



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA NUEVA PLANTA  
HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE  
MINATITLÁN, VER.***

***TESIS***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**PÉREZ CÁLIX CINTHIA DEL CARMEN**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**            **Profesor: MANUEL VAZQUEZ ISLAS**

**VOCAL:**                   **Profesor: CELESTINO MONTIEL MALDONADO**

**SECRETARIO:**           **Profesor: PEDRO ROQUERO TEJEDA**

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

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

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS,  
CONJUNTO “E” DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**CELESTINO MONTIEL MALDONADO**

---

**SUSTENTANTE:**

**PÉREZ CÁLIX CINTHIA DEL CARMEN**

---

## Índice

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO.....</b>	<b>2</b>
Alcance .....	2
<b>ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
Petróleo y composición.....	3
Compuestos de Azufre.....	4
Tipos de crudo .....	5
Caracterización de un crudo .....	7
Refinación del Petróleo.....	9
<b>HIDROTRATAMIENTO .....</b>	<b>10</b>
Funcionamiento .....	11
Parámetros de proceso .....	14
Presión parcial de hidrógeno.....	15
Espacio velocidad .....	15
Temperatura de reacción .....	15
Efectos de la alimentación .....	15
Catalizador .....	16
<b>REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.....</b>	<b>17</b>
Hidrodesulfuración (HDS).....	17
Mecanismo de reacción y cinética .....	21
Hidrodesnitrogenación (HDN).....	28
Mecanismo de reacción y cinética .....	29
Hidrodesoxigenación (HDO) .....	33
Mecanismo de reacción y cinética .....	34
<b>SIMULACIÓN DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL.....</b>	<b>35</b>

Descripción del Proceso .....	37
Sección de Reacción .....	38
Sección de Lavado con DEA.....	39
Sección de Compresión y Recirculación de Gas .....	40
Sección de Agotamiento .....	41
Sección de Regeneración de Amina .....	42
Esquema de Simulación de la Planta Hidrodesulfuradora de Diesel .....	43
Selección del Modelo Termodinámico.....	46
Caracterización de la carga en HYSYS (Oil Manager).....	49
Sección de Reacción .....	52
Sección de Lavado con DEA.....	58
Sección de Compresión y Recirculación de Gas .....	60
Sección de Agotamiento .....	61
Sección de Regeneración de Amina .....	64
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>66</b>
Análisis Sección de Reacción .....	68
Análisis Sección de Lavado con DEA .....	74
Sección de Compresión y Recirculación de Hidrógeno .....	76
Sección de Agotamiento .....	79
Sección de Regeneración de Amina .....	81
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>84</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>89</b>

---

## INTRODUCCIÓN

La refinación transforma el petróleo en petrolíferos (gasolina, diesel y turbosina) de alto valor agregado y en residuales (combustóleo). La transformación del petróleo involucra diferentes procesos industriales. El uso de tecnologías avanzadas permite incrementar la elaboración de productos de alto valor a partir de residuales.

En la industria del petróleo los participantes desarrollan actividades a lo largo de toda la cadena de valor, incluyendo procesamiento, transporte, almacenamiento y comercialización de los productos.

Actualmente la industria mundial está enfrentando una serie de retos en la oferta y demanda de productos asociados a cambios en las características del petróleo disponible en el mercado. Con la finalidad de reducir su impacto ambiental, los requerimientos en calidad de combustibles son cada vez más estrictos; lo cual implica modificaciones continuas en la configuración y complejidad de las refinerías.

El crecimiento de la demanda mundial de combustibles automotrices ha detonado la expansión de la capacidad mundial de refinación durante la presente década. Se estima que entre 2008-2014 se llevarán a cabo más de 500 proyectos de refinación a nivel mundial, incluyendo ampliaciones de capacidad, instalación de unidades de alta conversión y plantas de hidrot ratamiento.

Pemex Refinación participa en las actividades de producción, transporte, distribución, almacenamiento y comercialización de petrolíferos, para lo cual el Sistema Nacional de Refinación (SNR) cuenta con 6 Refinerías, 15 Terminales Marítimas, 5,197 km de Oleoductos, 8,835 km de Poliductos y 77 Terminales de Almacenamiento y Reparto.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> CEBALLOS SOBERANIS, J.A. (2007) , p.34

---

## OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es representar el proceso de hidrodesulfuración de diesel de la reconfiguración de la Nueva Refinería en Minatitlán, Veracruz, utilizando datos reales de las caracterizaciones de las alimentaciones a esta planta de la refinería que nos permitan realizar el análisis y comprobar la validez de la simulación planteada, comparando los resultados obtenidos con los datos de diseño de la planta.

## Alcance

Generar un esquema de simulación para el proceso de obtención de combustible Diesel de Ultra Bajo Azufre de la Nueva Planta hidrodesulfuradora de Diesel de la Reconfiguración de la Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”, la cual se llevará a cabo por medio del simulador de Procesos ASPEN-HYSYS Ver. 2006.2.

## ANTECEDENTES

### Petróleo y composición

El petróleo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua; en condiciones normales es un líquido oleoso que presenta una gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta negros y tan viscosos que apenas fluyen). Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla.

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las oleofinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos.

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y con un contenido menor de otros elementos.

Tabla 1.1 Principales Compuestos presentes en el Petróleo<sup>2</sup>

Tipo de Compuesto	Nombre	Fórmula Condensada
Parafinas	Metano	CH <sub>4</sub>
	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Isoparafinas	Isopentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
	Isobutano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Naftenos	Ciclopentano	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
	Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Aromáticos	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

### Compuestos de Azufre

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos. Su concentración puede variar entre el 0.1% hasta el 8% peso, este contenido está relacionado con la densidad del crudo y por lo tanto con su calidad (ligero o pesado).

El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), sulfuro de carbonilo (COS) o formando parte de las moléculas orgánicas tales como<sup>3</sup>:

- Los sulfuros, intercalándose en una cadena saturada.
- CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> (Propil pentil sulfuro) o como sulfuros cíclicos teniendo 4 ó 5 átomos de carbono en el ciclo.
- Los disulfuros, de fórmula general R-S-SR', presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Los tioles o mercaptanos, CNH<sub>2</sub>N-SH (Se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición), en los que el hidrógeno ligado al azufre tiene carácter ácido.

<sup>2</sup> Composición del Petróleo. Agosto 08 2010, <<http://www.imp.mx>>

<sup>3</sup> Compuestos de azufre. Agosto 11 2010, <<http://www.imp.mx>>

- Los tiofenos y sus derivados, presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250°C, constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En éstos el azufre se inserta en ciclos aromáticos.

### Tipos de crudo

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad. El petróleo al ser calentado evapora primero los compuestos más ligeros es decir, aquellos cuya estructura química es sencilla y de bajo peso molecular, de esta forma mientras más aumentamos la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

Las curvas de destilación TBP (True Boiling Point, temperatura real de ebullición) nos permiten identificar cada uno de los diferentes tipos de petróleo y determinar los rendimientos de los productos.

Otro parámetro que nos permite establecer una clasificación de los tipos de crudo es la densidad, las unidades empleadas son °API (American Petroleum Institute), esta es una medida de qué tan pesado es un crudo en comparación con el agua. La gravedad específica, es una medida inversa de la densidad relativa de un líquido de petróleo y la densidad del agua, se usa para comparar las densidades relativas de productos líquidos derivados del petróleo.

La industria a nivel mundial clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (Parámetro Internacional del American Petroleum Institute).<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> Tipos de Petróleo. Agosto 11 2010, <<http://www.imp.mx>>

**Tabla 1.2 Características de los Tipos de Crudo**

Aceite Crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad °API
Extrapesado	>1	10
Pesado	1-0.92	10-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	<0.83	>39

Para la exportación en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

**Tabla 1. 3 Tipos de Crudo Producidos en México**

Aceite Crudo	México	Densidad °API	% Azufre
Pesado	Maya	22	3.3
Ligero	Itsmo	33.6	1.3
Superligero	Olmecca	39.3	0.8

La densidad es un parámetro importante para la clasificación de los crudos, debido a que se encuentra relacionada con el contenido de cadenas largas en el mismo, ya que mientras las moléculas sean más grandes se empaquetan muy juntas unas de otras, como consecuencia tenemos un aumento en la cantidad de masa por unidad de volumen. Si el crudo es más ligero, tiene una mayor proporción de fracciones de cadenas cortas, las cuales son de mayor importancia económica, ya que de ellas se obtienen productos de alto valor agregado sin emplear procesos de refinación complejos (gasolinas, diesel, turbosinas, etc.).

La cantidad de azufre contenida en el crudo, es otro parámetro que es tomado en cuenta en la clasificación y precio de los crudos. Ya que un petróleo con la misma densidad, pero con diferente contenido de azufre puede tener un precio mayor o menor, ya que el crudo con menor concentración tendrá un precio mayor en comparación con el que tiene un contenido elevado. De acuerdo con este

parámetro podemos clasificar los crudos como amargos si su contenido de azufre es mayor de 1.5 % y como dulces los que tienen un contenido menor a 0.5%. La importancia de este parámetro es que este elemento es altamente corrosivo y su emisión a la atmósfera es causa de la formación de lluvia ácida. Otros factores que podemos mencionar que se toman en cuenta para poder determinar la calidad del crudo son: el contenido de asfaltenos, agua, sal, impurezas (metales como vanadio y níquel) y la curva de destilación.<sup>5</sup>

### Caracterización de un crudo

El ensayo de un crudo es la compilación de datos de laboratorio y de plantas piloto en donde se definen las propiedades de un crudo específico. El ensayo de un crudo incluye la TBP, la curva de ° API destilado, en función % destilado, contenido de azufre y la fracción de compuestos ligeros.<sup>6</sup>

Las mezclas de hidrocarburos puros y de fracciones petrolíferas se analizan en laboratorio utilizando procedimientos concretos publicados por la ASTM (American Society for Testing and Materials). La clasificación de dichos métodos es la siguiente:

#### ***Destilación TBP (ASTM D2892)***

Es la curva de destilación de puntos de ebullición reales (TBP, True Boiling Point), esta información es importante para realizar la caracterización de un crudo con la finalidad de realizar un diseño o una simulación.

La destilación TBP suele separar los componentes de la mezcla con respecto al punto de ebullición de los productos, esta es una buena aproximación de la separación que se realiza en planta.

#### ***Destilación ASTM 1160***

El procedimiento para obtener la curva de puntos de ebullición reales (TBP) puede ser extendido experimentalmente a través del procedimiento de destilación al vacío ASTM D116 para residuos de la destilación TBP.

<sup>5</sup> Tipos de Petróleo. Agosto 11 2010, <<http://www.imp.mx>>

<sup>6</sup> WAUQUIER J.P. (2004), p. 18.

La prueba es realizada a una presión de 10 mmHg, de este modo pueden determinarse temperaturas mayores al rango de 566-610°C cuando los datos son corregidos a una presión base de 750 mmHg.

### ***Destilación ASTM D86***

Se aplica a la destilación de gasolinas, gasóleos y productos petrolíferos similares. La cantidad de muestra es generalmente de 100 ml, las condiciones de destilación son especificadas en función de la naturaleza de la muestra. Se observa la lectura de la temperatura simultáneamente a la lectura del volumen de condensado, el resultado del ensayo se calcula y se refleja bajo la forma de temperatura de ebullición en función del volumen destilado.

### ***Vaporización flash en equilibrio (EFV)***

La mezcla es calentada sin permitir que el vapor se separe del líquido remanente. La curva EFV de crudo es determinada usando un aparato que confina el líquido y el vapor juntos hasta que el grado de vaporización requerido sea alcanzado.

El porcentaje vaporizado es graficado contra la temperatura de diversas corridas para obtener la curva. La separación es menor en este tipo de destilación comparada con la destilación ASTM.

### ***Punto flash***

El “Flash point” de un crudo es la temperatura a la cual el vapor que se encuentra en la superficie del líquido puede espontáneamente explotar. Esta prueba sirve para indicar la temperatura debajo de la cual el crudo puede ser manejado de forma segura.

### ***Factor de caracterización $K_{UOP}$***

Es un valor que permite identificar o caracterizar el tipo de crudo en cuanto a su composición química, (Base parafínica, mixta, nafténica, aromática).

## Refinación del Petróleo

La industria del petróleo es una de las más grandes al igual que su impacto en la economía nacional y mundial.

Una refinería es una planta manufacturera de productos químicos y combustibles, la cual emplea como materia prima petróleo crudo y los productos finales son gasolina, Kerosina, nafta, combustóleos, lubricantes, asfalto, azufre y otros productos útiles para el hombre derivados del petróleo.<sup>7</sup>

La refinería transforma el petróleo crudo y produce una variedad de derivados por medio de reacciones químicas y cambios físicos que se pueden englobar básicamente en las siguientes operaciones principales:

**Fraccionar:** Consiste en la separación de una mezcla de hidrocarburos líquidos en diversos grupos específicos que incluyen a la gasolina, el diesel, los combustibles y otras sustancias más ligeras.

**Desintegrar:** Rompimiento de hidrocarburos de cadenas largas, convirtiéndolos en compuestos de cadenas cortas y de mayor utilidad. La desintegración puede llevarse a cabo térmica o catalíticamente.

**Rearreglar:** Emplea altas temperaturas y catalizadores que rearreglan la estructura química de los hidrocarburos. Algunos hidrocarburos de cadena lineal son transformados en hidrocarburos cíclicos.

**Combinar:** Mediante la reacción de dos o más hidrocarburos o no hidrocarburos, tales como el azufre o el hidrógeno, para obtener otros productos mejorados.

**Tratar:** Se convierten compuestos contaminantes a una forma tal que pueden ser desechados sin causar algún daño al medio ambiente.

**Mezclar:** Combina diferentes líquidos para producir los materiales finales con ciertas propiedades deseadas.

Así la refinería recibe petróleo crudo, fracciona, desintegra, reforma, combina y mezcla materiales para producir: gasolina, gas licuado, combustóleos, coque y azufre como subproducto.

---

<sup>7</sup> TORRES R.R. (2002) ,p. 14

## HIDROTRATAMIENTO

El tratamiento de las fracciones de petróleo es la mejora del producto con la finalidad de que cumpla con la calidad y especificaciones requeridas.

Esta mejora usualmente involucra cambios en la estructura molecular (reformación e isomerización) o cambios en el tamaño molecular (alquilación y polimerización), el hidrotratamiento tiene un papel importante en este mejoramiento, pertenece al grupo de los procesos de refinación conocidos como hidroprocesos, que incluyen al hidrocracking.<sup>8</sup>

Los objetivos del hidrotratamiento son:

- La conversión selectiva del material deseado.
- La eliminación de determinados compuestos para mejorar la calidad de los productos.
- Convertir a los productos de menor valor agregado en productos valiosos.
- Transformar los residuos sólidos en combustibles líquidos.

Las aplicaciones del hidrotratamiento son numerosas y las fuentes de alimentación van desde fracciones ligeras como la gasolina hasta residuos pesados.

La aplicación del hidrotratamiento incluye:

- El pretratamiento de nafta.
- La desulfuración de destilados.
- El mejoramiento de la calidad de los jet fuels, kerosenos y diesel.
- Como un pretratamiento para el cracking catalítico, removiendo metales, compuestos con azufre, nitrógeno y reduciendo compuestos poliaromáticos.

---

<sup>8</sup> GARY J.H (2001), p.162.

## Funcionamiento

El hidrotratamiento es un proceso catalítico que disminuye el contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno en los hidrocarburos, transformando estos en  $H_2S$ , amoníaco y  $H_2O$ , respectivamente, así mismo reduce la presencia de compuestos poliaromáticos.

El proceso se resume en cinco pasos:

1. La alimentación al proceso es calentada, con hidrógeno en un reactor.
2. La mezcla se pone en contacto con un catalizador.
3. Una vez llevadas a cabo las reacciones, siguen uno o dos pasos de separación de líquidos, gases y residuos.
4. Separación por destilación de los productos ligeros, de los pesados, según las especificaciones.
5. Purificación del hidrógeno para ser recirculado al proceso.

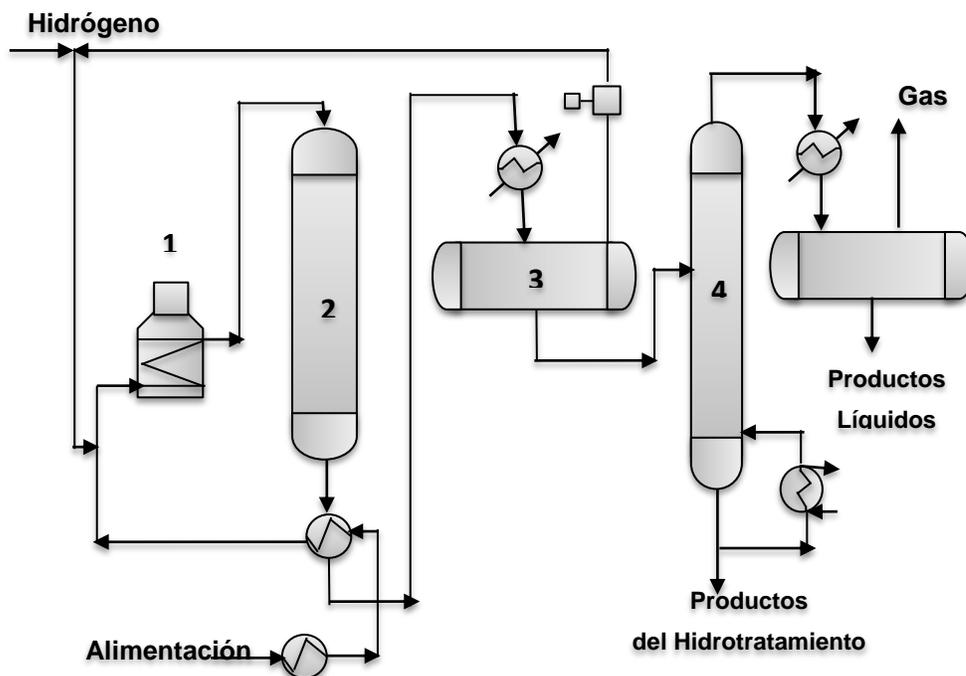


Figura 2 1 Proceso de Hidrotratamiento.

Este tratamiento requiere condiciones de proceso extremas, así como el uso de altas presiones de hidrógeno para minimizar las reacciones de polimerización y condensación que forman coque, mejora los componentes de bajo punto de ebullición como son gasolinas y keroseno. La principal función del hidrotratamiento es la hidrogenación de oleofinas, la remoción de heteroátomos como el azufre y la saturación de compuestos aromáticos y oleofinas.

