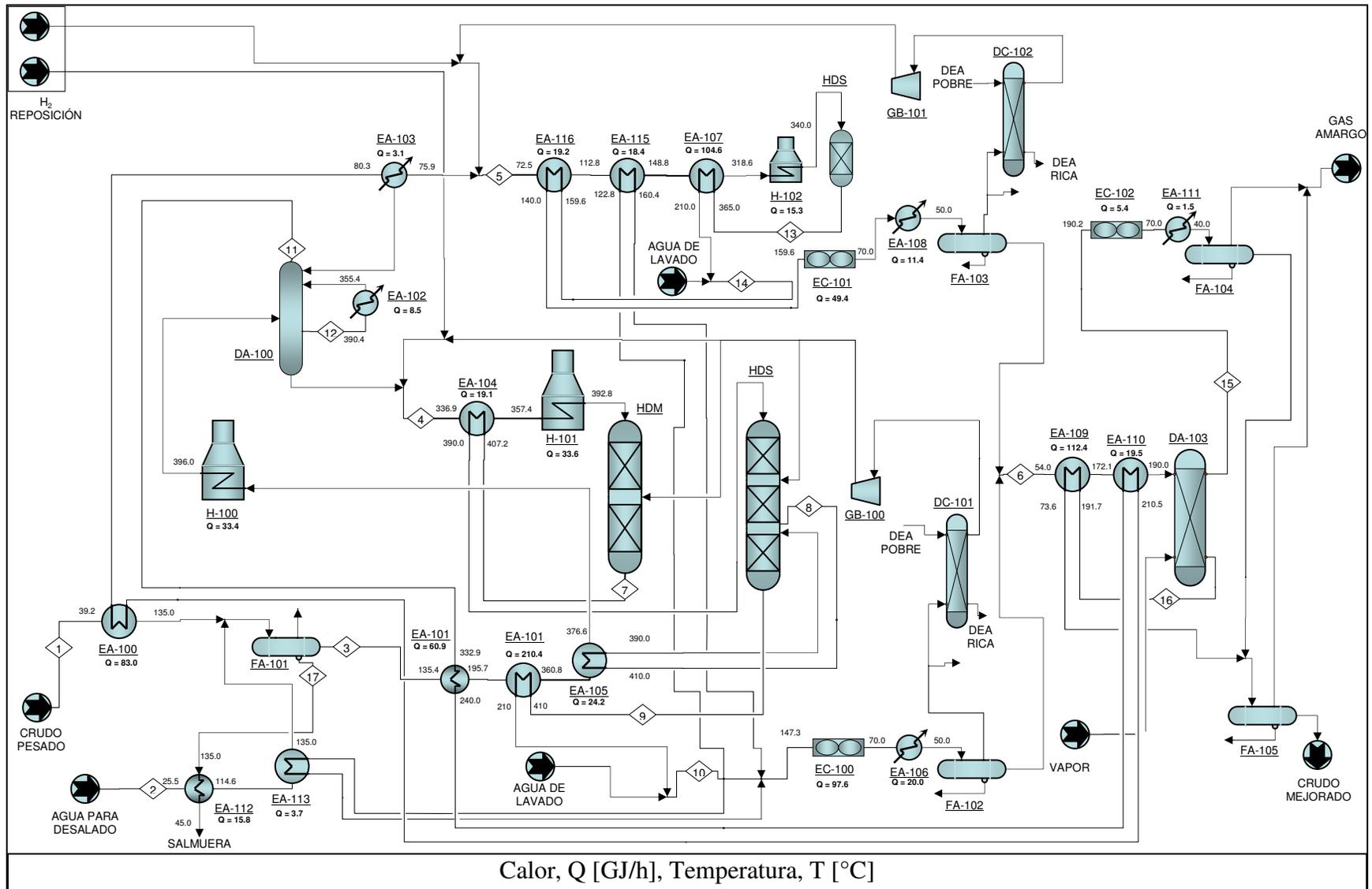


Figura B.2. Diagrama de flujo energético del esquema de proceso de crudo pesado. Caso 3