El hidrotratamiento catalítico es un proceso de hidrogenación empleado para remover alrededor del 90% de los contaminantes como son nitrógeno y azufre, de las fracciones del petróleo.

Razones para la remoción de heteroátomos de las fracciones de petróleo:

- Reducción de la corrosión durante la refinación.
- Incremento en la estabilidad de las gasolinas.
- Reducción del contenido de heteroátomos en los combustibles, lo cual, conlleva a un menor impacto en el ambiente.

Los procesos de hidrogenación para la conversión de fracciones de petróleo y productos se pueden clasificar en destructiva y no destructiva. La hidrogenación destructiva (hidrogenólisis o hidrocracking) es caracterizada por la destrucción de los enlaces carbono-carbono, acompañada de la saturación de los fragmentos y obteniendo como productos, compuestos de bajo punto de ebullición.

El hidrotratamiento (hidrogenación destructiva) es empleado con el propósito de mejorar la calidad de los productos sin alterar apreciablemente el rango de ebullición.

La hidrodeshidrogenación (HDS) así como la hidrodeshidrogenación (HDN) son procesos esenciales para la remoción de compuestos aromáticos de la mayoría de las corrientes de proceso.

El alto contenido de aromáticos en el diesel es reconocido por una baja calidad en los combustibles y una contribución en la formación de gases tóxicos. Debido a las

estrictas regulaciones ambientales, en la actualidad se busca disminuir tanto el contenido de aromáticos (principalmente benceno) como el de heteroátomos en los combustibles para minimizar las emisiones de gases tóxicos. Los compuestos aromáticos primero son parcialmente hidrogenados y después tiene lugar el cracking de los núcleos aromáticos. Los átomos de azufre y nitrógeno son convertidos en ácido sulfhídrico y amonio.

Las reacciones de hidrosulfuración son acompañadas por pequeñas cantidades de reacciones de hidrogenación e hidrocracking, pero esto depende básicamente de las características de la alimentación y de la severidad de la desulfuración.

Las ventajas son:

- Los productos requieren menos etapas de mejoramiento.
- El azufre es removido de la alimentación de la unidad de craqueo, disminuye la corrosión en la unidad de cracking.
- Disminuye la formación de coque, se tiene una alta conversión.
- La calidad de las fracciones gaseosas del petróleo es incrementada.

Uno de los principales problemas en el procesamiento de una corriente con un alto contenido de azufre y nitrógeno es la gran producción de  $H_2S$  y  $NH_3$ , la remoción de ambos compuestos del gas recirculado, se puede lograr con la inyección de agua, bajo condiciones de alta presión, ambos compuestos son muy solubles bajo estas condiciones en comparación con el hidrógeno y los gases de hidrocarburo. La solución es procesada en una unidad separadora para recuperar el  $H_2S$  y  $NH_3$ .

El grado de hidropocesamiento depende no solo de las condiciones de operación empleadas al llevar a cabo dicho proceso para el mejoramiento de los productos obtenidos, depende también de la naturaleza de la alimentación.

El hidropocesamiento no sólo se aplica a corrientes de destilados medios, también se pueden procesar corrientes pesadas y de residuo, aunque se presentan problemas como el depósito de metales (en particular vanadio), en el

catalizador y la remoción de dichos metales no es posible; esto desactiva el catalizador, impidiendo el control de la temperatura en el reactor.

La composición física o química de la alimentación no solo determina los productos obtenidos sino también la manera de procesarlos.

### Parámetros de proceso<sup>9</sup>

En todos los procesos de HDS reacciona el hidrógeno con la alimentación, produciendo  $H_2S$  y el hidrocarburo líquido desulfurado.

Las reacciones de HDS requieren presiones parciales altas en la fase gas para mantener velocidades de reacción altas y disminuir la formación de coque, la alta presión parcial del hidrógeno es mantenida suministrando a distintos tiempos la cantidad consumida de hidrógeno.

Las condiciones de operación del destilado de HDS son dependientes de la alimentación y del grado de desulfuración.

Las principales variables que afectan los requerimientos de la HDS son:

- La presión parcial del hidrógeno.
- El espacio velocidad.
- Temperatura de reacción.
- Propiedades de la alimentación.

---

<sup>9</sup> GARY J.H (2001), p. 165-170.

### Presión parcial de hidrógeno

El efecto de esta variable es de suma importancia debido a que se minimizan las reacciones de formación de coque. Si la presión de hidrógeno es demasiado baja, en cualquier punto del sistema de reacción, ocurre el prematuro envejecimiento del catalizador debido al remanente de coque formado. El efecto de la presión del hidrógeno en la alimentación depende del rango de ebullición de la alimentación. Para una alimentación dada existe un límite de presión para el cual es beneficiosa y por debajo de este punto la reacción decae rápidamente mientras decae la presión del hidrógeno.

### Espacio velocidad

Mientras se aumente el espacio velocidad, se disminuye la desulfuración, pero incrementa la presión parcial del hidrógeno y la temperatura en el reactor puede compensar el efecto de incrementarla.

### Temperatura de reacción

Una temperatura más alta de reacción aumenta la velocidad de desulfuración por lo tanto la constante de entrada. La temperatura es fijada por el nivel de desulfuración de diseño, espacio velocidad y presión parcial de hidrógeno. Temperaturas aproximadas de 415 °C dan lugar a un gran número de reacciones de coquizado y velocidades de envejecimiento del catalizador más altas.

### Efectos de la alimentación

La naturaleza de las propiedades de la alimentación, especialmente en el intervalo de ebullición tienen un efecto definitivo en el diseño de la unidad de desulfuración y el flujo de proceso, aunque existe una relación definitiva entre el porcentaje en peso de azufre presente en la alimentación y el hidrógeno requerido.

La constante de rapidez de reacción dentro de la cinética se interrelaciona, ya que decrece rápidamente con el aumento en el punto de ebullición en el Keroseno, gasóleo ligero y es más lento para crudos pesados. Esto se atribuye a la dificultad para eliminar el sulfuro de la estructuras de los anillos presentes en el gas pesado.

### Catalizador

Los catalizadores consisten en metales impregnados sobre los poros de la alúmina. El área superficial de los poros de la alúmina es grande, aproximadamente 200-300 m<sup>2</sup>/g y los metales son dispersados en una capa delgada sobre la superficie entera del poro de la alúmina. Este tipo de catalizador exhibe una gran superficie catalítica para un pequeño peso de catalizador.

El cobalto, níquel y molibdeno son los metales de uso más común para la desulfuración. Los catalizadores se fabrican con metales en estado de óxido, en la forma activa están en estado de sulfuro, que es obtenido sulfurando el catalizador antes de su uso.

La vida del catalizador depende de las características de la carga y del grado de desulfuración deseado. Los únicos venenos permanentes del catalizador son los metales en la alimentación que se depositan en el catalizador, causando una desactivación al acumularse.

## REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

Un aspecto importante dentro del tratamiento de crudo es el hidrotratamiento, el cual permite una reducción de los compuestos que pueden resultar contaminantes al ambiente y que reducen la eficiencia de los procesos.

Dentro de las aplicaciones del hidrotratamiento diversos componentes reaccionan catalíticamente con el hidrógeno, llevando a cabo la remoción de metales, azufre, oxígeno y nitrógeno.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en el hidrotratamiento son:

- Hidrodesmetalización, este proceso remueve metales como níquel, vanadio, siliconas, sílice, entre otros de las corrientes de alimentación debido a que envenenan los catalizadores.
- Hidrodesulfuración, es la remoción de compuestos de azufre de las corrientes de crudo, como son sulfuros, mercaptanos, tiofeno, benzotiofenos, etc. Para disminuir las emisiones de SO<sub>x</sub> al ambiente.
- Hidrodesnitrogenación, es la remoción de compuestos nitrogenados como: alquilpiridinas, quinoles, benzoquinoles, entre otros compuestos de ciertas fracciones del petróleo para disminuir las emisiones de NO<sub>x</sub> al ambiente.
- Hidrodesoxigenación, la eliminación de compuestos como fenoles, naftoles y otros compuestos heterocíclicos oxigenados.

### Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los más importantes procesos de hidrotratamiento. Está destinado a eliminar compuestos de azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como la destilación fraccionada, destilación a presión reducida, reformado o desintegración catalítica.

Las formas de azufre presentes en el petróleo pueden ser: mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y otros derivados alquilados.

Eliminar azufre de los combustibles es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de estos. Ello obedece a que al aumentar la densidad relativa no sólo se incrementa el contenido de hidrocarburos azufrados, sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química.<sup>10</sup>

Este comportamiento se observa en las figuras 3 1 y 3 2, los mercaptanos son los compuestos más reactivos de ahí sigue el tiofeno y va aumentando la dificultad de remoción conforme el punto de ebullición de las fracciones aumenta debido a la complejidad y tamaño de las moléculas.

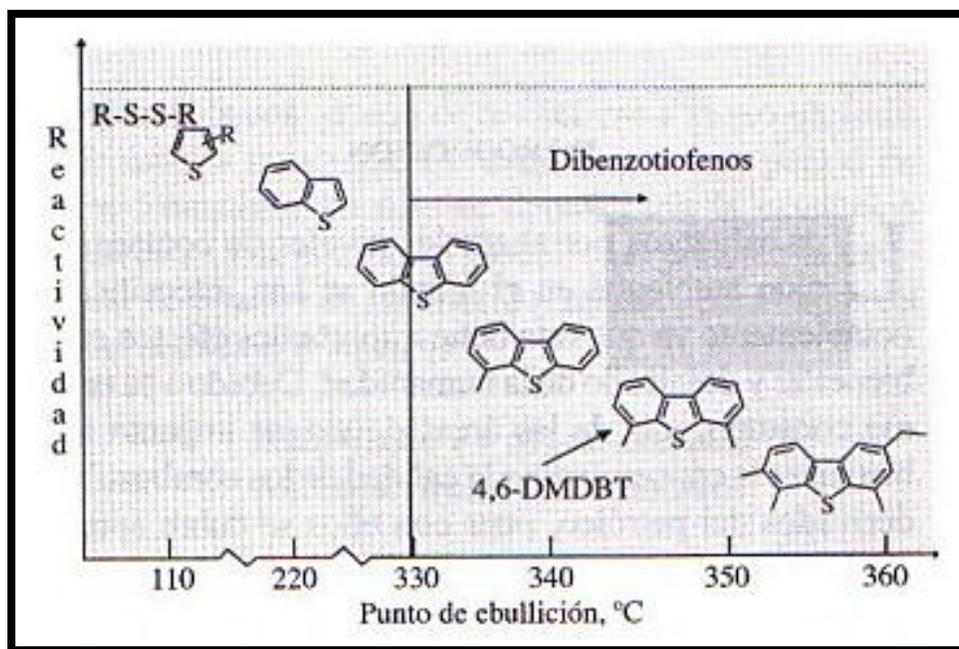


Figura 3 1 Distribución y reactividad de los hidrocarburos azufrados del diesel.

La reactividad de 1 hasta 3 anillos decrece en el siguiente orden de acuerdo a la figura 3 2:

Tiofeno > Benzotiofeno > Dibenzotiofeno

<sup>10</sup> ORTEGA G. F. Una alternativa para producir diesel de ultra-bajo azufre, 2006, pág.116.

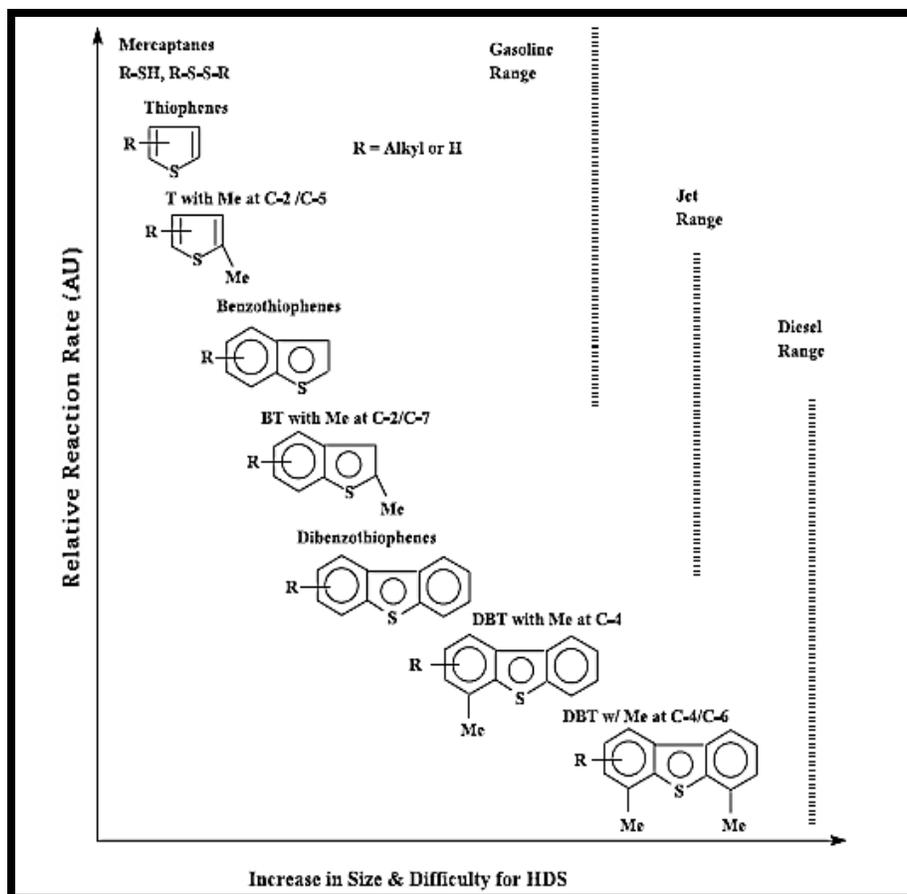


Figura 3 2 Reactividad de varios compuestos azufrados en HDS versus el número de anillos y la posición de los alquil sustituyentes

La gasolina y el diesel son procesadas en reactores de hidrosulfuración catalítica cuyo diseño y condiciones de operación dependen del volumen a tratar, de las propiedades físico-químicas de la carga y del contenido de azufre tanto en la carga como del producto final.<sup>11</sup>

Las corrientes de petróleo (naftas, keroseno, gasóleos ligeros y pesados) contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos de azufre, tales como el tiol, tiofeno, benzotiofeno y naftodibenzotiofeno, los cuales reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico.

<sup>11</sup> CHUNSHAN S., XIAOLIANG M. (2006), p. 213-214.

La hidrodesulfuración de compuestos organoazufrados es exotérmica e irreversible bajo condiciones de reacción industriales (340-425°C y 65 -170 atm).

Los valores más representativos de las constantes de equilibrio en fase gas de hidrodesulfuración para diferentes compuestos organoazufrados se representan en la tabla 3.1.

	Log K		$\Delta H_{rx}^a$
	227 °C	427 °C	Kcal/mol
2-propanotiol + H <sub>2</sub> → propano + H <sub>2</sub> S	6.05	4.45	-13
Tiociclohexano + 2H <sub>2</sub> → n-pentano + H <sub>2</sub> S	9.22	5.92	-27
Tiofeno + 4H <sub>2</sub> → n-butano + H <sub>2</sub> S	12.07	3.85	-68

Las constantes de equilibrio decrecen con el incremento de temperatura, lo cual es consistente con la exotermicidad de la reacción.

Se ha discutido mucho acerca de cómo ocurre la remoción del azufre con o sin la hidrogenación del anillo heterocíclico. Las rutas de este tipo de reacciones involucran que una hidrogenación anterior del anillo aromático puede afectarse por cuestiones termodinámicas, porque la hidrogenación de los compuestos que contienen anillos aromáticos se encuentran en el límite del equilibrio a las temperaturas de la HDS. Por Ejemplo, la constante de equilibrio para la hidrogenación de tiofeno obteniendo tetrahidrotiofeno es menor que la unidad a temperaturas debajo de 350°C. De esta manera, la ruta para la remoción de compuestos sulfurados vía hidrogenación de compuestos organoazufrados puede

<sup>12</sup>CHUNSHAN S., XIAOLIANG M. (2006), p. 213-214.

encontrarse inhibida a bajas presiones y altas temperaturas, principalmente por las bajas concentraciones de equilibrio de estas especies intermedias.<sup>13</sup>

### Mecanismo de reacción y cinética

#### Tiofeno

Los compuesto tiofénicos son los compuesto órgano-sulfurados de menor reactividad en el petróleo, dentro de estos compuestos el más fácil de obtener y más representativo es el tiofeno, por lo que es el más utilizado para el estudio de HDS.

La eliminación de compuestos de azufre de las corrientes de hidrocarburo por hidrogenólisis se ha realizado empleando catalizadores de Co-Mo.

La cinética que se utiliza para modelar el comportamiento de la alimentación fue la hidrogenólisis del tiofeno la cual fue desarrollada por Van Parijs y Froment.<sup>14</sup>

Las condiciones de reacción a las cuales se determinaron los parámetros cinéticos son los siguientes: Presión total 2-3 atm; temperatura 260-350 °C; relación de hidrocarburo 4-9.

La hidrodesulfuración de tiofeno se lleva a cabo por dos rutas de reacción.

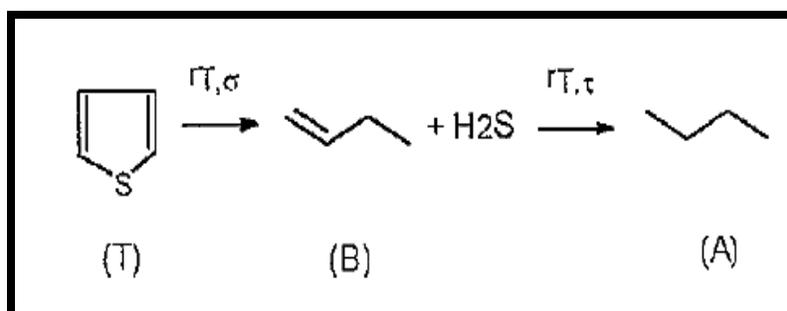


Figura 3 3 Rutas de Reacción para Tiofeno

Uno de estos mecanismos propone que el tiofeno es hidrodesulfurado para dar 1-buteno, *cis* y *trans* buteno, seguida por la hidrogenación de los butenos para dar

<sup>13</sup> GIRGIS, J. (1991), p. 2027.

<sup>14</sup> VAN PARIJS & FROMENT (1986), p. 431-436.

butano. Se forman compuestos intermedios como son tetrahidrotiofeno y butadieno, los cuales son hidrogenados rápidamente para dar los tres compuestos de butenos.

Existen dos diferentes tipos de sitios catalíticos, uno de ellos para la hidrogenólisis del tiofeno en buteno y otro para la hidrogenación de buteno en butano se considera que ocurren en diferentes tipos de sitios activos.

Uno de estos sitios activos se determinó por la reacción superficial entre el tiofeno adsorbido y el hidrógeno adsorbido molecularmente y el otro difiere únicamente en que el hidrógeno es disociado y adsorbido.

El modelo empleado para el presente trabajo es el de la hidrogenólisis de tiofeno y la hidrogenación de buteno, asumiendo la disociación y absorción de hidrógeno.

1. Hidrogenólisis de tiofeno en sitios  $\sigma$ :<sup>15</sup>

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

2. Hidrogenación de buteno en sitios  $\tau$ :

$$r_{A,\tau} = \frac{k_{B,\tau} K_{B,\tau} K_{H_2,\tau} P_B P_{H_2}}{\left[ 1 + (K_{H_2,\tau} P_{H_2})^{1/2} + K_{A,\tau} P_A + K_{B,\tau} P_B \right]^2}$$

En las ecuaciones anteriores T, A y B denotan tiofeno, butano y buteno respectivamente.

<sup>15</sup> Cinética empleada para la Simulación.

Parámetros cinéticos de las ecuaciones anteriores:

$k_{T,\sigma} = 5.22 * 10^7 \exp(-29.9/RT)$	$k_{B,\tau} = 2.21 * 10^{11} \exp(-38.1/RT)$
$K_{T,\sigma} = 5.60 * 10^{-4} \exp(10.7/RT)$	$K_{A,\tau} = K_{B,\tau} = 4.07 * 10^{-4} \exp(-10.6/RT)$
$K_{H_2,\sigma} = 53.6$	$K_{H_2,\tau} = 8.88 * 10^{-13} \exp(-26.4/RT)$
$K_{H_2S,\sigma} = 91.2$	$k$ : constantes de reacción (mol/gcat)
	$K$ : constantes de adsorción (atm <sup>-1</sup> )

Los parámetros de adsorción para el sulfuro de hidrógeno son adimensionales, todos estos resultados son válidos para un rango de temperatura 260-350 °C. Donde los parámetros de rapidez  $k$  y el parámetro de adsorción  $K$  tienen unidades de mol/(g catalizador\*s) y atm<sup>-1</sup>, respectivamente. El parámetro de adsorción para el sulfuro de hidrógeno es adimensional (los parámetros son válidos para el rango 260-350 °C).

### Benzotiofeno<sup>17</sup>

Al igual que en el caso del tiofeno, la hidrodeshulfuración de benzotiofeno se efectuó en catalizadores de Co-Mo. Se considera que la hidrogenólisis del benzotiofeno se lleva a cabo por medio de esquemas de reacciones paralelas, las cuales involucran el rompimiento de enlaces C-C y C-S cada una como reacciones principales. La cinética de hidrogenólisis de benzotiofeno que se presenta a continuación se realizó en un reactor tubular con un catalizador comercial de Co-Mo/  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de temperatura fueron de 240 - 300 °C y una presión de 2 - 30 atm. Las variables consideradas fueron presión total, tiempo de residencia del reactor, relación hidrógeno/hidrocarburo y temperatura de reacción. Estas cinéticas fueron desarrolladas por Van Parijs y Froment.

En 1980 se reportó que la hidrogenación del benzotiofeno produce etilbenceno, por dos mecanismos paralelos, se reporta que el etilbenceno es formado a partir de dihidrobenzotiofeno como intermediario. Las constantes de rapidez reportadas son solo para la desaparición de dibenzotiofeno. Dentro de estas rutas de reacción

<sup>16</sup> VAN PARIJS & FROMENT (1986), p. 436.

<sup>17</sup> VAN PARIJS & FROMENT (1986), p. 440.

el estireno no fue detectado y se asumió que este compuesto se hidrogena rápidamente para formar el etilbenceno.

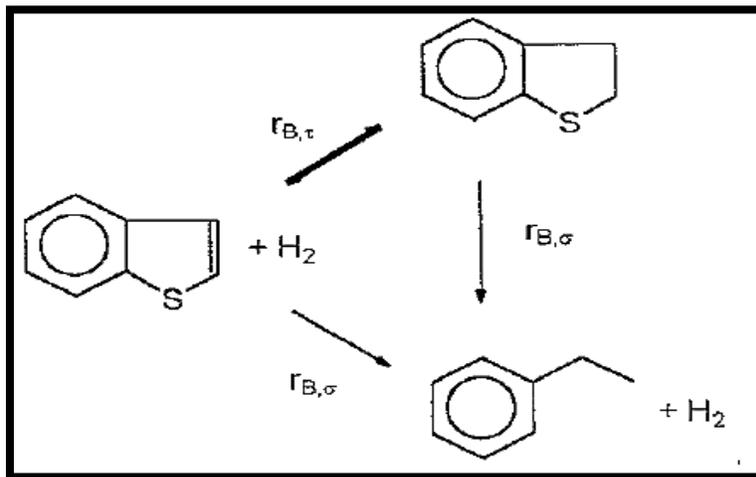


Figura 3 4 Rutas de Reacción del Benzotiofeno

Van Parijs y Froment, proponen dos tipos distintos de sitios, uno para la hidrogenólisis del benzotiofeno y del 1,2-dihidrobencotiofeno respectivamente, y uno distinto para la hidrogenación del benzotiofeno.

La ecuación de rapidez está basada en un mecanismo en el cual la reacción de superficie es la etapa limitante de la reacción para ambos sitios, con la adsorción disociativa de hidrógeno y esta etapa limitante también involucra la adición simultánea de dos átomos de hidrógeno.

Los valores de los parámetros presentados a continuación, indican una fuerte inhibición de la hidrogenación de benzotiofeno por el etilbenceno. La hidrogenación de benzotiofeno es reversible. Para el caso del tiofeno, el sulfuro de hidrógeno inhibe la hidrogenólisis, pero no la hidrogenación.

La forma funcional de las ecuaciones de rapidez basadas en la suposición de la adsorción disociativa de hidrógeno es idéntica para tiofeno y benzotiofeno.

El mecanismo propuesto para este compuesto es el siguiente:

1. Hidrogenólisis de benzotiofeno en sitios  $\sigma$ :

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

2. Hidrogenólisis de 1,2-dihidrobenzotiofeno en sitios  $\sigma$ :

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

3. Hidrogenación de benzotiofeno en sitios  $\tau$ :

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

Donde B, E y  $K_1$ , denotan respectivamente: Benzotiofeno, 1,2-dihidrobenzotiofeno, etilbenceno y constante de equilibrio para la hidrogenación de benzotiofeno que produce 1,2-dihidrobenzotiofeno.

Parámetros cinéticos de las ecuaciones anteriores:

$k_{B,\sigma} = 9.4 * 10^2 \exp(-17.6/RT)$	$k_{B,\tau}^* = 8.84 * 10^4 \exp(-24.1/RT)$
$k_{D,\sigma} = 2.01 * 10^8 \exp(-31.3/RT)$	$K_{B,\tau} = 2.05$
$K_{H_{2,\sigma}} = 0.358$	$K_{E,\tau} = 294$
$K_{B,\sigma} = K_{D,\sigma} = 19.3$	
$K_{H_{2S,\sigma}} = 211$	$k$ : constantes de reacción (mol/gcat)
	$K$ : constantes de adsorción (atm <sup>-1</sup> )

### Dibenzotiofeno

Houlla, propone a detalle un mecanismo para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, sus resultados fueron obtenidos de dos diferentes tipos de reactores. Estos experimentos fueron llevados a cabo con dibenzotiofeno y los productos (que en reacciones subsecuentes son reactivos), incluyendo 1,2,3,4 - tetrahidrodibenzotiofeno, 1,2,3,4,5,6-hexahidrodibenzotiofeno y bifenil. Cada uno hidrogenados de Dibenzotiofeno, los cuales son rápidamente convertidos en otros.<sup>18</sup>

La hidrogenólisis del dibenzotiofeno fue estudiada en un rango de temperatura de 548-598 °C y una presión de 18 MPa, sobre catalizadores comerciales de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El resultado de este estudio fueron las expresiones de velocidad de reacción para las dos reacciones paralelas del dibenzotiofeno para convertirse en biciclohexano.

Al igual que en el caso del tiofeno y benzotiofeno se proponen dos sitios activos uno para la hidrogenólisis y otro para la hidrogenación, el H<sub>2</sub>S es un inhibidor de la reacción y las velocidades de reacción consideran que el paso determinante es la reacción de superficie, pero esto contradice la teoría de que el hidrógeno es adsorbido atómicamente, si se ve desde el punto del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

<sup>18</sup> HOULLA M. (1978), p.1015-1021.

El esquema de reacción contempla dos reacciones en paralelo, las cuales parten del dibenzotiofeno para llegar al ciclohexilbenceno. La ruta donde ocurre primero el rompimiento de los enlaces C-S es la ruta de hidrogenólisis y la ruta en donde primero se hidrogena al anillo bencénico es la hidrogenación.<sup>19</sup>

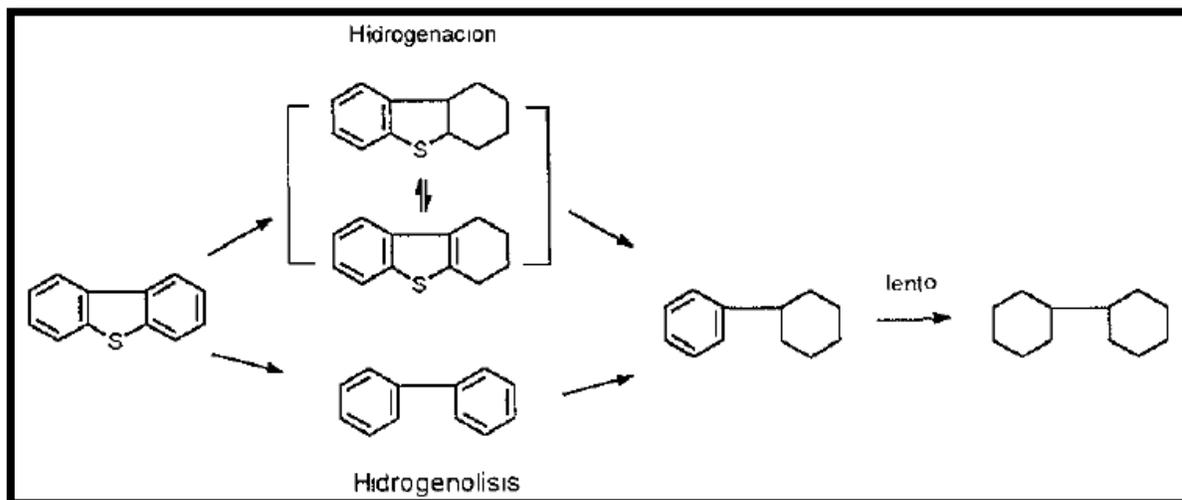


Figura 3 5 Rutas De Reacción para Dibenzotiofeno

El mecanismo propuesto es el siguiente:

1. Hidrogenólisis de dibenzotiofeno :

$$r = \frac{k K_D K_{H_2} C_{DT} C_{H_2}}{(1 + K_{DT} C_{DT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})}$$

2. Hidrogenación de dibenzotiofeno :

$$r = \frac{k' K'_{DT} K'_{H_2} C_{DT} C_{H_2}}{1 + K'_{DT} C_{DT}}$$

Donde DT denota dibenzotiofeno.

Parámetros cinéticos de las ecuaciones anteriores:

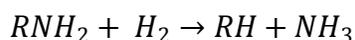
<sup>19</sup> GIRGIS, J. (1991), p. 2031.

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos

$k = 7.87 * 10^5 \exp(-30.1/RT)$	$K'_{DT} = 2.0 \exp(1.4/RT)$
$K_{DT} = 0.18 \exp(4.5/RT)$	
$K_{H_2} = 4 * 10^3 \exp(-8.4/RT)$	
$K_{H_2S} = 0.70 \exp(-5.3/RT)$	
$k'K'_{H_2} = 4.22 * 10^{-4} \exp(-27.7/RT)$	$k$ : constantes de reacción (mol/gcat)
	$K$ : constantes de adsorción (L/mol)

### Hidrodesnitrogenación (HDN)<sup>20</sup>

Otra de las reacciones de hidrotratamiento importantes es la hidrodesnitrogenación es decir:



Las reacciones de este tipo son efectivas en la remoción de nitrógeno, la cual es frecuentemente necesaria antes de la refinación por hidrocracking, ya que los componentes básicos que contienen nitrógeno son contaminantes para los sitios ácidos de la catálisis bifuncional del hidrocracking.

El nitrógeno en la alimentación de estas naftas es predominantemente aromático heterocíclico, también se encuentran presentes compuestos organonitrogenados no-heterocíclicos, tales como: aminas alifáticas y nitrilos, en bajas concentraciones, para los cuales la hidrodesnitrogenación es más rápida en comparación con los compuestos heterocíclicos.

La remoción de nitrógeno de compuestos heterocíclicos organonitrogenados requiere la hidrogenación del anillo que contiene al átomo de nitrógeno antes de que ocurra la hidrogenólisis de los enlaces C-N.

La hidrogenación del anillo aromático reduce la energía de enlace C-N, permitiendo su fácil rompimiento. Las energías de enlaces dobles y sencillas C-N

<sup>20</sup> GIRGIS, J. (1991), p. 2034.

son del orden de magnitud de 147 y 73 kcal/mol respectivamente, de acuerdo a lo reportado por Streitweiser y Heathcock en 1976.

La hidrogenación del anillo aromático antes de la remoción de nitrógeno implica que la posición de equilibrio de las reacciones de hidrogenación puedan afectar las velocidades de desnitrificación, si las velocidades de hidrogenólisis son más bajas que las velocidades de hidrogenación. La velocidad de HDN, en pequeñas superficies cubiertas por compuestos organonitrogenados podrían ser bajas. Altas presiones parciales de hidrógeno pueden utilizarse para incrementar las concentraciones de componentes heterocíclicos saturados y de esta forma incrementar las velocidades de HDN.

Debido a que los compuestos heterocíclicos nitrogenados deben ser hidrogenados antes de la remoción de nitrógeno, se encuentran numerosos productos intermediarios nitrogenados. La HDN se distingue por la obtención de productos tales como hidrocarburos y amoniaco.

### Mecanismo de reacción y cinética

El complejo esquema de reacción de la quinoleína es el más representativo de los compuestos nitrogenados de alto peso molecular.

El esquema propuesto es:

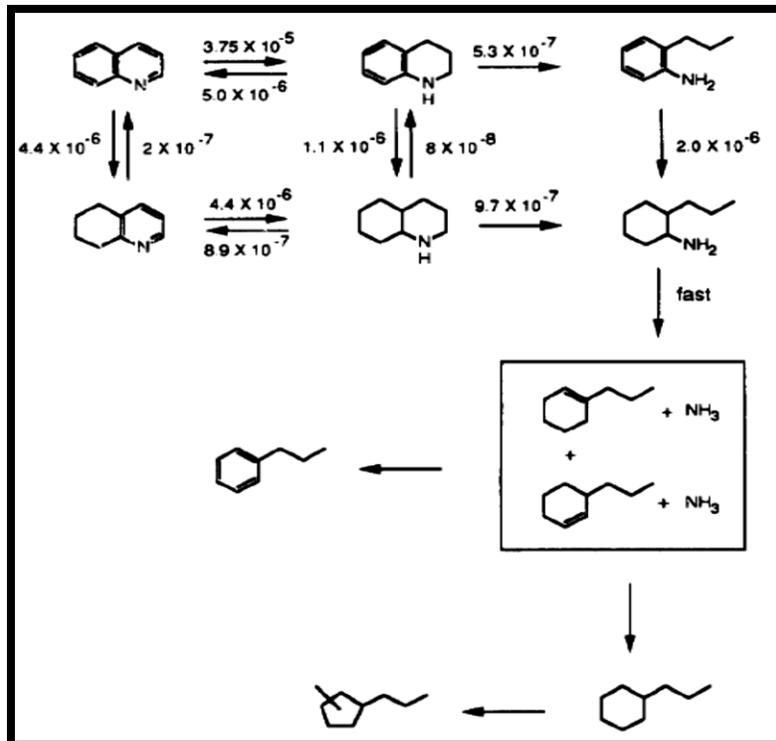


Figura 3 4 Rutas de Reacción para la Hidrogenación

La hidrogenación de la Quinoleína produce 1,2,3,4-tetrahydroquinolina que es más rápida que para la obtención de 5,6,7,8-tetrahydroquinolina y muy cerca de la concentración de equilibrio a bajas conversiones de quinolina. La rápida formación de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina la relacionan con la alta densidad electrónica de los electrones  $\pi$  del heteroanillo aromático de la quinolina. La hidrogenólisis de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina obteniendo o-Propilalanina es más lenta que la hidrogenación obteniendo decahidroquinoleína. Esta lenta hidrogenólisis de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina puede deberse a la resonancia del par de electrones libres del nitrógeno y el anillo aromático, estas interacciones de pares de electrones libres pueden reanudarse en la adsorción de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina.

De cualquier forma la remoción de nitrógeno procede a partir de la Decahidroquinoleína.

Satterfield y Yang (1984<sup>21</sup>) desarrollaron una ecuación de tipo Langmuir-hinsheldwood usada para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. En este estudio se desarrolló con cada compuesto órgano-nitrogenado y donde se cuantificó las inhibiciones de cada intermediario.

$$r_{ij} = \frac{k_{ij}K_i C_i}{K_{AA}C_A + K_{SA}C_{SA} + K_A C_A}$$

$$K_{SA}/K_{AA} = 2$$

$$K_A/K_{AA} = 2$$

Los subíndices A, SA y AA denotan amoniaco, decahidroquinolina y 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, respectivamente. Para el 5,6,7,8-tetrahidroquinolina y o-propilanilina, se considera que tiene los mismos parámetros de adsorción que  $K_{AA} \cdot C_A$  denotando la suma de concentraciones de las aminas aromáticas. La relación de parámetros de adsorción se considera que son independientes de la temperatura.

En la ecuación el término unitario en el denominador es despreciable, la quinoleína sigue un orden de reacción de cero, ocasionado probablemente por la alta superficie cubierta del componente órgano-nitrogenado bajo las condiciones de reacción. Aquí se asume que todos los componentes nitrogenados son adsorbidos, en donde los parámetros de adsorción, se asumen deberían ser independientes de la temperatura. El segundo grupo de aminas (decahidroquinoleína) es adsorbido.

<sup>21</sup> SATTERFIELD C.N., YANG S.H. (1984), p. 337.