ANEXOS

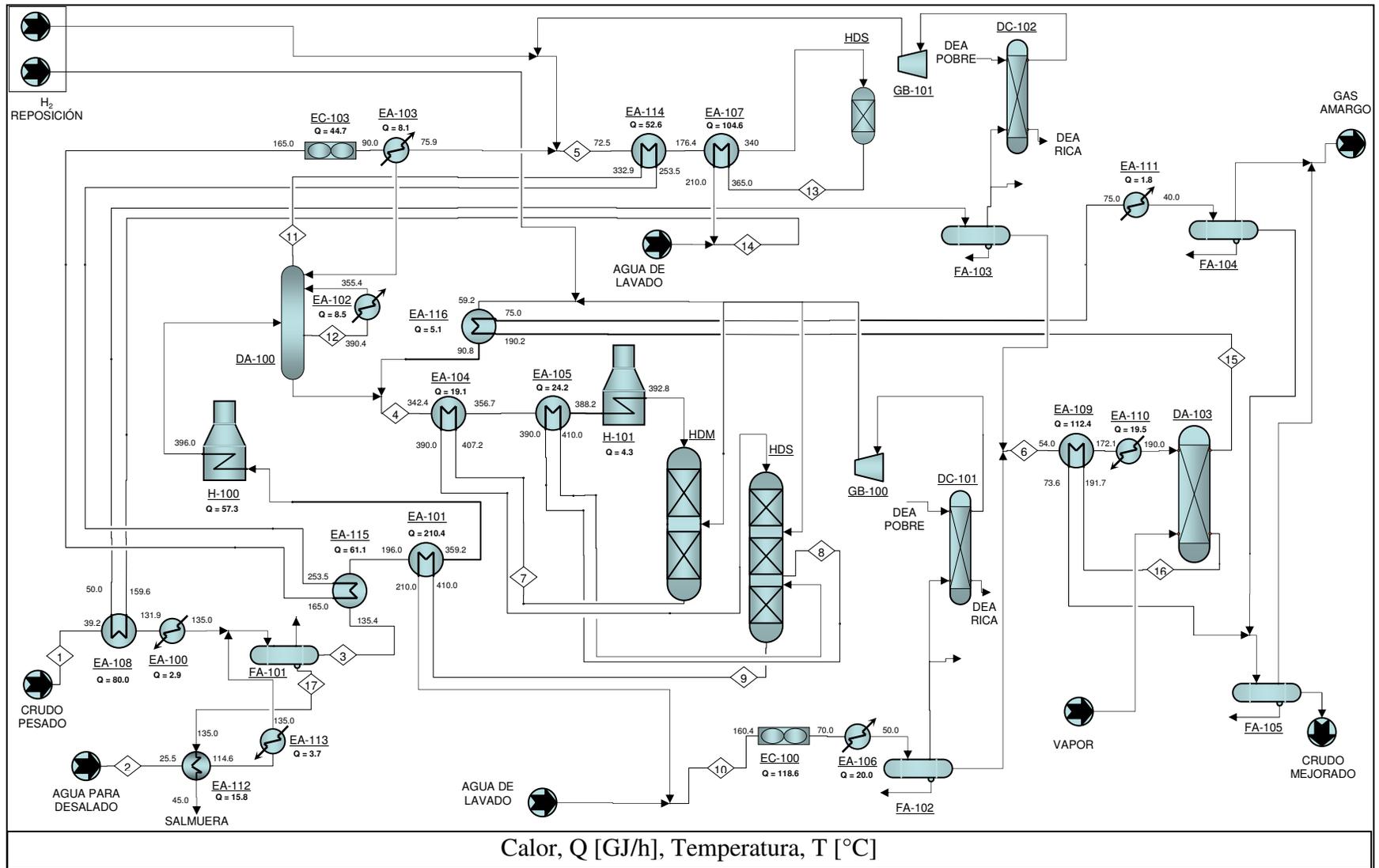


Figura B.3. Diagrama de flujo energético del esquema de proceso de crudo pesado. Caso 4

ANEXO C. CURVAS COMPUESTAS.

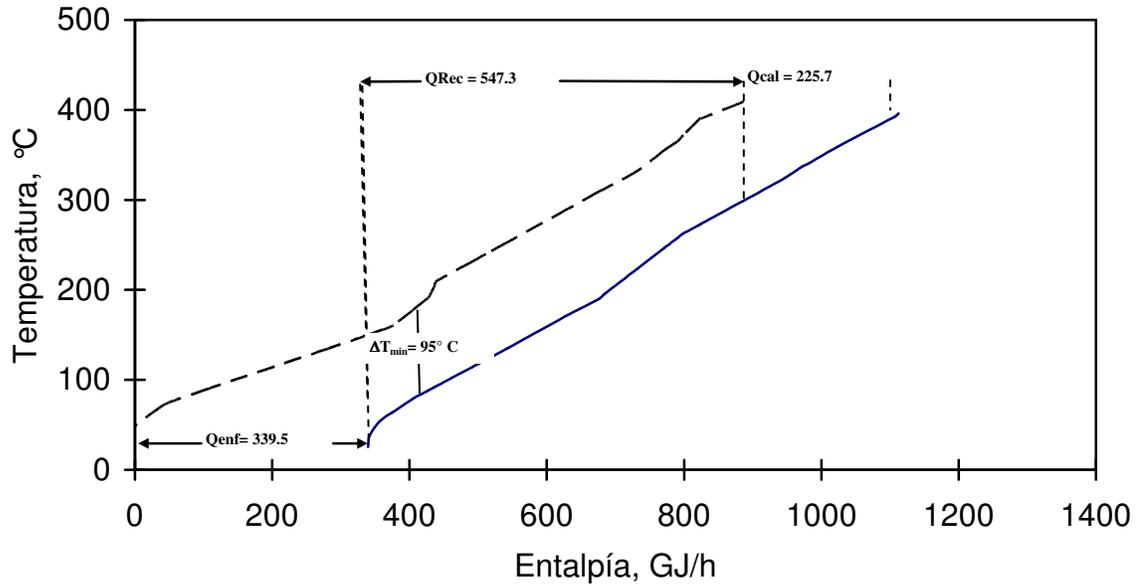


Figura C.1. Curva compuesta, Caso 2. (—) Curva de corrientes calientes, (--) Curva de corrientes frías.

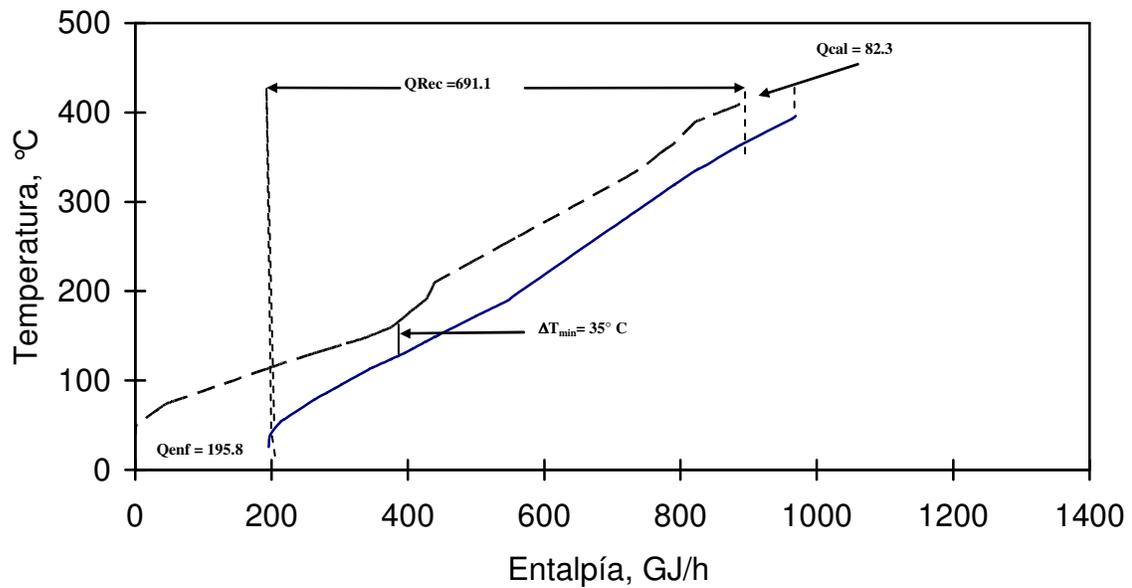


Figura C.2. Curva compuesta, Caso 3. (—) Curva de corrientes calientes, (--) Curva de corrientes frías.