Shih, en el año de 1977, propuso dos sitios de reacción, uno para la hidrogenación y otro para la hidrogenólisis, el mecanismo de reacción de la quinoleína, sigue una cinética de pseudo-primer orden, con respecto a la concentración de la quinoleína alimentada, además su modelo propone que todos los componentes que contienen nitrógeno (incluyendo el amoniaco), tienen el mismo parámetro de adsorción.<sup>22</sup>

1. Hidrogenación:

$$r_{ij} = k'_{ij}C_i = \frac{k_{ij}P_{H_2}^2 C_i}{(1 + K_{H_2}P_{H_2}C_A + K_N C_{N0})^2}$$

Las constantes de reacción a 342 °C son:

$$K_{H_2}=0.05 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_N=6.4 \cdot 10^6 \text{ g petróleo / mol.}$$

2. Hidrogenólisis:

$$r_{ij} = k'_{ij}C_i = \frac{k_{ij}P_{H_2}^{nN} C_i}{(1 + K_{H_2}P_{H_2}C_A + K_N C_{N0})^2}$$

Donde “n” es igual con 1 y 0 para la hidrogenólisis de 1,2,3,4-tetrahydroquinoleina y decahydroquinoleina, respectivamente.

Las constantes de reacción a 342 °C son:

$$K_{H_2}=0.05 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_N=6.4 \cdot 10^6 \text{ g petróleo/mol.}$$

Los subíndices  $i, j$  se refieren al componente  $i$  en la reacción  $j$ .

<sup>22</sup> SHINH, S.S (1977), p. 919.

Miller y Hineman proponen en 1984 la siguiente ecuación de velocidad de reacción:<sup>23</sup>

$$r_{HDN} = \frac{kC_N}{1 + K_N C_N}$$

Los valores de la velocidad de adsorción tomados a 330 y 375°C son:

$$K_N = (7.9-9.6) \cdot 10^4 \text{ g petróleo / mol.}$$

$$K_N = (1.7-2.3) \cdot 10^4 \text{ g petróleo / mol.}$$

En este modelo se asumieron que los compuestos como quinoleína, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y decahidroquinoleína tienen la misma adsorción, pero la adsorción del amoníaco es despreciable.

### Hidrodesoxigenación (HDO)<sup>24</sup>

Se han realizado pocas investigaciones en las reacciones de HDO, debido principalmente a que la concentración de oxígeno en las fracciones de petróleo son relativamente menores que las concentraciones de azufre y nitrógeno. De cualquier manera el oxígeno es un heteroátomo que abunda en los residuos fósiles. Por lo que su estudio es de gran importancia.

Los compuestos órgano oxigenados en corrientes de alimentación de hidroprocesos se clasifican en dos clases:

- Derivados de fenoles y naftoles.
- Componentes heterocíclicos oxigenados (alcoholes, ácidos carboxílicos y cetonas estas últimas se encuentran en pequeñas cantidades).

<sup>23</sup> MILLER J.T, HINEMAN M.F. (1984) p-117-126.

<sup>24</sup> ODEBUNMI E.O., OLLIS D.F. (1983), p.56-64.

**Mecanismo de reacción y cinética**

Los mecanismos de reacción indican que la HDO ocurre con la saturación del anillo aromático o directamente, sugiriendo la necesidad del desarrollo de un catalizador selectivo de tal forma que reduzca el consumo de oxígeno.

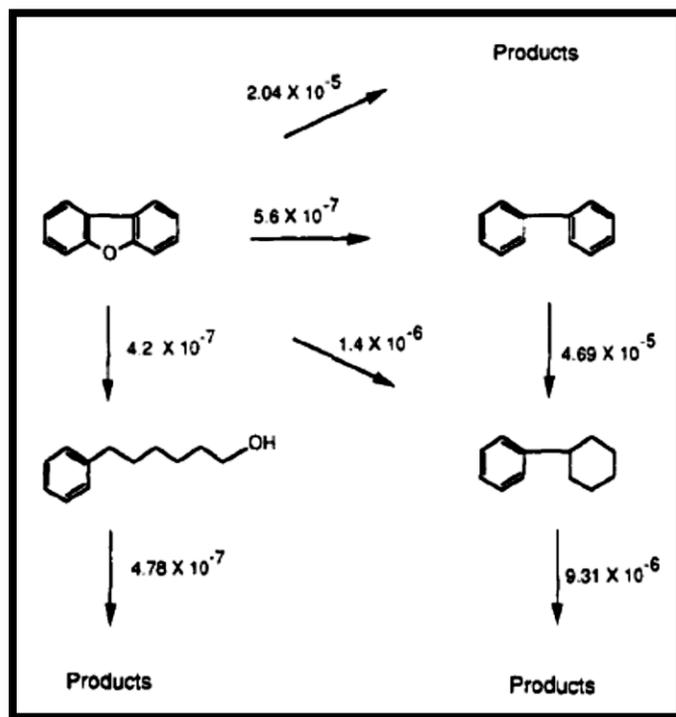


Figura 3 5 Rutas de Reacción para la Hidrodesoxigenación.

Odebunmi y Ollis encontraron las energías de activación y la constante de Arrhenius para el cresol, de acuerdo a las investigaciones realizadas por ellos la conversión del cresol a presión constante de Hidrógeno es de primer orden.

**Tabla 3.7 Valores de energía de activación y constante de Arrhenius para el Cresol**

Compuesto	Ea (Kcal/mol)	Ln A (L/h* g cat)
o-Cresol	23	11.1
m-Cresol	27	15.0
p-Cresol	37	21.9

## SIMULACIÓN DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL

**Modelación** es la representación matemática de fenómenos físicos, un modelo es un conjunto de ecuaciones que relacionan variables de proceso; es decir, se evalúa un proceso sin tenerlo físicamente y la **simulación** consiste en evaluar numéricamente el modelo para condiciones específicas.

La **simulación de procesos** es una técnica de evaluación de un proceso basándonos en una representación del mismo, mediante modelos matemáticos que consisten en resolver las ecuaciones de los balances de materia y energía; la solución de estos se lleva a cabo por medio de programas de computadora (**simuladores**) que permiten un mejor conocimiento del comportamiento del proceso.

Actualmente los simuladores de proceso están jugando un papel muy importante en la industria química, como una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales.

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales que cuentan con bases de datos y bibliotecas de modelos para el cálculo de equipos, dándoles una gran versatilidad.

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, algunos de los cuales son:

### CHEMCAD

Paquete de módulos que abarca:

- Cálculo y diseño de intercambiadores de calor.
- Simulación de destilaciones termodinámicas.
- Simulación de reactores por lotes.
- Simulación de destilación por lotes.
- Simulación de redes de tuberías.

### **Super PPro-Designer**

Paquete de módulos que abarca:

- Simulación de proceso.
- Evaluación económica.
- Análisis avanzado del rendimiento específico.
- Programa de proceso.
- Valoración del impacto ambiental (incluyendo cálculos rigurosos de la emisión de VOC).

### **Aspentech**

Sistema Avanzado para Ingeniería de Procesos- Advanced System for Process Engineering (ASPEN).

HYSYS adquirido por Aspentech en 2004, software especializado para la industria petroquímica, incluye herramientas como:

- Estimar propiedades físicas.
- Equilibrios liquido-vapor.
- Balances de materia y energía.
- Simulación de muchos equipos de ingeniería química.
- Simula procesos en estado estacionario y dinámico.

Aspen HYSYS es una herramienta comercial que permite modelar procesos para diseños conceptuales, optimización, realizar monitoreo de la producción de crudo, refinación de petróleo, entre otras funciones.

Algunas de sus principales características consisten en permitir un manejo eficiente de las corrientes para el diseño de proceso y dimensionamiento de equipo.

Los modelos de unidades de operación que posee este simulador incluyen destilaciones, reacciones, operaciones de transferencia de calor, controladores y operaciones lógicas, tanto en estado estacionario como dinámico.

*En el presente trabajo Aspen – HYSYS Versión 2006.5 fue el simulador empleado para el desarrollo del esquema de simulación de la Nueva Planta Hidrodesulfuradora de diesel.*

### Descripción del Proceso

La planta hidrodesulfuradora de Diesel “U-24000”, está diseñada para procesar 34,000 BSPD y produce Diesel de Ultra Bajo Azufre 10 ppm máx. Para entregarse como producto final.

La planta tiene como carga, una mezcla constituida por las siguientes corrientes de destilados amargos: diesel proveniente de la nueva Planta Combinada “U-10000” y de la Unidad Primaria No. 5 existente, así como aceite cíclico ligero (ACL), procedente de la nueva planta FCC No. 2 y gasóleo ligero de la Planta de Coquización Retardada “ U-3000”.

El principal objetivo de la Planta es la hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos presentes en la carga, para obtener productos dentro de especificaciones (0.001% peso de azufre).

La planta consta de cinco Secciones:

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

En la Figura 4 1 Se muestra el diagrama de flujo de la Planta Hidrodesulfuradora de diesel.

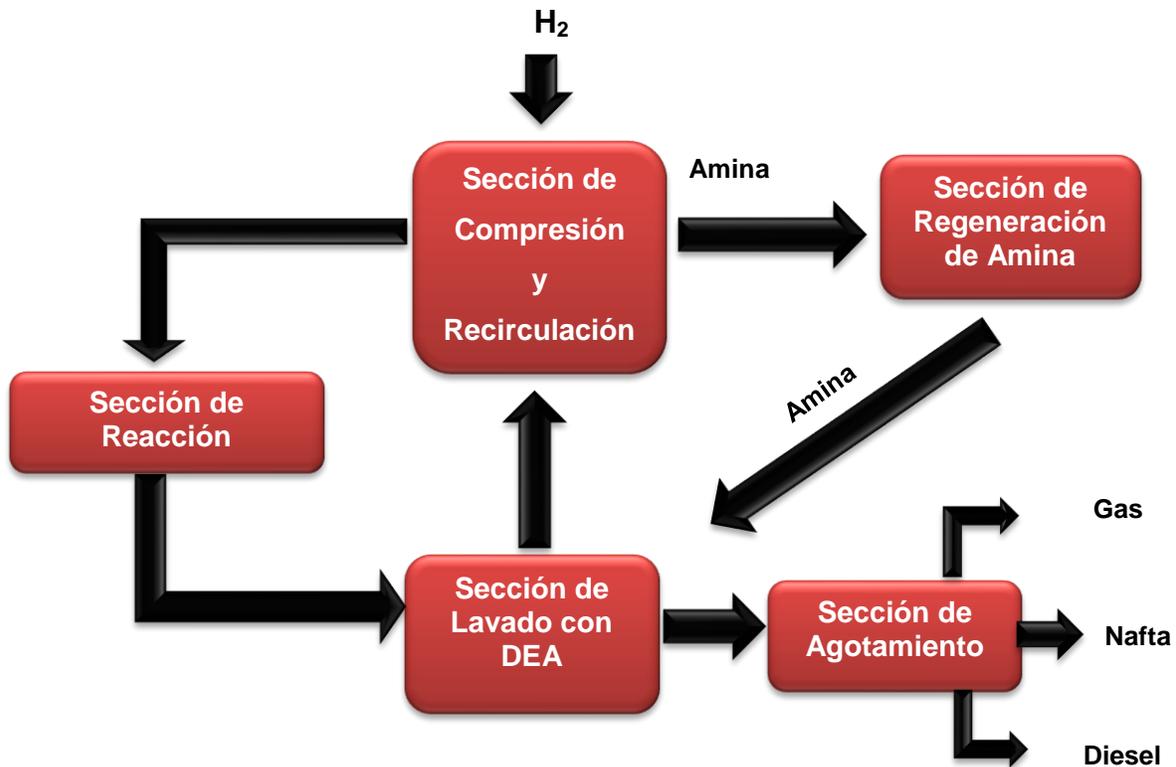


Figura 4 1 Diagrama de Flujo del Proceso de Obtención de Diesel UBA.

En los renglones siguientes se describe el funcionamiento de cada una de las secciones involucradas en este proceso.

### Sección de Reacción

La corriente de alimentación a la planta se recibe de almacenamiento en Refinería a 38 °C y 4.5 kg/cm<sup>2</sup> mán, se calienta y posteriormente, se alimenta al acumulador de carga (V-100) en el cual se separa el agua amarga. La corriente de carga, se envía mediante bombeo a una presión de 81 kg/cm<sup>2</sup>, a un tren de intercambiadores de calor, donde eleva su temperatura a 309 °C.

Posteriormente, la corriente de hidrocarburos se divide en dos; en seguida cada una de estas corrientes se mezcla con hidrógeno. La primera corriente se alimenta a un calentador de carga, donde alcanza la temperatura de reacción (309 °C.); la segunda corriente después de mezclarse con hidrógeno (342°C y 97.53 kg/cm<sup>2</sup>), pasa al intercambiador de calor (E-103), donde alcanza la temperatura de reacción

(309 °C). Una vez que ambas corrientes han alcanzado las condiciones de reacción, se mezclan y se alimentan al reactor de hidrodesulfuración (PFR-100), bajo previa adición de hidrógeno al equipo. El reactor de hidrodesulfuración está constituido por tres lechos fijos de catalizador, donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos. Entre el primer y segundo lecho de catalizador así como entre el segundo y tercer lecho de catalizador se inyecta una corriente de hidrógeno de apagado con el objeto de controlar la temperatura en los lechos del catalizador.

El efluente del reactor se enfría a 307 °C al pasar por un tren de intercambiadores de calor, llegando al separador caliente de alta presión (V-101), el líquido separado se envía al primer separador de diesel (V-111), de la Sección de Agotamiento y los vapores se envían a la Sección de Lavado con DEA (Dietanol Amina).

El esquema general de la Sección de Reacción se puede observar en el Anexo 1, del presente trabajo.

### Sección de Lavado con DEA

Al hidrógeno de recirculación de la Sección de Reacción, se le inyecta agua de lavado, y se envía al enfriador de hidrógeno de recirculación (E-105), en donde se condensa parcialmente (a 54 °C y 72.2 kg/cm<sup>2</sup>) para separarse en tres fases en el separador frío de alta presión (V-102). La fase ligera (hidrocarburos) se envía al separador (V-112) de la Sección de Agotamiento, la fase acuosa (agua amarga) se envía a un tanque acumulador de agua amarga. Al gas amargo se le elimina principalmente el ácido sulfhídrico en la torre de lavadora (T-100), el gas entra por la parte inferior de la torre se pone en contacto a contracorriente con una solución de dietanolamina (DEA) al 20% en peso (a 55.81 °C y 74 kg/cm<sup>2</sup>), dicha solución se alimenta por la parte superior de la torre lavadora, la amina pobre absorbe el ácido sulfhídrico del gas amargo; obteniéndose un gas dulce y una amina rica, los cuales salen de la torre por el domo y por el fondo, respectivamente. La amina rica se envía a la Sección de Regeneración de Amina, el gas dulce, que es

básicamente hidrógeno, se manda a la Sección de Compresión y Recirculación de Gas, donde se eliminan las trazas de dietanolamina que se pudieran arrastrar en el gas dulce.

El esquema general de la Sección de Reacción se puede observar en el Anexo 1, del presente trabajo.

### Sección de Compresión y Recirculación de Gas

La alimentación a esta sección la constituyen el hidrógeno proveniente de importación y el hidrógeno de la Planta Hidrodesulfuradora de Gasóleos (corriente de gas combustible dulce).

El hidrógeno proveniente de HDS de gasóleos, se comprime a  $19.4 \text{ kg/cm}^2$ , luego es enfriado en un enfriador de gas (E-108), este hidrógeno se mezcla con el hidrógeno de baja pureza del tanque de succión del compresor de recirculación (V-105) y el hidrógeno de importación que se recibe de Límite de Batería, la mezcla se envía a la unidad purificadora de hidrógeno (X-100), en ella se purifica el hidrógeno que se consume en la Sección de Reacción. De la unidad purificadora (X-100) se obtienen dos corrientes, la primera corresponde a hidrógeno de alta pureza, que se envía como hidrógeno de reposición y la segunda corriente se envía como gas combustible a la red de gas de la refinería.

El hidrógeno de alta pureza es alimentado a una sección de compresión, la cual consta de tres etapas con enfriadores y separadores entre la primera y segunda etapa, así como entre la segunda (K-102) y tercera etapa (K-103). De la succión de la tercera etapa del compresor de reposición (K-104) se extrae una corriente de hidrógeno a plantas nuevas, esta corriente se enfría a  $38 \text{ °C}$  para entregarse en Límite de Batería. Del gas efluente de la última etapa del compresor (K-103), se recircula una corriente al tanque de succión del compresor de  $\text{H}_2$  de reposición (V-107), la corriente restante se mezcla con la descarga del compresor (K-104), la mezcla de hidrógeno resultante se divide en dos corrientes, la primera se envía al reactor (PFR-100) como hidrógeno de apagado y la segunda al intercambiador (E-101) de la Sección de Reacción. En esta sección se recibe la corriente de

hidrógeno de recirculación procedente de la torre (T-100) de la Sección de Lavado con DEA.

El esquema general de la Sección se presenta en el Anexo 1, del presente trabajo.

### Sección de Agotamiento

La función principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros del diesel desulfurado utilizando para este fin la torre estabilizadora (T-101).

La sección recibe como carga el líquido procedente del tanque separador de alta presión (V-101) de la Sección de Reacción, el cual se expande y el líquido-vapor resultante se separa en el primer separador de diesel (V-111), que opera a 11.1 kg/cm<sup>2</sup> y 234 °C.

El líquido proveniente del primer separador (V-111) se envía al intercambiador alimentación/fondos (E-114), saliendo a 93 °C y después se alimenta al plato No. 10 de la torre estabilizadora (T-101), en tanto que el vapor se condensa parcialmente al pasar por el enfriador final de gases (E-113), posteriormente se envía al segundo separador de diesel (V-112) que opera a 55 °C y 10.4 kg/cm<sup>2</sup>. Finalmente el líquido separado se alimenta al plato No. 6 de la torre (T-101). Los vapores del domo, se envían al condensador de la torre estabilizadora, condensándose parcialmente, la mezcla resultante se recibe en el acumulador de reflujo de la torre estabilizadora, en donde se lleva a cabo la separación de las fases.

Del fondo de la torre salen dos corrientes de diesel desulfurado, la primera se envía al rehervidor de la torre estabilizadora (T-101) y la segunda corriente es el diesel producto que se envía a un tren de intercambio de calor (E-114, E-115, E-117, E-116, E-119, E-120) para su enfriamiento a 38 °C.

El esquema general de la Sección se presenta en el Anexo 1, del presente trabajo.

### Sección de Regeneración de Amina

La Sección de Regeneración de Amina tiene como función eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el gas amargo proveniente de la Sección de Agotamiento mediante un proceso de absorción con una solución de dietanolamina (DEA). El flujo total de amina rica que se trata está constituido por las corrientes que provienen de la torre lavadora (T-101) de la Sección de Lavado con DEA y de la torre endulzadora (T-102) que llegan al asentador de amina rica. La amina rica se envía a la regeneradora de amina (T-103).

Cuando el líquido de la alimentación a la columna entra en contacto con los vapores calientes generados en el rehervidor de la regeneradora de amina, se propicia la separación del ácido sulfhídrico del líquido, regresando el líquido y el vapor generado en líneas separadas al fondo de la torre (T-103). El ácido sulfhídrico se envía a la unidad recuperadora de azufre a 38 °C y 0.7 kg/cm<sup>2</sup>, mientras que el líquido se regresa al domo de la torre regeneradora (T-103) con la finalidad de mantener constante la concentración de la amina.

El producto de fondos de la torre (T-103), se enfría a 94°C con la corriente de alimentación a la misma, en el intercambiador (E-119).

El esquema general de la Sección se presenta en el Anexo 1, del presente trabajo.

## Esquema de Simulación de la Planta Hidrodesulfuradora de Diesel

Uno de los alcances del presente trabajo es la generación del esquema de simulación de la Nueva Planta Hidrodesulfuradora de Diesel.

Para desarrollar el esquema de simulación no solo fue necesario conocer el proceso, también se requirió de una secuencia de simulación además de establecer el objetivo de cada una de las secciones, esto permitió identificar los equipos clave y determinar cuáles serían las corrientes de corte para cada una de estas cinco secciones que integran el proceso de obtención de Diesel UBA, estos son:

### *Sección de Reacción*

La sección de Reacción tiene como objetivo la eliminación de compuestos de azufre de la corriente de alimentación para obtener como producto una corriente con un contenido de Azufre de 10 ppm.

El reactor PFR-100 es el reactor de hidrodesulfuración, este equipo es el corazón de la planta y por lo tanto un equipo crítico para el desarrollo del esquema de simulación.

### *Sección de Lavado con DEA*

La sección de Lavado tiene como función la separación del hidrocarburo, el hidrógeno y el ácido sulfhídrico mediante procesos de separación y absorción.

La torre T-100 es el equipo que lleva a cabo el proceso de absorción para la separación del ácido sulfhídrico de la corriente de hidrocarburo.

### *Sección de Compresión y Recirculación de Gas*

La corriente de Hidrógeno proveniente de la Sección de Lavado es purificada en esta sección y mezclada con una corriente de Hidrógeno de importación y llevada a las condiciones de operación requeridas para ser recirculada a la Sección de Reacción y a otros procesos.

La 1°, 2° y 3° etapas de compresión son las que proveen el hidrógeno de reposición a la sección de reacción.

### *Sección de Agotamiento*

La función principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros del diesel desulfurado.

La columna T-101 es el equipo representativo de esta sección, debido a que separa el diesel producto de la nafta y el gas amargo que son subproductos de reacción.

### *Sección de Regeneración de Amina*

En esta sección se elimina el ácido sulfhídrico contenido en el gas amargo proveniente de la Sección de Agotamiento mediante un proceso de absorción con una solución de dietanolamina (DEA).

Las columnas T-102 y T-103 son las que realizan la recuperación de la amina empleada en el proceso de absorción de la Sección de Lavado.

### *Corrientes de corte*

HYSYS, es un simulador de tipo modular, cuya estructura involucra la interpretación de los diagramas de flujo de proceso como un grupo de unidades de proceso dadas, el cual calcula las variables de las corrientes de salida de esa unidad de proceso en base al modelo matemático especificado para ese equipo, mediante las variables de la corriente de entrada, y los parámetros de la unidad de proceso. Así es como las corrientes de recirculación son resueltas empleando un proceso de iteración, en el que se suponen los valores iniciales de las variables de una corriente o varias corrientes involucradas en el reciclo y se busca la convergencia de los valores de esas variables en el proceso iterativo. A esas corrientes a suponer se le denomina Corrientes de corte.<sup>25</sup>

---

<sup>25</sup> GONZALEZ (2006) p. 180.

Al utilizar Hysys que es un simulador secuencial para el análisis de un proceso complejo como lo es este proceso, es importante considerar las corrientes de corte para facilitar la convergencia de los módulos de operación unitarios. Para este proceso se asignaron las corrientes de corte que se presentan en la tabla 4.1

**Tabla 4.1 Corrientes de Corte**

Corriente	Ubicación	Datos iniciales	
<b>26</b>	Efluente del Reactor PFR-102	Temperatura (°C)	396.00
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	76.00
		Flujo (Kgmol/h)	7,019.65
		Composición <sup>26</sup>	
<b>100</b>	Retorno de Líquido al domo de la Torre estabilizadora T-101	Temperatura (°C)	38.00
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	9.00
		Flujo (Kgmol/h)	47.5
<b>151</b>	Retorno de Líquido al domo de la Torre regeneradora de amina X-100	Temperatura (°C)	38
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	2
		Flujo (Kgmol/h)	1540
<b>154</b>	Retorno de Líquido al domo de la Torre regeneradora de amina X-100	Temperatura (°C)	38
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	1.8
		Flujo (Kgmol/h)	7599
<b>10</b>	Corriente de Hidrógeno de Compresión	Temperatura (°C)	105
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	98
		Flujo (Kgmol/h)	8753
<b>108</b>	Corriente de diesel proveniente de la Torre estabilizadora T-101	Temperatura (°C)	417
		Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	13.23
		Flujo (Kgmol/h)	818.8

<sup>26</sup> Las composiciones se especifican en el análisis de resultados.

### Selección del Modelo Termodinámico

La selección del modelo termodinámico empleado para una simulación es la espina dorsal debido a que de ello dependen los resultados obtenidos y la convergencia de los mismos, por lo cual existen criterios y técnicas que pueden ayudar a describir con precisión las propiedades físicas necesarias en una simulación.

Existen diversos factores que se deben tomar en cuenta para esta selección ya que no existe un método o paquete termodinámico que logre abarcar todos los sistemas posibles a simular. Los principales factores que se deben tomar en cuenta son:

- La naturaleza de los compuestos de interés.
- La composición de la mezcla.
- Las condiciones de operación.
- La disponibilidad de parámetros.

Para tomar esta decisión sobre la elección del método termodinámico con el cual se trabajó, se emplean diagramas basados en los factores antes mencionados, llamados árboles de decisión.

En la figura 4 2 se observa el árbol de decisión, que resume todos los factores que se tomaron en cuenta para la selección del modelo termodinámico.<sup>27</sup>

---

<sup>27</sup> SCENNA (2006), p.87.

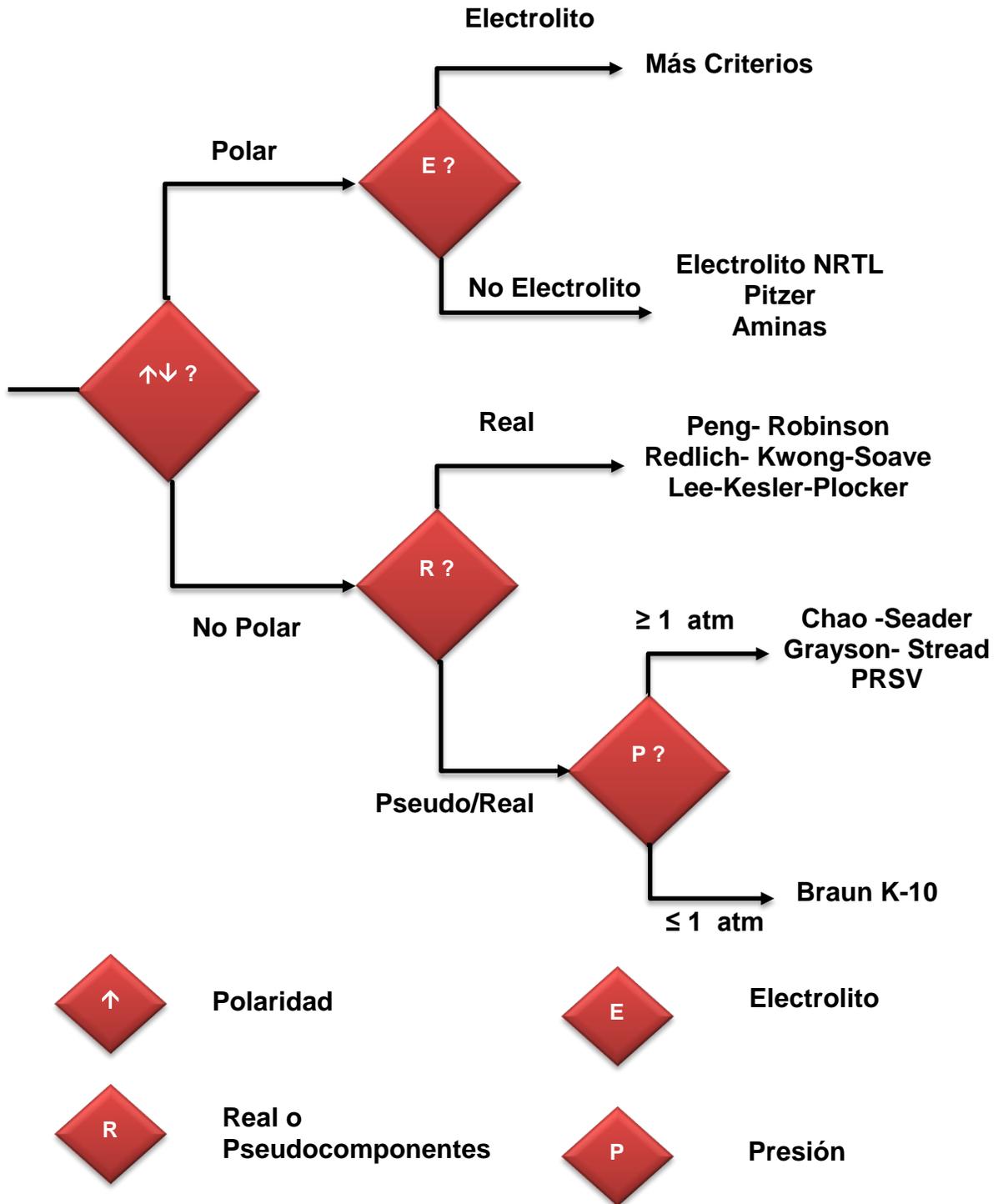


Figura 4 2 Árbol de decisión para la selección del modelo termodinámico

Debido a que son varias las especies químicas que participan en este proceso, se seleccionaron distintos paquetes termodinámicos:

**Peng Robinson (PR)**<sup>28</sup> es aplicable para sistemas de cortes de hidrocarburos pesados con un alto contenido de hidrógeno, como en las unidades de hidrotratamiento; para las secciones que involucran aminas como es el caso del lavado de gas amargo y la recuperación de aminas se usó el modelo desarrollado por D.B. Robinson, (**DBR Amine**).

En la Tabla 4.2 se resumen las condiciones de aplicación para el método PR.

Método	Temp ( °F)	Temp (°C)	Presión (Psia)	Presión (KPa)
PR	>-456	> -271	<15,000	<100,000

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

Clase de Componentes	Componentes Específicos
Gases Ácidos	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS,CS <sub>2</sub>
Hidrocarburos	Metano-Heptano
Oleofinas	C <sub>2</sub> =,C <sub>3</sub> =,C <sub>4</sub> =
Otros	H <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ,CO,H <sub>2</sub> O

<sup>28</sup> ASPEN HYSYS (2006), p.A-3-5.

Por lo que los pseudo-componentes no pueden ser procesados por este método; con esta información y los criterios técnicos, la distribución de los paquetes termodinámicos para las diferentes secciones de la planta quedo establecida de la siguiente manera:

- Sección de Reacción. (PR)
- Sección de Lavado con DEA. (DBR Amine)
- Sección de Compresión y Recirculación de Gas. (PR)
- Sección de Agotamiento. (PR)
- Sección de Regeneración de Amina. (DBR Amine)

#### **Caracterización de la carga en HYSYS (Oil Manager)**

Después de definir los modelos termodinámicos a emplear en este esquema, se requirió definir la corriente de alimentación al simulador.

Inicialmente se generó la corriente de alimentación al esquema de simulación empleando los datos de curva de TBP resumidos en la tabla 4.3 estos provienen de las caracterizaciones de las corrientes de alimentaciones provenientes de diferentes partes de la refinería, el segundo paso es tomar en cuenta las propiedades de bulto como son la Gravedad API y la viscosidad, estos datos fueron obtenidos del balance de materia y de las Bases de Diseño de la Planta, finalmente se establecieron las condiciones de operación a las cuales esta corriente entra al Proceso de HDS de diesel.

**Tabla 4.3 Propiedades de las corrientes de Alimentación**

Propiedad	Diesel		Aceite Cíclico Ligero	Gasóleo Ligero
Procedencia	Almacenamiento De primaria No. 5	Combinada Nueva "U-10000"	FCCC No. 2	Planta de Coquización Retardada
Flujo, BSPD	2,841	13,804	1,060	16,295
° API	34.6	29.8	13.9	32.7
Azufre % Peso	1.1	2.03	2	2.2
Viscosidad a 37.5 °C cst	5.5	2.77	3.1	3.8
<b>Destilación D-86 (°C)</b>				
<b>% Vol.</b>				
TIE	245	224	210	193
10	270	276	258	220
30	287	296	265	247
50	297	309	-	271
90	323	348	331	324
95	339	356	-	-
TFE	357	364	355	351

Después de especificar las corrientes de alimentación es necesario definir los Cortes (Blend), es decir el número de cortes necesarios para llevar a cabo cada separación, en este caso se decidió emplear la opción de autocut de Hysys, se optó por esta alternativa debido a que en el balance de materia no existen datos técnicos suficientes que nos permitan determinar el número de cortes necesarios, o algún intervalo de temperaturas para lograr definirlos.

Hysys calcula los cortes basado en los siguientes valores para los rangos de puntos de ebullición y número de cortes por rango:

- PIE a 800 °F; 25 °F por corte, generando  $[(800-PIE)/25]$  pseudo-componentes.
- 800 °F a 1200 °F; 50°F por corte, generando 8 pseudocomponentes.

El PIE es el punto normal de ebullición del componente más pesado, para poder utilizarla como corriente inicial en nuestra simulación de proceso.

En la Tabla 4.4 se resumen los resultados de la corriente de entrada obtenidos de la simulación.

<b>Tabla 4.4 Resultados de la Corriente de Alimentación</b>	
Propiedad	Valor
API	32.64
Azufre (% Peso)	2.00
Viscosidad (Cp)	2.80
Peso Molecular	217.60
<b>Destilación (°C) ASTM-D86</b>	
TIE	140.00
10	243.90
30	272.10
50	305.00
90	320.50
95	322.50
TEF	324.30

### Sección de Reacción

Como se planteó al inicio de este capítulo, esta sección tiene como objetivo el hidrotratamiento de la carga, alimentándolas a los reactores de hidrodeshidrogenación y al reactor de hidrodeshidrosulfuración (PFR-X102), para después enviarse a un tren de intercambio de calor, y de ahí al separador caliente de alta presión para dar origen a las otras secciones de la planta.

Estos dos reactores son los equipos representativos de esta sección, por lo que el modelamiento se centra en estos equipos. Se simplificaron los esquemas de reacción al excluir las reacciones de hidrodeshidrogenación, hidrodeshidroxigenación e hidrodeshidrogenación, debido a la poca disponibilidad de información técnica referente al funcionamiento de la Planta de HDS; con esta simplificación se eliminó del esquema de simulación el reactor de deshidrogenación que opera en la planta real.

Esta decisión se encuentra fundamentada por las siguientes premisas:

- Las reacciones de HDM, no se consideraron debido a la escasa información técnica sobre dichos compuestos en la corriente de alimentación, además de que los esquemas propuestos en la literatura son escasos y complejos, dificultando así la inclusión de estas reacciones al esquema.
- Las reacciones de HDN, se excluyeron de este esquema debido a la cantidad de reacciones planteadas en los esquemas cinéticos de la literatura, complicando así el tiempo de convergencia del simulador.
- Las reacciones de HDO han sido poco estudiadas en cortes de diesel debido a las bajas concentraciones de oxígeno en los aceites pesados.

Con estas simplificaciones al esquema de reacción del reactor de HDS, las reacciones que se consideraron para el modelamiento de este equipo son las de hidrodeshidrosulfuración e hidrogenación.

Una consideración importante para el desarrollo del esquema de simulación y para la definición de la corriente de alimentación al reactor de hidrosulfuración fue establecer cuáles serían las especies representativas de los compuestos de azufre.

El azufre es el heteroátomo más abundante en el petróleo. Su concentración puede variar entre el 0.1% y más del 8% en peso; este contenido está relacionado con la densidad del crudo y por lo tanto con su calidad (ligero o pesado).

El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S, sulfuro de carbonilo (oxisulfuro de carbono) COS, o formando parte de moléculas orgánicas tales como:

- Los sulfuros, intercalándose en una cadena saturada.
- Los disulfuros, de fórmula general R-S-S-R', presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Los tiofenos y sus derivados, presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250°C, constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En éstos el azufre se inserta en ciclos aromáticos<sup>29</sup>.

Para definir los compuestos que participarían en el proceso de hidrosulfuración fue necesario recurrir a la literatura, debido a que en el balance de materia no existe ningún dato que nos permita definir las especies de azufre involucradas.

En este caso se estableció que para cada ensayo de hidrocarburo realizado se le indicó al simulador que el contenido de azufre total fuera tomado en cuenta como tiofeno y benzotiofeno puros, estos compuestos serán representativos de todas las variedades de azufre presentes en el diesel.<sup>30</sup>

Bajo esta consideración se establece que el peso molecular de cada pseudocomponente tiene su respectiva aportación por parte del tiofeno y benzotiofeno adicionado en el ensayo.

<sup>29</sup> WAUQUIER, J.P. E (1997), p. 1-13.

<sup>30</sup> CHUNSHAN S., XIAOLIANG M. (2006), p.209.

Una vez definidos los compuestos de azufre representativos, se determinó la concentración de los mismos tomando como parámetro el PM de la corriente de alimentación al reactor, dicha concentración se definió considerando la procedencia de las corrientes de alimentación y la aportación en flujo a la corriente de alimentación.

En la Tabla 4.5 se puede observar como varia el PM al verse modificada la concentración de tiofeno y benzotiofeno.