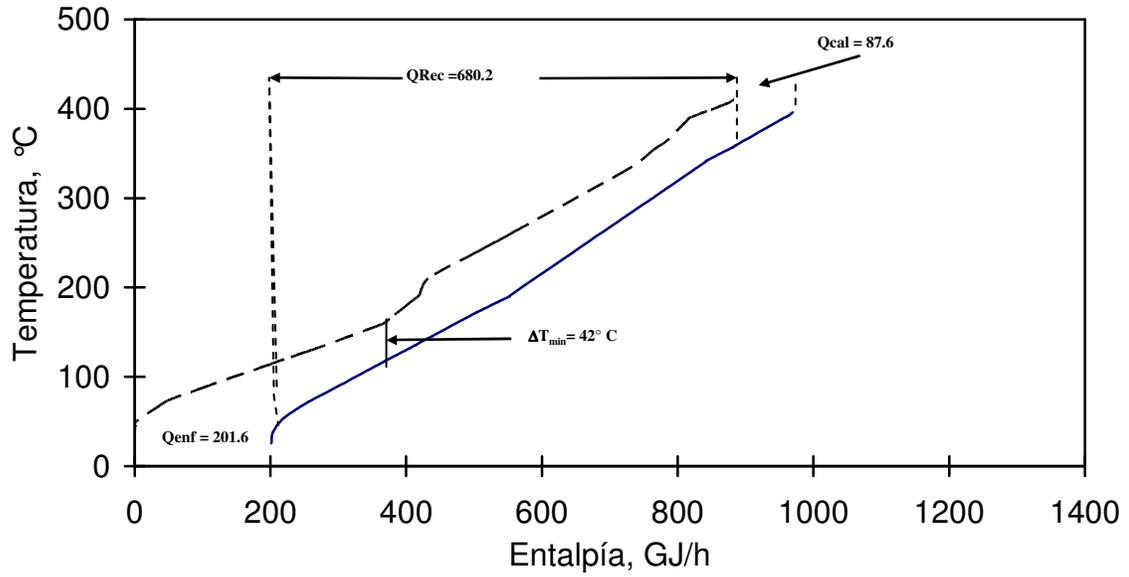


Figura C.3 Curva compuesta, Caso 4 (—) Curva de corrientes calientes, (--) Curva de corrientes frías.

ANEXO D. CURVAS GRAN COMPUESTAS.

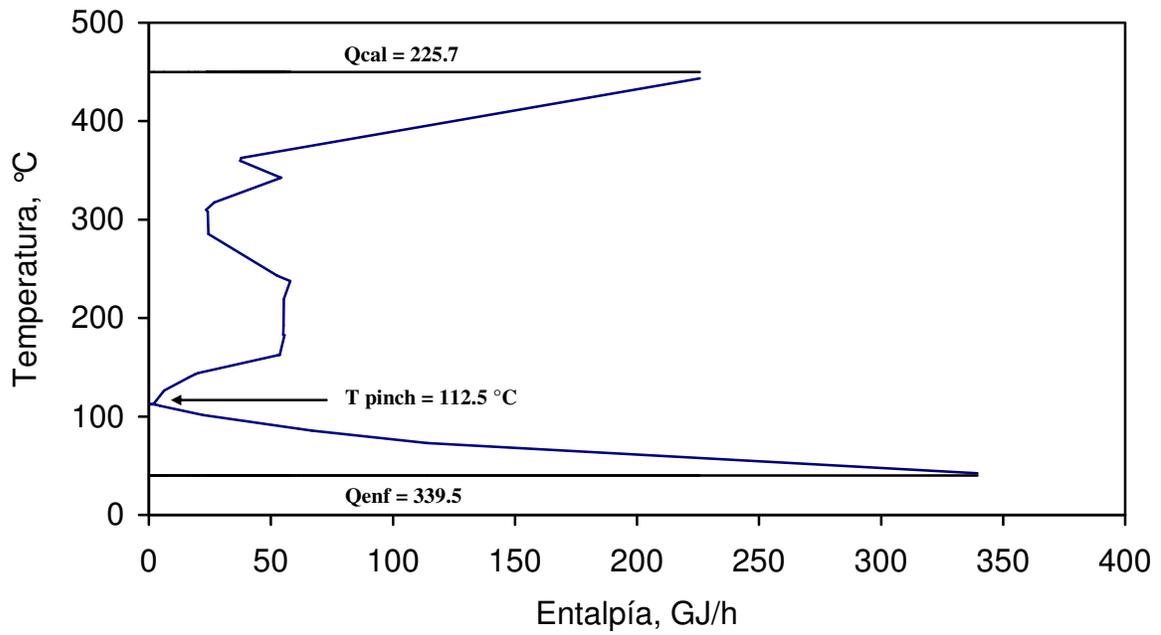


Figura D.1. Curva gran compuesta, Caso 2.

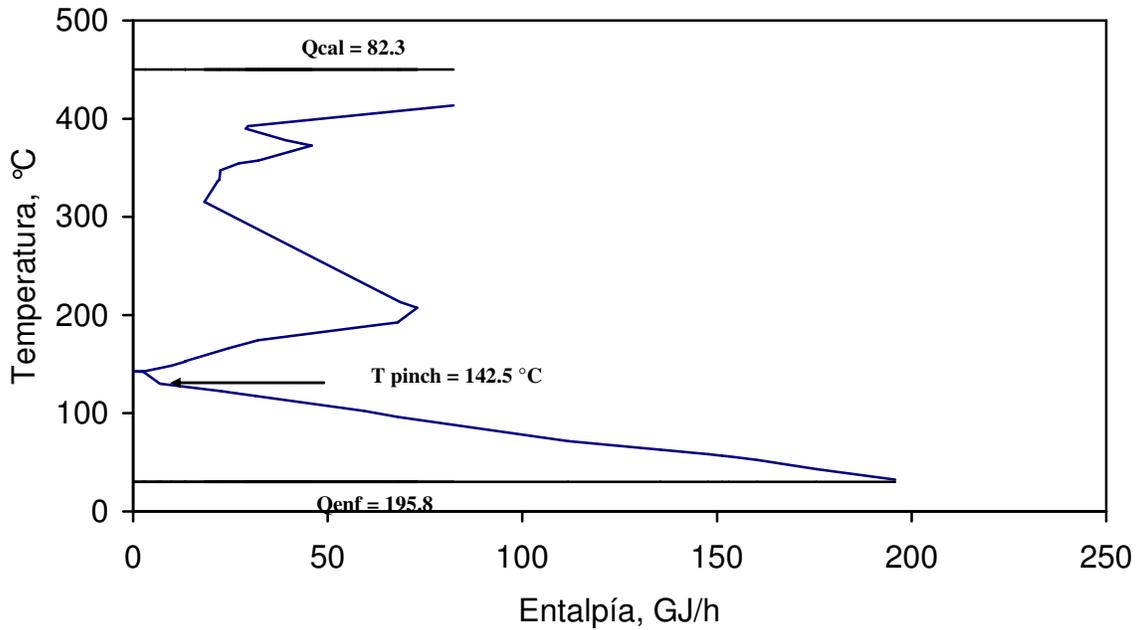


Figura D.2. Curva gran compuesta, Caso 3.

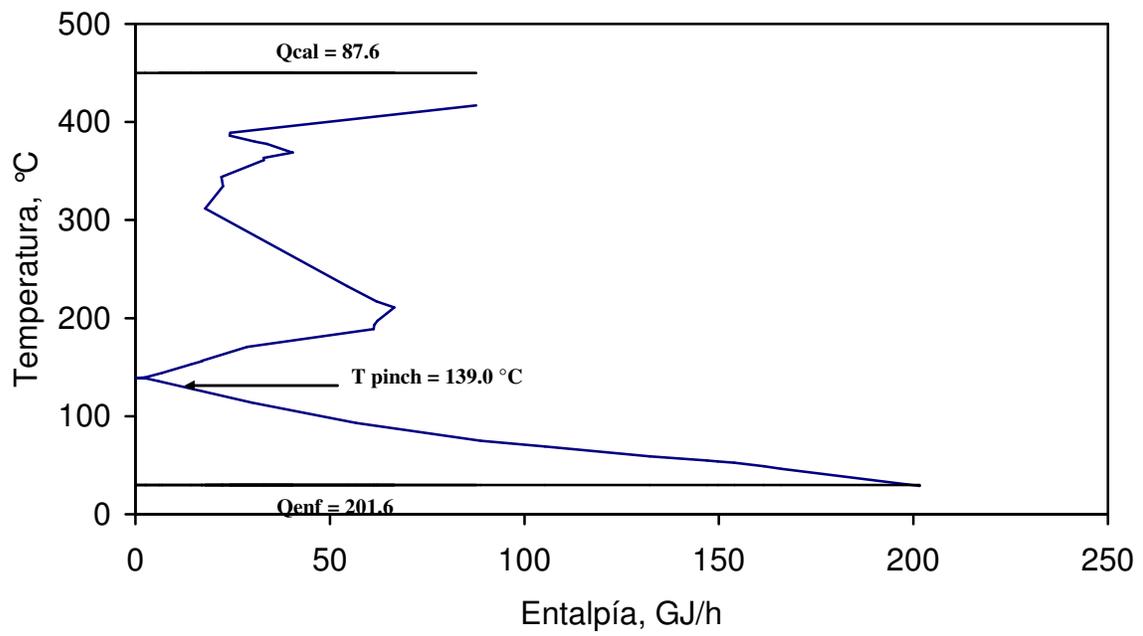


Figura D.3. Curva gran compuesta, Caso 4.

ANEXO E. DIAGRAMAS DE MALLA.