<b>Compuesto</b>	<b>% peso</b>	<b>PM Hysys</b>	<b>PM Diseño</b>
Tiofeno	0.1	217.70	221.00
Benzotiofeno	0.5		
Tiofeno	0.5	205.80	221.00
Benzotiofeno	0.1		

Como se puede observar al variar la concentración de tiofeno y benzotiofeno se ve afectado el peso molecular de la alimentación, los ensayos nos permitieron determinar las concentraciones de dichos compuestos en la alimentación. La concentración que se tomó en cuenta en este caso para Tiofeno fue de 0.1% peso y de benzotiofeno de 0.5% peso debido a que la desviación es de 1.5%, esta desviación se observa ya que en las corrientes de alimentación no se tiene contemplada la contribución de los compuestos de azufre.

### *Selección del Modelo del Reactor*

Las unidades de hidrotratamiento reciben cargas variables, lo que hace que estos procesos se vuelvan únicos debido a las reacciones que ocurrirán en sus reactores, es por ello que el diseño de cada reactor se optimiza de acuerdo a la naturaleza y el intervalo de ebullición de la alimentación, por lo que las condiciones de reacción y el tipo de reactor se convierten en las principales variables a considerar.

Las condiciones de reacción varían de acuerdo al tipo de carga y de las especificaciones que se quieran cumplir, por lo que podemos decir que si las cargas son pesadas y se planea cumplir especificaciones rigurosas y con una calidad de producto alta, las condiciones son más severas.

Esto se establece debido a que las reacciones de hidrodesulfuración que se llevan a cabo en el reactor de HDS son exotérmicas, es por esta razón que se introduce hidrógeno de enfriamiento después de cada lecho catalítico con el fin de controlar la temperatura de reacción (Se observa en Anexo 1, en el diagrama de flujo de la sección de Reacción).

Con base en el Diagrama de flujo de esta sección, se observó que el reactor de hidrodesulfuración es un reactor de lecho fijo (FBR), el cual es característico de los procesos de hidrotratamiento.

El uso de estos reactores en el proceso de HDS es limitado por su configuración para corrientes ligeras debido a que las reacciones se llevan a cabo en dos fases (Gas- Sólido). En cambio para cargas pesadas se presentan tres fases: hidrógeno, una mezcla líquido-gas de la alimentación parcialmente vaporizada y el catalizador sólido. El esquema de tres fases es característico de los reactores de lecho escurrido (TBR), en este equipo la fase líquida y la fase gaseosa se encuentra en co-corriente hacia abajo del reactor a través de un lecho fijo de partículas de catalizador mientras las reacciones se llevan a cabo. El gas es la fase continua, mientras que el líquido es la fase dispersa.

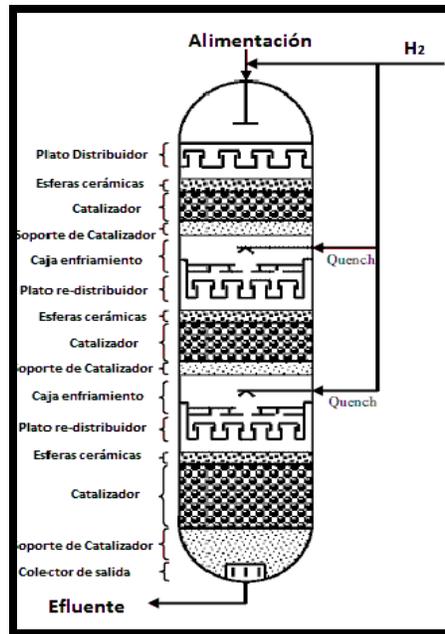


Figura 4 3 Reactor HDS

El reactor de HDS es un reactor TBR, pero debido a la complejidad que involucra el modelamiento de este tipo de reactores de tres fases, fue necesario simplificar este reactor, por lo cual se modeló como un reactor de flujo pistón bajo las siguientes consideraciones:

- Flujo pistón a lo largo del reactor.
- Representación sólo intervienen las fases líquida y gaseosa.
- El reactor opera en estado estacionario.
- Operación adiabática del reactor.

El simulador Hysys tiene un módulo de cálculo para este equipo; se decidió simular los tres lechos catalíticos que posee el reactor original, por tres reactores PFR especificando cada uno de los lechos que integran el real, la caída de presión se asumió como lineal a lo largo de los tres lechos, por lo que el reactor simulado se especificó con las siguientes variables (resumidas en la Tabla 4.6):

**Tabla 4.6 Especificaciones de los PFR-100, 101 y 102**

	1° Lecho	2° Lecho	3° Lecho
<b>Longitud (m)</b>	4	5	6
<b>Diámetro (m)</b>	4.6	4.6	4.6
<b>Fracción de vacío</b>	0.5	0.5	0.5
<b><math>\Delta P</math> permisible (<math>\text{Kg}/\text{cm}^2</math>)</b>	1.60	2.00	2.40

Adicionalmente a las especificaciones de las dimensiones del reactor y de la caída de presión el simulador requiere datos del catalizador las cuales se tienen en la Tabla 4.7

**Tabla 4.7 Especificación del Catalizador**

	Valor
<b>Diámetro de partícula (m)</b>	0.0013
<b>Densidad Sólida (<math>\text{Kg}/\text{m}^3</math>)</b>	1010
<b>Fracción de hueca de empacado de lecho</b>	0.5

En la Figura 4 4 se observa el esquema generado en Hysys para la Sección de Reacción.

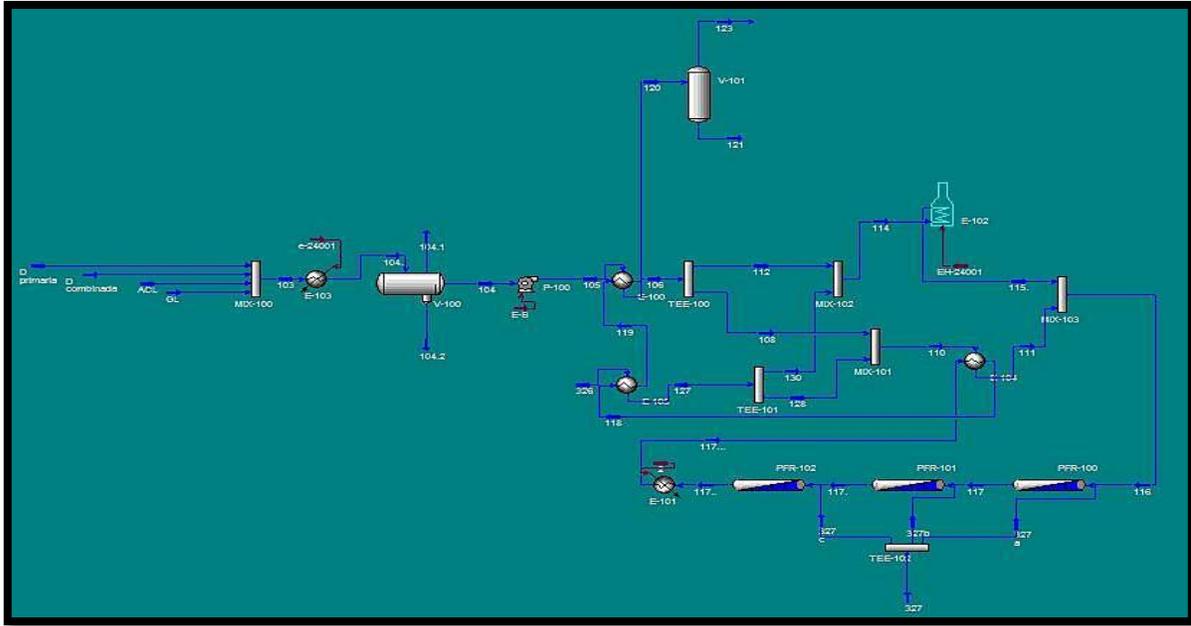


Figura 4 4 Esquema de Simulación para la Sección de Reacción

### Sección de Lavado con DEA

Esta sección tiene como objetivo el lavado de las corrientes ricas en H<sub>2</sub>S con una solución de DEA.

La torre T-100 tienen la finalidad de absorber el ácido sulfhídrico de diversas corrientes, el proceso de absorción se lleva a cabo dentro de la torre a través del contacto a contracorriente de la corriente 37 con la corriente 47 rica en amina, con lo que el esquema generado y las variables especificadas se presentan a continuación:

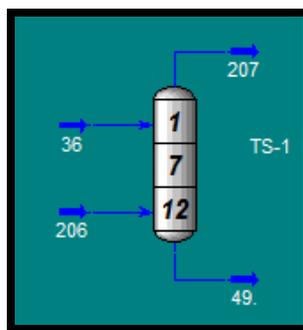


Figura 4 4 Torre T-100

Este equipo se especificó con las siguientes variables:

Tabla 4.8 Especificaciones para la Torre T-100	
Variable	Valor
Número de Platos	12
Presión del domo (Kg/cm <sup>2</sup> )	72
Presión del fondo (Kg/cm <sup>2</sup> )	72.4

La torre lavadora (T-100) requiere de un paquete de propiedades adecuado a la función que realiza y a los compuestos involucrados. DBR Amine es un paquete de HYSYS especializado para la remoción de gases ácidos de corrientes de hidrocarburos con soluciones de aminas, tales como: ácido sulfhídrico y bióxido de carbono.

En la Figura 4 5 se presenta el esquema desarrollado para esta sección.

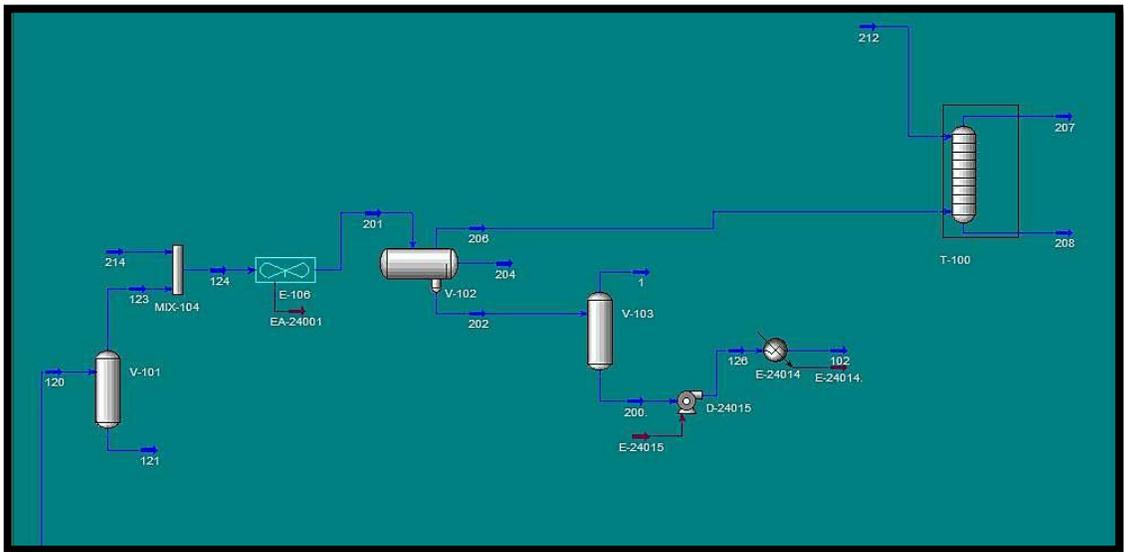


Figura 4 5 Esquema de simulación para la Sección de Lavado con DEA

### Sección de Compresión y Recirculación de Gas

En esta sección se recircula el hidrógeno no consumido en la Sección de Reacción a través de dos corrientes principales de hidrógeno. La primera es la corriente de gas de recirculación proveniente de la Torre T-100 y la segunda corriente proveniente de unidad purificadora de hidrógeno, ambas corrientes se unen para obtener una corriente rica en hidrógeno la cual es comprimida en un compresor mediante tres etapas de compresión, para después ser enviada a la Sección de Reacción.

Para plantear el esquema de simulación de esta sección fue necesario especificar los equipos con las siguientes variables:

**Tabla 4.9 Condiciones de Operación para el compresor K-101**

Etapa	1°	2°	3°
Eficiencia adiabática	75%	75%	75%
$\Delta P$ (Kg/cm <sup>2</sup> )	13.55	23.71	41.31
Relación de compresión	1.75	1.75	1.75

**Tabla 4.10 Condiciones de Operación para el compresor K-101**

Tipo	Centrifugo
Eficiencia adiabática	75%
$\Delta P$ (Kg/cm <sup>2</sup> )	25.00
Relación de compresión	0.70

Mediante estas especificaciones se realizó la simulación de esta sección de la planta (Ver figura 4 6).

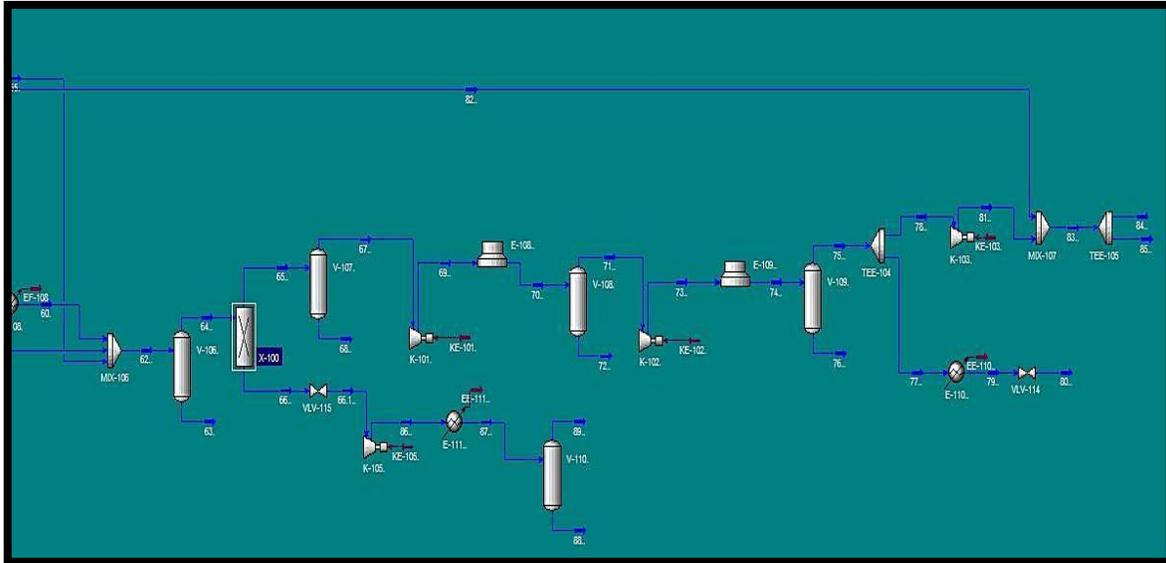


Figura 4 6 Esquema de Simulación para la sección de Compresión y Recirculación de Gas.

### Sección de Agotamiento

En esta sección se obtiene el diesel producto final del proceso, el cual es efluente de la torre T-101 la cual es una torre estabilizadora, su operación es similar a una torre de destilación.

Las torres de destilación se basan en el equilibrio L-V, considerando que en la fase gas existe una concentración alta de componentes ligeros y en la fase líquida de componentes pesados. El objetivo primordial de estas unidades es la separación de una mezcla compleja, mediante etapas múltiples de contacto entre ambas fases para así obtener una fracción de la mezcla con cierto grado de pureza.

La solución de un problema de separación con múltiples etapas requiere de balances de materia y energía, además de las condiciones adecuadas para cada etapa del proceso. Estas ecuaciones se dificultan cuando existe una operación en contracorriente originando sistemas de ecuaciones simultáneas no lineales.<sup>31</sup>

<sup>31</sup> HENLEY & SEADER (2005).

De acuerdo al diagrama de flujo de esta sección (Ver anexo 1, esquema 4) en la Torre T-101 se observa un arreglo particular ya que en lugar de un re-hervidor se tiene un calentador a fuego directo, en tanto que parte de la nafta que se obtienen como subproducto de la misma torre tiene un recirculación hacia el domo de la misma.

Tomando en cuenta estas variantes en el arreglo de la torre Estabilizadora (T-101), se requirió realizar una modificación al método de solución predeterminado por Hysys, el método se modificó empleando la función inside-out; esta función se emplea para casos en los que existen dos ciclos de cálculo (uno de ellos en el interior de la Torre y otro al exterior).

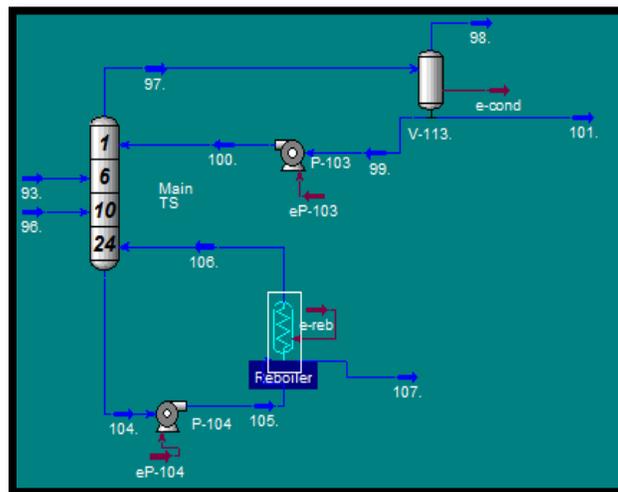


Figura 4 7 Esquema Simulación de la Torre Estabilizadora (T-101)

Para el cálculo del ciclo exterior se empleó una función lógica del simulador llamada Recycle, con el cual se busca la convergencia entre una corriente supuesta y una corriente calculada por el simulador. De esta manera se especificó la corriente líquida de retorno a la torre como una corriente de corte para simplificar el cálculo del ciclo externo.

Para la resolución del ciclo interno se utilizaron las siguientes especificaciones:

Tabla 4.11 Especificaciones Torre Estabilizadora (T-101)	
Variable	Valor
Número de Etapas	24
Flujo de Recirculación (Kgmol/h)	3445.00
Flujo de domo (Kgmol/h)	460.00
Relación de reflujo	0.29
Temperatura Retorno de fondos (°C)	354.00
$\Delta p$ Bomba de Recirculación Fondo (Kg/cm <sup>2</sup> )	5.00
Presión Fondo (Kg/cm <sup>2</sup> )	4.40

En la siguiente Figura se observa el Esquema desarrollado para la sección de Agotamiento.

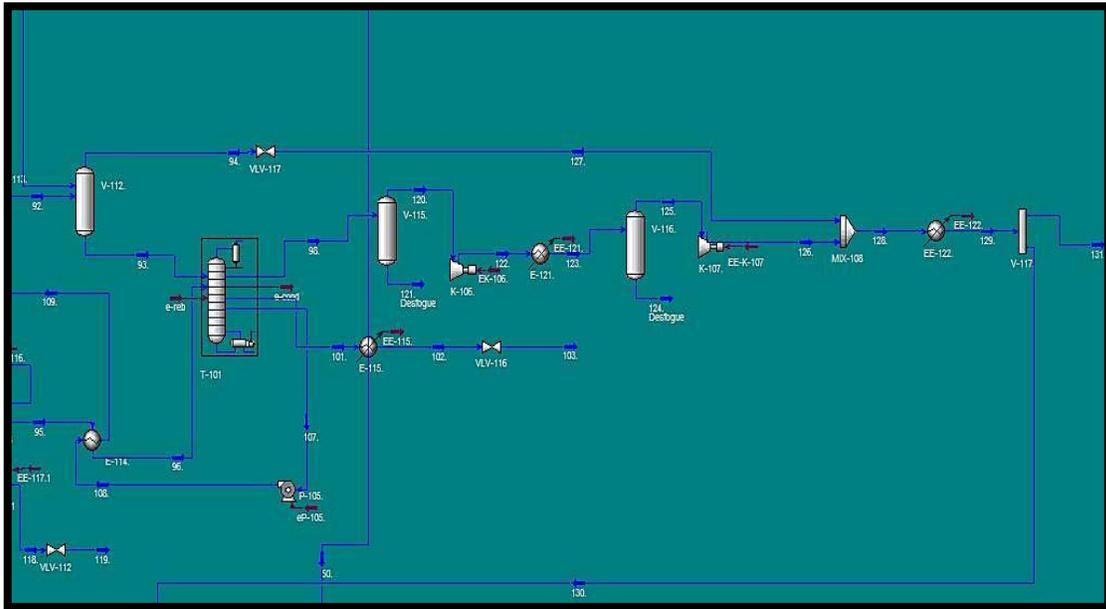


Figura 4 8 Esquema de Simulación para la Sección de Agotamiento.

### Sección de Regeneración de Amina

La Sección Regeneradora de Aminas tiene como función eliminar el ácido sulfhídrico contenido en el gas amargo proveniente de la Sección de Lavado con DEA.

Esta sección tiene una torre regeneradora de aminas, y la operación de este equipo es similar a la torre de absorción de la Sección de Lavado (T-100), las variables requeridas para especificar la Torre endulzadora (T-102) son las resumidas en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12 Especificaciones para la Torre T-102**

Variable	Valor
Número de Platos	20
Presión del domo (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.6
Presión del fondo (Kg/cm <sup>2</sup> )	8.9

La Torre endulzadora de gases (T-102) es la que retira con una solución de DEA el ácido sulfhídrico presente en la corriente de gas amargo. Se tienen como producto una corriente de amina rica y una de gas dulce.

La torre regeneradora de aminas (T-103) separa el ácido sulfhídrico de la solución de amina, cuando el líquido de alimentación a la columna entra en contacto con los vapores calientes generados por el rehervidor de la regeneradora de aminas.

Esta Torre se especificó con las siguientes variables:

Variable	Valor
Número de Platos	24
Presión del domo (Kg/cm <sup>2</sup> )	1.10
Presión del fondo (Kg/cm <sup>2</sup> )	1.30
Flujo de Domo (Kgmol/h)	2447.00
Flujo de Fondos (Kgmol/h)	4547.00

La figura 4 9 representa el esquema propuesto para la Sección de Regeneración de Aminas.

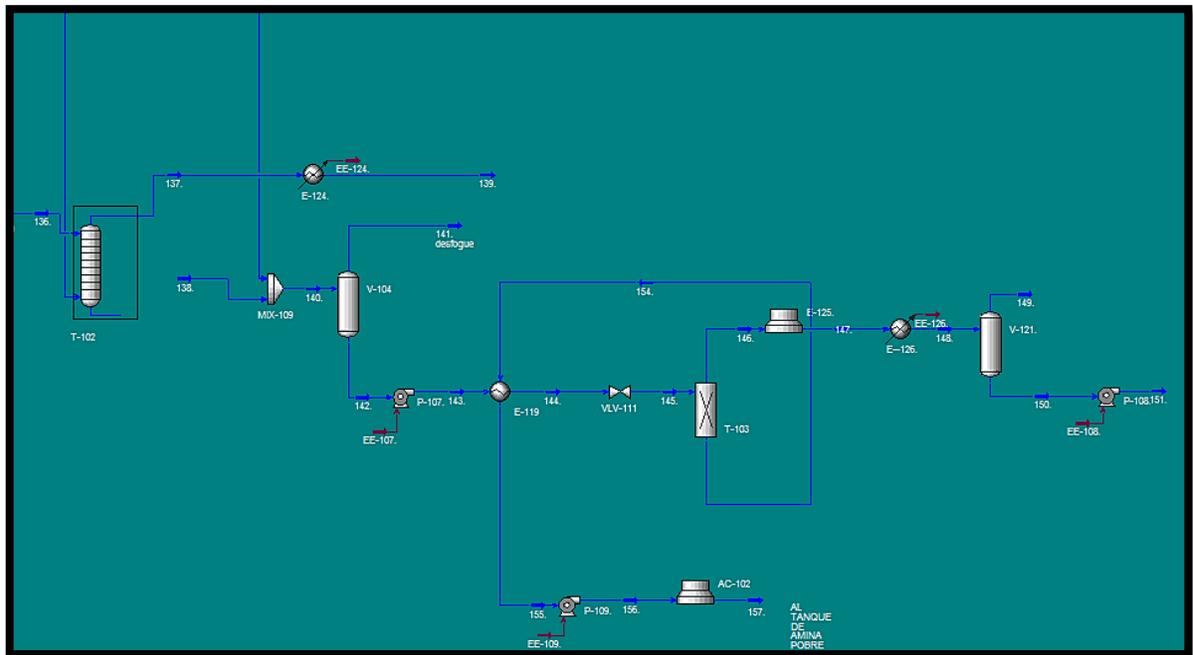


Figura 4 9 Esquema de simulación para la sección de Regeneración de Aminas.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una vez desarrollado el esquema de simulación para el proceso de obtención de diesel UBA se requiere realizar el análisis de los resultados obtenidos para validar el esquema desarrollado para lo que se propuso un porcentaje de desviación entre los datos reales y los datos simulados del 15%, esto para establecer un criterio de reproducibilidad.

En el capítulo anterior referente a la Simulación de la Planta Hidrodesulfuradora, se comentó cada uno de los pasos a seguir para desarrollar el esquema de simulación, se mencionaron las consideraciones, las corrientes de corte, los esquemas de reacciones y las especificaciones requeridas para cada uno de los equipos involucrados en este proceso, ahora analizaremos si cada uno de estos pasos reproduce el comportamiento real del proceso.

El análisis se centrará en las corrientes principales del proceso y las corrientes de corte mencionadas en el capítulo 4.

La corriente de alimentación es una de las corrientes principales y de mayor importancia, debido a que de ella dependen los resultados generados para las siguientes secciones, en la Tabla 5.1 se observan los resultados obtenidos por el simulador, los cuales son comparados con los resultados proporcionados en las bases de diseño de la planta y en el balance de materia.

De acuerdo a los resultados que se muestran en la Tabla 5.1 en la corriente de alimentación se observa una variación entre el flujo reportado por el balance de materia y el flujo obtenido de la simulación, esta diferencia se atribuye a que en el balance no se están considerando las aportaciones al flujo de los compuestos azufrados esto se concluyó después de haber simulado la misma corriente sin considerar las concentraciones de azufre reportadas en las bases de diseño, esto se confirma con los resultados de la tabla 5.2.

El que no se consideren las aportaciones de estos compuestos (tiofeno y benzotiofeno), trae consigo no solo la variación en el peso molecular, esta variación trae consigo las diferencias en el flujo molar reportado (1.8 % error).

<b>Tabla 5.1 Corriente de Alimentación con compuestos azufrados</b>			
	<b>Diseño</b>	<b>HYSYS</b>	<b>% ERROR</b>
<b>CORRIENTE</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	886.272	861.762	2.766
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.000	0.000	0.000
<b>METANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>ETANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>PROPANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.000	0.000	0.000
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	<u>0.000</u>	<u>32.565</u>	-
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	<u>0.000</u>	<u>8.750</u>	-
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	<u>886.272</u>	<u>903.077</u>	<u>1.896</u>
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	38.000	38.000	0.000
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	2.940	2.940	0.000
<b>PM</b>	<u>221.619</u>	<u>217.600</u>	<u>1.814</u>

Los datos empleados para simular esta corriente son los datos de las bases de diseño, sería importante en un futuro considerar realizar una caracterización de la corriente que realmente se está alimentando a este proceso, para disminuir esta desviación.

Tabla 5.2 Corriente de Alimentación sin compuestos azufrados.			
	Diseño	HYSYS	% ERROR
<b>CORRIENTE</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	886.272	886.272	0.000
H <sub>2</sub>	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> S	0.000	0.000	0.000
<b>METANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>ETANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>PROPANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.000	0.000	0.000
DEA	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.000</u></b>
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.000</u></b>
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	<b><u>886.272</u></b>	<b><u>886.272</u></b>	<b><u>0.000</u></b>
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	38.000	38.000	0.000
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	2.940	2.940	0.000
<b>PM</b>	<b><u>221.619</u></b>	<b><u>221.619</u></b>	<b><u>0.000</u></b>

### Análisis Sección de Reacción

La sección de Reacción es una sección clave para el proceso de obtención de diesel UBA, ya que en esta sección se reduce la concentración de compuestos azufrados empleando un proceso de hidrotratamiento para obtener como producto una corriente que contenga una concentración de compuestos de azufrados de 10 ppm.

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados para la corriente de entrada y la corriente de salida del reactor de HDS (PFR-100-102).

La corriente de diseño y la simulada son muy similares, es decir se logró representar adecuadamente esta corriente.

<b>Tabla 5.3 Corriente de Entrada al Reactor de HDS (PFR-100-102)</b>			
	<b>Diseño</b>	<b>HYSYS</b>	<b>% ERROR</b>
<b>CORRIENTE</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>11</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	889.65	865.140	2.755
<b>H<sub>2</sub></b>	4233.147	4233.147	0.004
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.0003	0.0003	0.001
<b>METANO</b>	207.911	207.911	0.000
<b>ETANO</b>	59.109	59.109	0.000
<b>PROPANO</b>	23.877	23.877	0.000
<b>I BUTANO</b>	10.912	10.912	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	8.413	8.413	0.000
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	32.579	-
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.00	8.753	-
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	5433.022	5449.840	0.310
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	353.991	354.2	0.059
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	83.530	83.53	0.002
<b>PM</b>	39.070	39.04	0.077

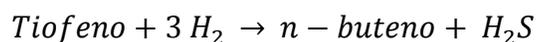
En la Tabla 5.4 se resumen los resultados obtenidos del corriente efluente del reactor de HDS de la simulación y la comparación con los datos de diseño.

En esta corriente se observa una diferencia de 69.109 % en el flujo de ácido sulfhídrico y una desviación de 0.004 % en el flujo de hidrógeno, estas variaciones se deben a las reacciones propuestas y a la estequiometría de las mismas.

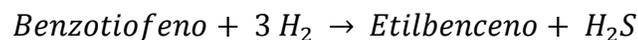
Tabla 5.4 Corriente de Salida al Reactor de HDS (PFR-100-102)			
	Diseño	HYSYS	% ERROR
<b>CORRIENTE</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
TOTAL NBP (Kg mol/h)	909.868	866.955	2.755
H <sub>2</sub>	5443.33	6383.415	0.004
<b><u>H<sub>2</sub>S</u></b>	<b><u>133.718</u></b>	<b><u>41.307</u></b>	<b><u>69.109</u></b>
METANO	345.303	319.619	7.438
ETANO	104.580	90.864	13.115
PROPANO	46.058	36.705	20.308
I BUTANO	23.871	16.775	29.728
N BUTANO	0.000	0.000	0.000
I PENTANO	0.000	0.000	0.000
N PENTANO	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	12.931	12.94	0.070
DEA	0.000	0.000	0.00
TIOFENO	0.000	0.000	0.000
1-BUTENO	0.000	32.567	-
BENZOTIOFENO	0.000	0.015	-
E-BENCENO	0.000	8.736	-
TOTAL (Kg mol/h)	7019.657	7809.895	11.257
TEMPERATURA (°C)	396.00	336.100	15.126
PRESIÓN (Kg/cm <sup>2</sup> )	76.00	80.430	5.829
PM	25.330	28.360	11.962

A continuación se muestran las reacciones propuestas para la hidrodesulfuración:

1. Reacción para Tiofeno:



2. Reacción para Benzotiofeno:



La reacción de tiofeno consume tres moles de hidrógeno por cada mol consumido de tiofeno pero sólo nos produce un mol de n-buteno y un mol de ácido sulfhídrico.

La reacción del benzotiofeno tiene la misma estequiometría, que la de tiofeno, se realizó el balance de materia y comparando con la corriente de diseño, se encontró que ésta última no sigue el razonamiento propuesto o planteado; por lo tanto lo anterior puede indicar que para cumplir con la concentración de ácido sulfhídrico en la corriente efluente del reactor de diseño, la corriente de alimentación puede tener una concentración de compuestos de azufre mayor a la reportada.

El hecho de que en la simulación se reporte una concentración menor de compuestos de azufre, afecta el consumo de hidrógeno, reportando una diferencia de 940 mol/h, entre la corriente de diseño y la corriente simulada.

De acuerdo a las especificaciones de las bases de diseño la corriente efluente del reactor requiere contener 10 ppm de compuestos de azufre, los resultados de la simulación reportan que la corriente de producto contiene 1.96 kg de compuestos azufrados, se obtuvo una conversión del 99.95% de los compuestos mencionados en el reactor de HDS y el consumo de hidrógeno para las reacciones de HDS fue del 2 %.

Este análisis se efectúa para la comparación de resultados entre los datos de diseño y los obtenidos de la simulación.

La Tabla 5.5 resume los datos de la corriente de entrada y salida del balance de materia de diseño:

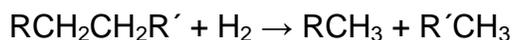
Tabla 5.5 Corrientes de Entrada y Salida al Reactor de HDS <sup>32</sup>

Corriente	Entrada (11)	Salida (15)	Diferencia (Salida- Entrada)
<b>TOTAL NBP (Kgmol/h)</b>	891.650	909.868	18.218
<b>H<sub>2</sub></b>	6507.322	5443.33	1063.992
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.004	133.718	133.714
<b>METANO</b>	318.911	345.3025	26.392
<b>ETANO</b>	90.864	104.5796	13.716
<b>PROPANO</b>	36.705	46.0584	9.354
<b>I BUTANO</b>	16.775	23.8709	7.096
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	12.935	12.9305	0.005
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	7875.164	7019.657	855.507
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	353.991	396.000	42.009
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	83.531	76.000	7.531
<b>PM</b>	39.070	25.3301	13.740

De acuerdo a los datos reportados en el balance de materia de diseño, y a los datos de la Tabla 5.5 se observa una variación en la el flujo de los cortes del hidrocarburo, este variación podría deberse a que en el reactor de HDS no sólo se están llevando a cabo reacciones de hidrogenación y de hidrodesulfuración sino también reacciones de hidrocracking.

<sup>32</sup> Los datos presentados en esta tabla provienen del balance de materia de diseño.

Hidrocracking, con este nombre se conoce a las reacciones de hidrogenólisis de hidrocarburos donde las moléculas de alto peso molecular se convierten en compuestos de menor peso molecular por medio de reacciones que implican la adición de hidrógeno:



Estas reacciones forman o constituyen un sistema complejo en el sentido que el producto de una reacción a su vez puede servir como reactivo de otras reacciones, por lo que el hidrocracking es sucesivo hasta llegar al metano, que es el hidrocarburo de menor peso molecular.

De acuerdo a la Tabla 5.5 se están consumiendo 1063.992 kgmol/h de acuerdo a los datos de las tablas 5.3 y 5.4 se están consumiendo aproximadamente 243 Kgmol/h por las reacciones de hidrodesulfuración, el alto consumo de hidrógeno no es justificado por las reacciones de hidrodesulfuración.

La presencia de estas reacciones de hidrocracking también explicaría las variaciones en los flujos de hidrocarburos ligeros como son el metano, etano, propano e isobutano.

Para el modelado del hidrocracking se hace uso de pseudocomponentes, es decir de compuestos que representan a los compuestos reales que se encuentran en la mezcla y con una gama de compuestos con características similares (PM, propiedades físicas) representados por un sólo pseudocomponente en la simulación. A este proceso se le denomina lumping (en inglés). Para incluir estas reacciones a este esquema de simulación sería necesario contar con datos de peso molecular, temperatura de corte, densidad, viscosidad, datos termodinámicos etc. Para poder caracterizar estos compuestos, para este trabajo no se cuenta con estos datos, así que esta sería una sugerencia para trabajos futuros de simulación sobre este proceso.

Las desviaciones entre los datos de diseño y los datos de simulación para la sección de Reacción se pueden atribuir a los siguientes factores:

- La caracterización de la corriente de alimentación, tomando en cuenta la información sobre las temperaturas de corte para generar los pseudocomponentes característicos de esta corriente.
- La naturaleza y concentración de los compuestos de azufre.
- Los modelos cinéticos empleados para modelar el reactor de HDS.
- La presencia de reacciones de hidrocracking que justifican el consumo de hidrógeno en esta sección.

### Análisis Sección de Lavado con DEA

Esta sección está caracterizada por una Torre de Lavado con DEA en la cual se lleva a cabo la separación de hidrógeno y ácido sulfhídrico de la corriente de hidrocarburo, el análisis se realizó sobre las corrientes de salida de este equipo.

La Tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos para estas corrientes y la comparación con los datos de diseño, se observa una desviación del 66% en el flujo de ácido sulfhídrico y de 18% en el flujo de hidrógeno, como sabes estas son desviaciones provenientes de la Sección de Reacción referente a estos compuestos afectados por factores antes mencionados. Los resultados de la sección de Reacción repercuten en las secciones subsecuentes debido a que Hysys es un simulador modular y secuencial. Es decir se van generando los resultados conforme se introducen los equipos al ambiente de simulación y estos siguen una secuencia de cálculo entre las corrientes.

En general se reproduce el comportamiento de esta sección en el simulador y cumple con la función de separar del ácido sulfhídrico y el hidrógeno de la corriente de hidrocarburo, el resto de los resultados no presentaron una desviación mayor al 15 %.