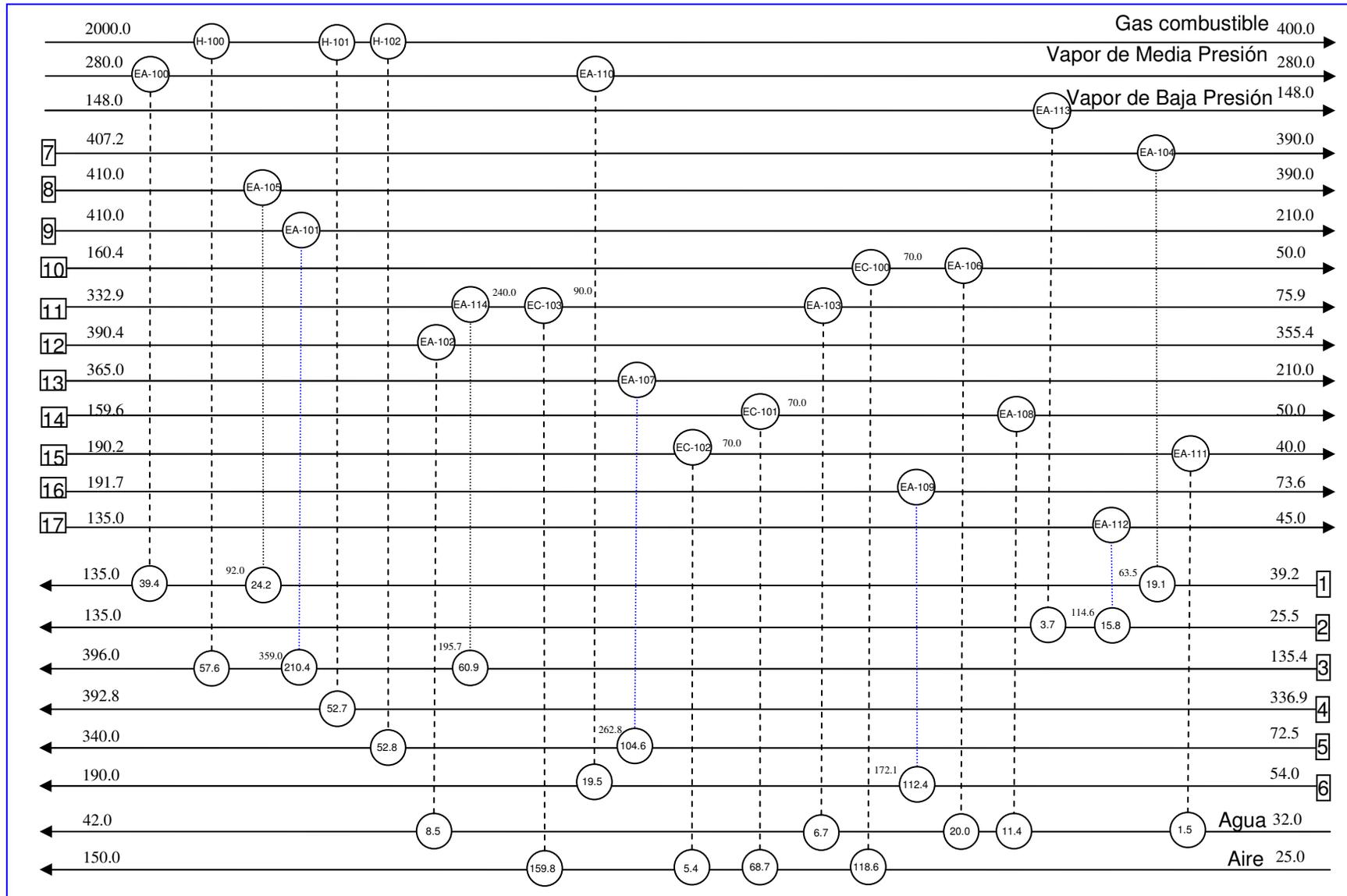


Figura E.1 Diagrama de malla del Caso 2. Calor, Q [GJ/h], Temperatura, T [°C]

REFERENCIAS

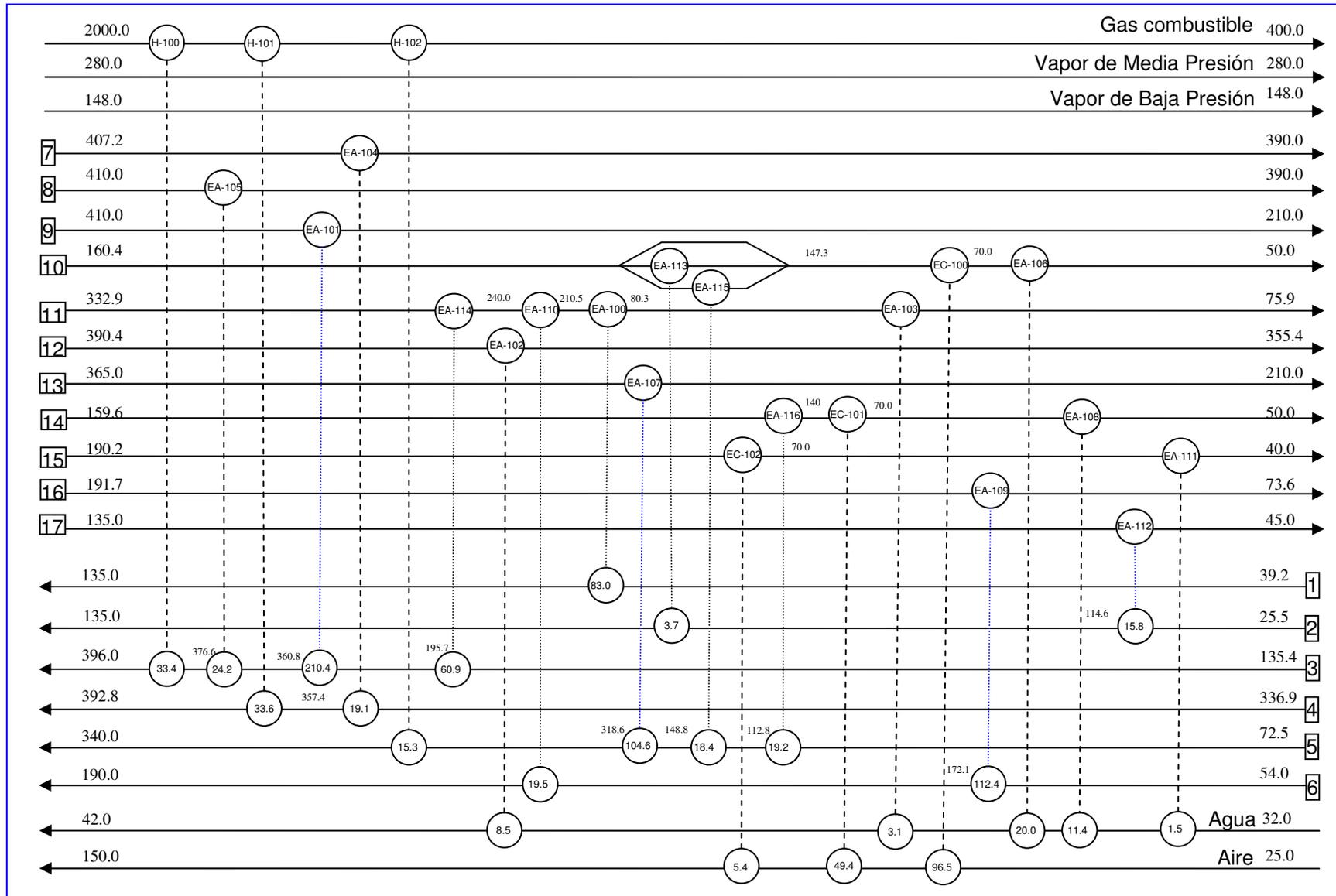


Figura E.2 Diagrama de malla, Caso 3. Calor, Q [GJ/h], Temperatura, T [°C].

REFERENCIAS

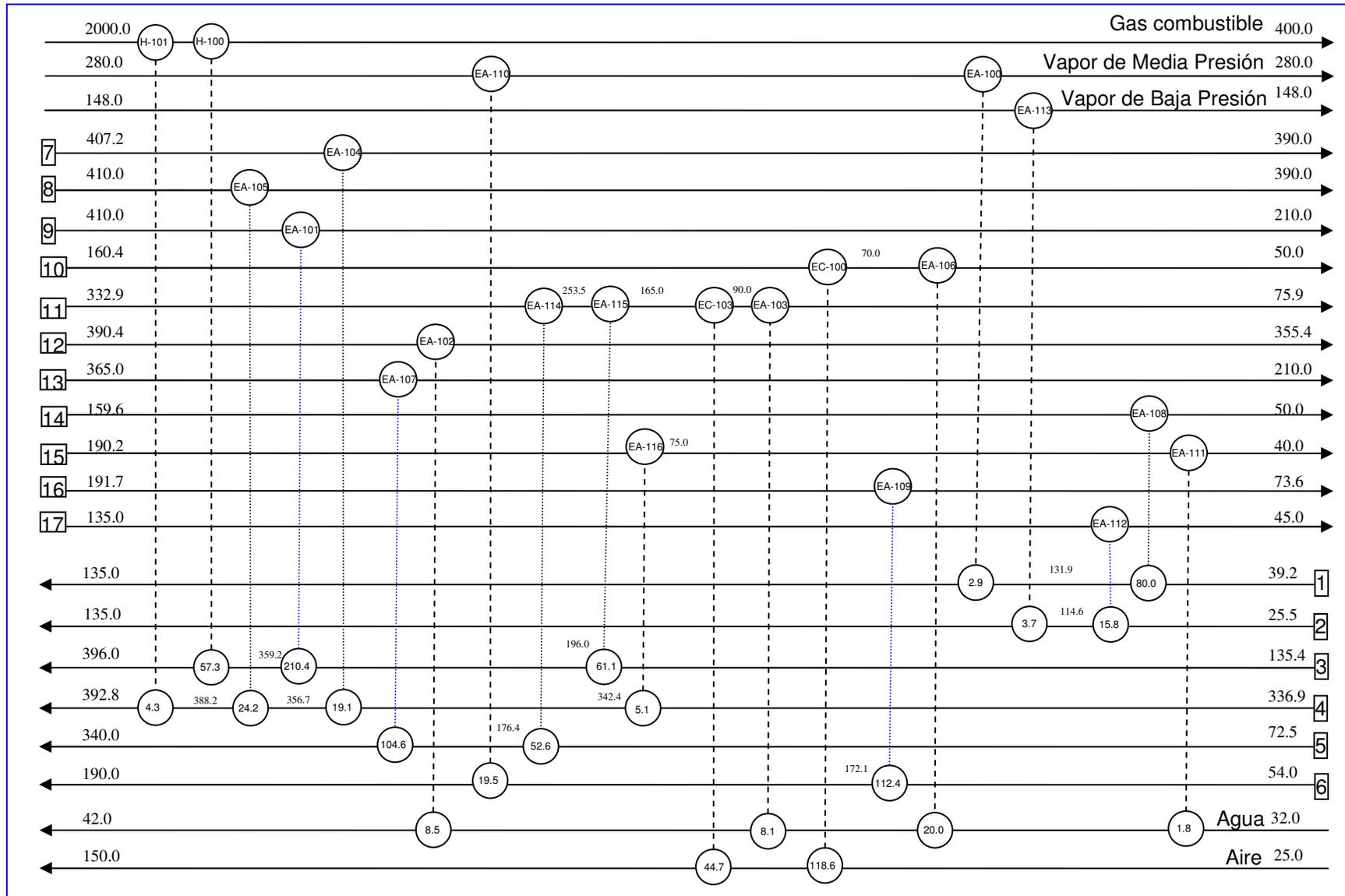


Figura E.3. Diagrama de malla, Caso 4. Calor, Q [GJ/h], Temperatura, T [°C].

REFERENCIAS

1. Ancheyta, J., Froment G. F., Preface of the "International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions", (ISAHOF 2004), *Catalysis Today* 98 (2004) 1.
2. Speight J. G., "The desulfurization of heavy oils and residua", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, USA, 1981.
3. Bestougeff M., Buroillet P. F., Byramjee R. J., "Heavy crude oils and their classification", *2th UNITAR Heavy Crude and Tar Sands*, Int. Conf. (Caracas, Venezuela), (1982) 13-16.
4. Rosptrup-Nielsen Jens R., "Fuels and energy for the future", *Catalysis Reviews*, 3-4 (2004) 247-270.
5. "Wordwide look at reserves and production", *Oil & Gas Journal*, 103 (2005) 25-26.
6. Meyer Richard F., "Resources of heavy oil and natural bitumen wordwide", *4th UNITAR Heavy Crude and Tar Sands*, Int. Conf. (Edmon, Alberta, Canadá), (1988) 277-293.
7. Kelly J. Steven, "Canadian heavy crude production seen rebounding early next decade", *Oil & Gas Journal*, 26 (1999) 17-24.
8. Williams B., "Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply", *Oil & Gas Journal*, 29 (2003) 20-27.
9. Manzanilla, F., Castellanos J., "Challenges of the petroleum refining industry for the production of high quality fuels from heavy crude oil processing", *14th Word Petroleum Congress*, 3 (1994) 9-17.
10. Prospectiva de petrolíferos 2005-2014, (www.energia.gob.mx)
11. La investigación en el IMP: Tratamiento de Crudo Maya (www.imp.mx).
12. Ancheyta, J., Rana M. S., Furimsky E., "Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial", *Catalysis Today* 109 (2005) 3-15.
13. Statistical Review of World Energy 2005, (www.bp.com)

14. Weirauch, W., "Best refining margins in six months", *Hydrocarbon Processing*, 76 (1997), 23.
15. Tamburrano, F. *Hydrocarbon Processing*, 73 (1994) 77-79.
16. Ancheyta J. J., Betancourt R. G., Marroquín S. G., Pérez A. A. M., Maity K. S., Cortez Ma. T. del Río S. R., "An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating", *Energy & Fuels*, 15 (2001) 120-127.
17. Rassev S. "Thermal and catalytic processes in petroleum refining", Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
18. Schuetze B., Hofmann H., "How to upgrade heavy feeds", *Hydrocarbon Processing*, 2 (1984) 75-82.
19. Schulman L. B, Dickenson L. R, "Upgrading heavy crudes: a wide range of excellent technologies now available", *UNITAR 5th International Conference*, Caracas Venezuela, 4 (1991) 105-113.
20. LeRoy F. C., Hanshaw J. M., Fischer M. S., Malik T., Kooiman R. R., "Refiner conducts full scale VGO hydrotreating study", *Oil & Gas Journal*, 89 (1991) 49-59.
21. Kubo J., Higashi H., Ohmoto Y., Arao H., "The additive effects on dirigendating hydrocarbons derived from petroleum in hydrotreating of heavy oils", *ACS 20th Nacional Meeting*, (Washington, D. C.) A. C. S. Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints 39 (1994) 416-421.
22. Bhan O. K., Green, J. B., Brinkman D. W., "Chemistry of hydrotreating heavy crudes-1. Compositional changes in Wilmington 650°-1000° F fraction with severity of hydrotreating ", *193rd ACS National Meeting* (Denver) ACS Div. Pet. Chem. Prep. 32 (1987) 361-368.
23. Kwak S., "Hydrotreating of heavy oils (a Uintia Basin Bitumen) over a comercial hydrodemetalization catalyst", University of UTA, 1994.
24. Reynolds J. G., "Modelling hydrodesulphurization, hydrodenitrification, and hydrodemetallation", *Chemistry and Industry*, 16 (1991) 570-574.
25. Fuels Specifications, Environmental Protection Agency, (www.epa.gov).

26. Van T. R., "The future of oil sands and heavy oil", *14th World Petroleum Congress*, (Stavanger, Norway), 3 (1994) 197-205.
27. Rana S. M., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J. A. I., "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", *Fuel*, in press.
28. Bruno J.C., Vidal A., Coronas A., "Improvement of the raw gas drying process in olefin plants using an absorption cooling system driven by quench oil waste heat", *Energy Conversion and Management*, 47 (2006) 97–113.
29. Ancheyta J., Betancourt G., Marroquín G., Centeno G., Alonso F., Muñoz J. A., "Process for the catalytic hydrotreatment of heavy hydrocarbons of petroleum", U: S. Patent pending.
30. Beaton W. I., McDaniel N. K., McWirter W. E., Petersen R. D., van Driesen R. P., "Resid hydrocracker expands crude processing flexibility" *Oil and Gas Journal*, 7 (1986) 47-53.
31. Beaton W. I., Bertolacini R. J., "Resid hydroprocessing at Amoco", *Catálisis Review: Science and Engineering*, 33 (1991) 281-317.
32. Papalexandri K. P., Patsiatzis D. I., Pistikopoulos E. N., Ebbesen L., "Heat integration aspects in a crude preheat refinery section", *Computers & Chemical Engineering*, 22 (1998) 141-148.
33. Muñoz J. A. D., Alvarez A, Ancheyta J., Rodríguez M. A., Marroquín G., "Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant", *Catalysis Today*, 109 (2005) 214–218.
34. Linnhoff B., Hindsmarsh E. H., "The pinch design method for heat exchanger networks", *Chemical Engineering Science*, 38 (1983) 745-763.
35. Linhoff B., "Heat integration of distillation columns into overall processes", *Chemical Engineering Science*, 38 (1983) 1175-1188.
36. Dhole V. R., Linhoff B., "Distillation column targets", *Computers and Chemical Engineering*, 17 (1993) 549-560.

-
37. Lavric V., Plesu V., De Ruyck J., "Chemical reactors energy integration through virtual heat exchangers-benefits and drawbacks", *Applied Thermal Engineering*, 25 (2005) 1033-1044.
 38. Furman C. K., Sahinidis V. N., "A critical review and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 2335-2370.
 39. Yee, T. F., Grossmann, I. E., "Simultaneous optimization models for heat integration - II. Heat exchanger network synthesis", *Computers and Chemical Engineering*, 14 (1990)1165-1184.
 40. Quesada, I., Grossmann, I. E., "Global optimization algorithm for heat exchanger networks", *Industrial Engineering, Chemical Research*, 32 (1993) 487-499.
 41. Daichendt, M. M., Grossmann, I. E., "Preliminary screening procedure for the MINLP synthesis of process systems-II. Heat exchanger networks", *Computers and Chemical Engineering*, 18 (1994) 679-709.
 42. Floudas C. A., Ciric A. R., Grossmann I. E., "Automatic synthesis of optimum heat exchanger network configuration", *AIChE Journal*, 32 (1986) 276-290.
 43. Zamora J. M., Grossmann, I. E., "A global MINLP optimization algorithm for the synthesis of heat exchanger networks with no stream splits", *Computers and Chemical Engineering*, 22 (1998) 367- 384.
 44. Nie X. R., Zhu X. X., "Heat exchanger network retrofit considering pressure drop and heat-transfer enhancement", *AIChE Journal*, 45 (1999) 1239-1249.
 45. Briones, V., Kokossis, A. C., "Hypertargets: a conceptual programming approach for the optimisation of industrial heat exchanger networks", *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 541-561.
 46. CANMET Energy Technology Centre Varennes (CETC- Varennes), "Pinch analysis for the efficient use of energy, water & hydrogen", Canada, 2003, (cetc-varennes.nrcan.gc.ca.)
 47. Linhoff B., Flower J. R., *AIChE J.*, 24 (1978) 633.

-
48. Douglas, J. M., "Conceptual design of chemical processes", *Mc-Graw Hill*, USA, 1988.
 49. Linnhoff B., Turner J. A., "Heat-recovery networks: new insights yield big savings", *Chemical Engineering*, 11 (1981) 56-70.
 50. Hohmann, E. C., "Optimum networks for heat exchange", Ph. D. Thesis, University of Southern California, 1971.
 51. Nishida N., Liu Y. A., Lapidus L., *AIChE J.*,15 (1969) 10.
 52. Linhoff, B., Mason D. R., Wardle I., *Computers and Chemical Engineering*, 3 (1979) 295.
 53. Linhoff B, Ahmad S., "Cost optimum heat exchanger networks-1. Minimum energy and capital using simple models for capital cost", *Computers and Chemical Engineering*, 14 (1990) 729-750.
 54. Ahmad S., Linhoff B., Smith R., "Cost optimum heat exchanger networks-2. Targets and design for detailed capital cost models", *Computers and Chemical Engineering*, 14 (1990) 751-767.
 55. Bansal V., Perkins D. J., Pistikopoulos N. E., "A case study in simultaneous design and control using rigorous mixed-integer dynamic optimization models", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 760-778.
 56. Ancheyta J. J., Betancourt R. G., Marroquín S. G., Centeno N. G., Castañeda L. C., Alonso M. F., Muñoz M. J. A., Gómez P. T., "Hydroprocessing of Maya heavy crude oil in two stages", *Applied Catalysis A*, 233 (2002) 159-170.
 57. Riazi M. R., "Characterization and properties of petroleum fractions", 1a Edición, Philadelphia, U. S. A., 2005.
 58. Edgeworth J. R., Wooldridge T. M., "Pilot plants, models and scale-up methods in chemical engineering", 1a Edición, McGraw-Hill Book Company, New York USA, 1957.
 59. Bisio A., Kabel I. R., "Scaleup of chemical processes", Jhon Wiley & Sons Inc, New York USA, 1985.

-
60. Kline P. E., Vogel A. J., Young A.E., Townsend D. I., Moyer M. P., Aerstin F. G., "Guidelines for process scale-up", *Chemical Engineering Progress*, 70 (1974) 67-70.
61. Musleh B., Al-Otaibi, Ali Elkamel, Vahid Nassehi, Sabah A. Abdul-Wanab, "A computational intelligence based approach for the analysis and optimization of a crude oil desalting and dehydration process", *Energy & Fuels*, 19 (2005) 2526-2534.
62. Bolas G. M., Papadokonstadakis S., Michalopoulos, J., Arampatzis G., Lappas, A. A., Vasalos I. A., Lygeros A. "Using hybrid neural networks in scaling up an FCC model from a pilot plant to an industrial unit", *Chemical Engineering and Processing*, 42 (2003) 697-713.
63. Trotta R., Miracca I, "Approach to the industrial process", *Catalysis Today*, 34 (1997) 429-446.
64. Muñoz J. A. D., Elizalde I., Ancheyta J., "Metodología para la extrapolación de resultados experimentales de la planta de hidrotamiento de crudo pesado a un esquema de proceso de planta industrial", Congreso Mexicano de Ingeniería de las Reacciones Químicas (CMIRQ) 2006, México, D. F.
65. Muñoz A. D. J, Elizalde I., Ancheyta J, "Scale-up of experimental data from an isothermal bench-scale hydrotreatment plant to adiabatic reactors", *Fuel*, in press.
66. Furimsky E., "Selection of catalysts and reactor for hydroprocessing", *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177-206.
67. Donati G., Paludetto R., "Scale up of chemical reactors", *Catalysis Today*, 34 (1997) 483-533.
68. Rodríguez M. A., Ancheyta J., "Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater", *Energy & Fuels*, 18 (2004) 789-794.
69. Rodríguez M. A., Ancheyta J., "Kinetics and reactors modeling of the hydrodesulfurization of heavy crude oils", in CAMURE-5 and ISMR-4, Symposium, Portorose, Slovenia, 2005.

70. Sánchez S., Rodríguez M. A., Ancheyta J., "Kinetic model for moderate hydrocracking of heavy Oils" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 9409-9413.
71. Ancheyta J., Sánchez S., Rodríguez M. A., "Kinetic modeling of heavy oil fractions: a review", *Catalysis Today*, 109 (2005) 76-92.
72. Pérez M. V., "Evaluación experimental de la difusión interna en catalizadores de hidrodesulfuración", Proyecto Terminal, Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM, México, D. F., 2002.
73. Oliva G. A., "Efecto de la relación atómica en catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ para hidrodesulfuración (HDS) de crudo maya", Proyecto Terminal, Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM, México, D. F., 2002.
74. Mederos F. S., Rodríguez M. A., Ancheyta J. J., Arce E., "Dynamic modeling and simulation of a catalytic hydrotreating reactors", *Energy and Fuels* 20 (2006) 936-945.
75. Furimsky E., Massoth E. F., "Deactivation of hydroprocessing catalysts", *Catalysis Today*, 52 (1999) 381-495.
76. Golden W. S., White S., "Increasing crude unit preheat", *Petroleum Technology Quarterly*, Q1 (2006) 75-81.
77. Linhoff M., "Introduction to pinch technology", 1998 (www.linhoffmarch.com).
78. González D. A., "Análisis de uso eficiente de la energía para el diseño de una planta industrial de hidrotreatmento de residuo de crudo pesado", Tesis de Maestría, Universidad de Guanajuato, Maestría en Ingeniería Química (Integración de Procesos), Guanajuato, México, octubre de 2003.
79. Muñoz M. J. A. D., "Impacto energético al incorporar una planta de Hidrotreatmento de crudo pesado en un esquema de refinación de petróleo", Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería, UNAM, México D. F., 2004.
80. Ancheyta J., Muñoz J. A. D., Elizalde I., "Producing synthetic crude oil from heavy oils: process heat integration", in the 2006 AIChE Spring National Meeting, Topical

A: 9th Topical Conference on Refinery Processing (TA), #103 Upgrading and Processing of Opportunity Crudes I (TA007), Orlando Fl., 23-27 april 2006.

81. Heat Transfers (www.processassociates.com).

82. Kern D. Q., "Procesos de transferencia de calor", Edit. Continental, México, 1999.

83. Carey V. P., "Liquid-Vapor phase change phenomena: An introduction to the thermophysics of vaporization and condensation process in heat transfer equipment", Washington, USA, 1992.