Tabla 5.6 Corrientes de salida de la Torre de Lavado (T-100)

	Diseño	HYSYS	% ERROR	Diseño	HYSYS	% ERROR
<b>CORRIENTE</b>	<b>37</b>	<b>37</b>	<b>37</b>	<b>47</b>	<b>47</b>	<b>47</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	5.431	5.431	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	5341.822	6309.931	-18.123	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>S</b>	113.804	37.972	66.634	2.673	2.673	0.000
<b>METANO</b>	333.725	311.055	6.793	0.000	0.000	0.000
<b>ETANO</b>	95.276	85.597	10.159	0.000	0.000	0.000
<b>PROPANO</b>	38.470	32.718	14.952	0.000	0.000	0.000
<b>I BUTANO</b>	17.571	17.000	3.250	0.000	0.000	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	12.656	0.000	100.000	6756.574	6756.561	0.000
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000	291.154	291.166	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	26.291	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.415	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	5958.756	6826.410	-14.561	7050.400	7050.400	0.000
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	54.394	54.000	0.724	56.880	55.810	1.881
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	73.208	73.000	0.284	72.000	74.000	-2.778
<b>PM</b>	4.434	4.400	0.767	21.619	21.620	-0.005

Del separador de frío se derivan las corrientes 39, en la Tabla 5.7 se observa su composición, la corriente 39 es principalmente agua (1381.27 kgmol/h) con un flujo bajo de ácido sulfhídrico (0.016 kgmol/h), es una corriente de agua amarga. Esta corriente es considerada como subproducto; de acuerdo a las especificaciones de las Bases de Diseño de la Planta, esta corriente no debe contener una concentración mayor de 4.4 % peso de ácido sulfhídrico, la concentración de ácido sulfhídrico es menor al 2 % peso, con lo cual cumple con la especificaciones requeridas como subproducto.

**Tabla 5.7 Composición de la Corriente de Agua Amarga**

	<b>Diseño</b>
<b>CORRIENTE</b>	<b>39</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	0.016
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.132
<b>METANO</b>	0.000
<b>ETANO</b>	0.000
<b>PROPANO</b>	0.000
<b>I BUTANO</b>	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,381.273
<b>DEA</b>	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	1,381.421
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	55.6
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	1.6
<b>PM</b>	18.02

### Sección de Compresión y Recirculación de Hidrógeno

La Sección de Compresión procesa el Restante de la Sección de Reacción que es empleado para HDS, este hidrógeno debe ser purificado para cumplir con las especificaciones requeridas para ser recirculado.

En la Tabla 5. 8 se muestran los resultados obtenidos de la simulación para esta corriente de hidrógeno de recirculación.

<b>Tabla 5.8 Resultados obtenidos para la Corriente de Hidrógeno de Recirculación.</b>			
	<b>Diseño</b>	<b>HYSYS</b>	<b>% ERROR</b>
<b>CORRIENTE</b>	<b>84</b>	<b>84</b>	<b>84</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	3.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	4233.147	4290.843	1.363
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.002	0.005	0.000
<b>METANO</b>	207.919	171.580	10.477
<b>ETANO</b>	59.109	47.217	10.118
<b>PROPANO</b>	23.877	18.052	0.000
<b>I BUTANO</b>	10.912	7.625	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	8.418	11.440	0.000
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	4546.383	4546.763	0.008
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	105.368	108.900	3.352
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	98.229	98.000	0.233
<b>PM</b>	3.489	3.138	8.068

Los resultados para esta corriente no exceden el 10 %, esta corriente se empleó como una corriente de corte, y los resultados obtenidos representan de una forma adecuada los resultados del balance de materia de diseño.

La Corriente 85 es una corriente de hidrógeno de apagado, esta corriente es alimentada a los lechos catalíticos para controlar la temperatura de reacción y para disminuir las reacciones secundarias de coquización en el reactor de HDS, los datos para esta corriente se encuentran resumidos en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9 Resultados obtenidos para la Corriente de Hidrógeno de Apagado.**

	<b>Diseño</b>	<b>HYSYS</b>	<b>% ERROR</b>
<b>CORRIENTE</b>	<b>85</b>	<b>85</b>	<b>85</b>
<b>TOTAL NBP (Kg mol/h)</b>	2.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	2274.174	2300.000	1.136
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.001	0.004	0.000
<b>METANO</b>	111.000	117.000	5.405
<b>ETANO</b>	31.755	32.000	0.771
<b>PROPANO</b>	12.828	13.392	4.399
<b>I BUTANO</b>	5.862	5.657	3.511
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	4.522	8.487	87.675
<b>DEA</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	2442.142	2476.539	1.408
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	105.368	108.900	3.352
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	98.229	98.000	0.233
<b>PM</b>	3.489	3.138	8.068

Los resultados para esta corriente de Hidrógeno de Apagado no exceden el 8 %, por lo tanto el esquema de simulación si representa adecuadamente los datos de diseño.

Esta Sección tiene como subproducto una corriente de Gas de Colas. Las Bases de Diseño especifican que el contenido máximo de hidrógeno no exceda el 13.1% peso, para la corriente simulada (Corriente 66) el porcentaje de hidrógeno es de 8 % por lo tanto cumple con la especificación. (Ver Tabla 5.10).

Tabla 5.10 Corriente de Gas de Colas

FLUJO (Kgmol/h)	CORRIENTE 66
H <sub>2</sub>	318.459
METANO	208.803
ETANO	19.835
PROPANO	22.239
I-BUTANO	6.523
N-BUTANO	11.000
I- PENTANO	8.000
H <sub>2</sub> O	2.748
TOTAL (Kgmol/h)	597.608
TEMPERATURA (°C)	40.0
PRESIÓN (Kg/cm <sup>2</sup> )	17.720
PM	12.070

### Sección de Agotamiento

La Sección de Agotamiento tiene como corrientes de salida la corriente de diesel desulfurado y una corriente de subproducto de Nafta Amarga.

La corriente de Diesel Producto obtenida de la simulación se comparó con la corriente de diseño, los resultados obtenidos para esta corriente están resumidos en la Tabla 5.11.

La corriente de Diesel tiene un porcentaje de desviación del 2.01 % y 0.72 % en el peso molecular, la corriente de diesel producto obtenida de la simulación muestra una desviación menor al 3 % con la reportada en el balance de materia.

**Tabla 5.11 Corrientes de producto de la Sección de Agotamiento**

	Diesel Producto		Nafta Amarga	
	Diseño	HYSYS	Diseño	HYSYS
<b>FLUJO (kgmol/h)</b>	802.38	818.510	108.862	47.507
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	38.0	416.8	38.0	38.05
<b>PRESIÓN (kg/cm<sup>2</sup>)</b>	8.000	9.730	8.000	8.033
<b>PM</b>	224.97	226.6	108.84	163.5

La Nafta Amarga esta especificada por las bases de diseño (Ver Tabla 5.11)

**Tabla 5.12 Especificaciones de Nafta Amarga**

Subproducto	Especificación
<b>Nafta Amarga</b>	TFE: 190 °C TBP máx.

La TFE es de 180°C la desviación es menor del 5 % con respecto al valor de las Bases de Diseño.

La Tabla 5.13 contiene los datos de las especificaciones para la corriente de diesel establecidas en las Bases de Diseño y los resultados del simulador.

<b>Tabla 5.13 Especificaciones del Diesel Producto</b>			
	<b>Especificación diseño</b>	<b>Especificación HYSYS</b>	
<b>Especificación</b>	<b>Diesel</b>	<b>Diesel</b>	<b>% Error</b>
<b>°API</b>	37.00	36	2.7
<b>Azufre, ppm peso</b>	10 máx.	10	0.00
<b>Destilación, %Vol. a °C</b>	<b>ASTM D86</b>	<b>ASTM D86</b>	
<b>5</b>	229.00	227.00	0.87
<b>50</b>	282.00	290.10	2.87
<b>95</b>	349.00	346.30	0.77

Los resultados obtenidos tienen una desviación menor al 3 % con respecto a las especificaciones para esta corriente de diesel producto.

La simulación reproduce los datos para las corrientes de producto y subproductos procedentes de esta sección.

### Sección de Regeneración de Amina

Las corrientes a analizar de esta sección son la corriente de fondos de la Torre X-100 (Corriente 154) y la corriente de retorno (Corriente 151).

Los resultados se muestran en las Tablas 5.14 y 5.15

**Tabla 5.14 Resultados Corriente de Fondos de la Torre (X-100)**

	Diseño	HYSYS	% ERROR
<b>CORRIENTE</b>	<b>154</b>	<b>154</b>	<b>154</b>
<b>TOTAL NBP (Kgmol/h)</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>S</b>	2.880	2.880	0.000
<b>METANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>ETANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>PROPANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	7296.00	7284.00	0.160
<b>DEA</b>	314.4130	314.4130	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	7613.619	7599.19	4.15
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	123.550	123.550	123.550
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	2.170	2.170	2.170
<b>PM</b>	21.618	21.62	0.001

La corriente tiene una desviación no mayor al 5 %, por lo que se asemeja mucho a la corriente de diseño reportada.

**Tabla 5.15 Resultados Corriente de Recirculación a la Torre (X-100)**

	Diseño	HYSYS	% ERROR
<b>CORRIENTE</b>	<b>151</b>	<b>151</b>	<b>151</b>
<b>TOTAL NBP (Kgmol/h)</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub></b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>S</b>	3.860	3.860	0.000
<b>METANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>ETANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>PROPANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N BUTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>I PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>N PENTANO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1560.00	1560.00	0.000
<b>DEA</b>	0.06	0.06	0.000
<b>TIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>1-BUTENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>BENZOTIOFENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>E-BENCENO</b>	0.000	0.000	0.000
<b>TOTAL (Kg mol/h)</b>	1567.300	1567.3	0.000
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	38.000	38.000	0.000
<b>PRESIÓN (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	1.8400	1.8400	0.000
<b>PM</b>	18.05	18.05	0.000

Los datos simulados reportados son iguales a los reportados por el balance de materia.

La simulación reportó una buena aproximación en los resultados, comparados con los del balance.

## CONCLUSIONES

El esquema de simulación generado permite representar la Nueva Planta Hidrodesulfuradora de Diesel de Minatitlán, reproduciendo las condiciones de operación de la planta con un porcentaje de variación no mayor al 15 % y la obtención de productos y subproductos bajo las especificaciones establecidas por las bases de diseño, en las cinco secciones evaluadas dentro del presente trabajo.

El esquema de simulación propuesto reproduce el proceso de hidrodesulfuración de diesel ya que nos permite obtener diesel con un contenido máximo de 10 ppm.

La sección de Reacción de la Planta hidrodesulfuradora es el cuello de botella del proceso de obtención de Diesel UBA ya que en esta sección se retiran los compuestos de azufre para cumplir con la especificación de 10 ppm.

El equipo clave de esta sección es el Reactor de Hidrodesulfuración real se efectúan varias reacciones de hidrotratamiento, no únicamente reacciones de Hidrodesulfuración, en este participan tres esquemas reaccionantes:

- Reacciones de hidrogenación.
- Reacciones de hidrodesulfuración.
- Reacciones de hidrocracking.

Los factores que rigen el funcionamiento de este equipo son:

- La composición de la corriente de alimentación.
- La concentración y naturaleza de los compuestos de azufre presentes en la alimentación.
- El consumo de hidrógeno.
- La cinética de reacción de los compuestos organozufrados utilizados para la modelación.
- Las reacciones de hidrocracking.

El esquema desarrollado en el presente trabajo servirá para emplearse como una guía del funcionamiento del proceso.

El esquema de Reacción propuesto permitió obtener diesel con 10 ppm en peso de compuestos azufrados, pero para trabajos futuros, sería recomendable tomar en cuenta reacciones de hidrotreatmento como la hidrodeshidrogenación y las reacciones de hidrocracking.

Es importante decir que el esquema de simulación desarrollado es una buena aproximación a los valores reportados por la Ingeniería Básica de la Planta, pero está desarrollado para que los resultados se aproximen a ellos. Sería importante que una vez que la Planta esté en funcionamiento se realice un reporte del balance y estos datos se empleen en el presente esquema para ver si este esquema es adecuado para planta en funcionamiento.

Una conclusión importante de este trabajo es que hay que comprender que los simuladores son herramientas de cálculo para representar los procesos empleando ecuaciones matemáticas, aproximaciones y consideraciones, estos modelos deben adecuarse al proceso y no tratar de adecuar el proceso al modelo en este caso al simulador.

#### **Recomendaciones:**

- Contar con caracterizaciones de las corrientes de alimentación, que nos permitan conocer la concentración de azufre.
- Datos Reales de operación de la Planta Hidrodeshidrogenadora.
- Curvas de caracterización y propiedades de los pseudocomponentes de la corriente de alimentación a la Planta.
- Integrar al esquema de la Planta el reactor de hidrodeshidrogenación.

## BIBLIOGRAFÍA

- ASPEN HYSYS (2006), *Simulation Basis, manual de usuario de HYSYS, VERSIÓN 2006.5*, Aspen Technology.
- CEBALLOS SOBERANIS, J.A. (2007). *Situación Actual y Futura de Pemex refinación*. PetroQuiMex, p. 34-39.
- CHUNSHAN SONG, XIAOLIANG MA, *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*, Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003) 207–238.
- GARY, J.H., (2001). *Petroleum Refining. Technology and Economics*. MARCEL DEKKER INC. 162-180.
- GIRGIS J. M. J. & GATES C.B., *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing*, Ind. Eng. Chem. Res. (1991) 30, 2021-2058.
- GONZÁLEZ, R. (2006). *Apuntes de Simulación y Optimización de Procesos*. CIEP-FCQ-UASLP. Universidad de San Luis Potosí.
- HOULLA, M.; Nag, N.K. et al. *Hydrodesulfuration of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network*, AICHE J. (1978) 24, 1015-1021.
- IGNACE A. VAN PARIJS AND GILBERT F. FROMENT, *Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Catalyst. 1 .Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1986) 25, 431-436.
- IGNACE A. VAN PARIJS AND GILBERT F. FROMENT, *Kinetics of Hydrodesulfurization on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Catalyst. 2 .Kinetics of the Hydrogenolysis of Benzothiophene*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1986), 25, 437-443.
- MARTÍNEZ SIFUENTES V. H., et. al. (2000), *Simulación de Procesos en Ingeniería Química*, P Y V.

- MEYERS ROBERT A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, third edition, McGraw-Hill HANDBOOKS.
- MILLER, J.T. & HINEMAN, M.F., *Non-First-Order Hydrogenation Kinetics of Quinoline*, J. Catal. (1984) 85, 117-126.
- MOHD KAMARUDDIN ABD HAMID, *HYSYS: An introduction to Chemical Engineering Simulation*, Process Control & Safety Group, Department of Chemical Engineering.
- Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- ODENBUNMI, E.O.; OLLIS, D.F. *Catalytic Hydrodeoxygenation I. Conversions of o-, p-, and m-Cresols*. J. Catal. (1983) 80, 56-64.
- ORTEGA G. F. (2006) *Una alternativa para producir diesel de ultra-bajo azufre*. Tecnol. Ciencia ED (IMIQU) 21(2): 115-119.
- SATTERFIELD, CN; YANG, S.H. *Catalytic Hydrogenation of Quinoline in A Trickle-Bed Reactor. Comparison with vapor Phase Reaction*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1984) 23, 11-19.
- SCENNA, N. J. (2006). *Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*.
- SHIH, S.S.; MATHUR, K.N.; KATZER, J.R.; KWART, H; *Quinoline Hydrogenation: Reaction Network and Kinetics*. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. (1977) 22, 919-940.
- TORRES R. R. (2002). *Análisis y Simulación de Procesos de Refinación del Petróleo*, AlfaOmega, p. 14-16.
- VILLALOBOS HIRIART ALEJANDRO, *Una Propuesta Tecnológica para la Elaboración de Diesel de Ultra Bajo Azufre en el Sistema Nacional de Refinerías de Petróleos Mexicanos*, Tecnología, Ciencia, Educación, enero-junio, año/vol.21, Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos.
- WAUQUIER, J.P. (2004). *El Refino del Petróleo Vol.1*, Ed. Díaz de Santos, 18-30.

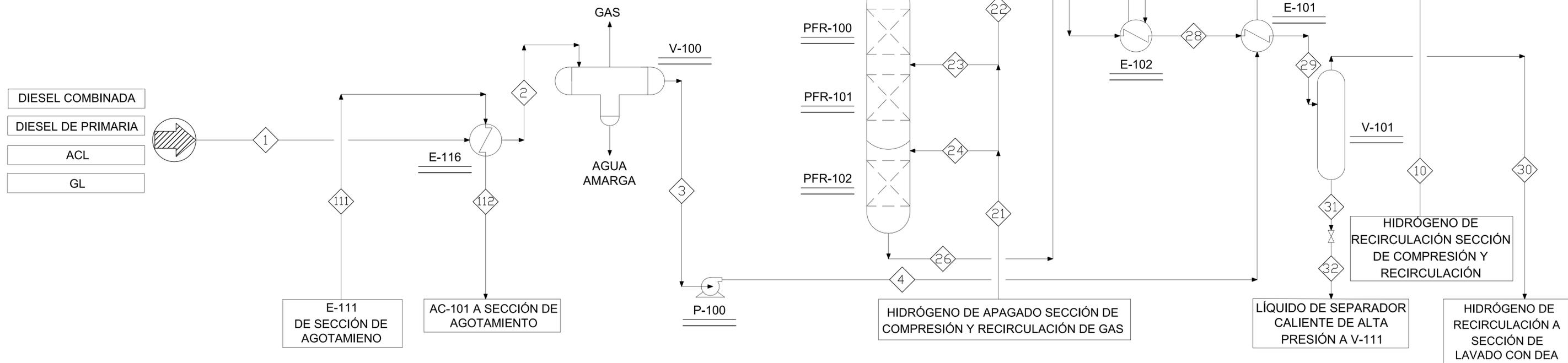
- Composición del Petróleo.(n.d.) Consulta de 08 de Agosto, 2010, de <http://www.imp.mx>
- Compuestos de azufe.(n.d.) Consulta de 11 de Agosto, 2010, de <http://www.imp.mx>
- Tipos de Petróleo.(n.d.) Consulta de 11 de Agosto, 2010, de <http://www.imp.mx>

## ANEXO 1

**SIMBOLOGÍA**

-  INDICA EL NÚMERO DE CORRIENTE DE PROCESO
-  CORRIENTE DE PROCESO

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
E-101	INTERCAMBIADOR DE CARGA.
E-102	INTERCAMBIADOR HIDRÓGENO.
E-104	INTERCAMBIADOR DE CARGA.
E-116	INTERCAMBIADOR DE CARGA.
P-100	BOMBA DE PROCESO.
PFR-100/101/102	REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN.
V-100	ACUMULADOR DE CARGA.
V-101	TANQUE SEPARADOR CALIENTE DE ALTA PRESIÓN.



**ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA NUEVA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN, VER.**

**ESQUEMA 1: ESQUEMA DE SIMULACIÓN SECCIÓN DE REACCIÓN**



U.N.A.M.



Facultad de Química

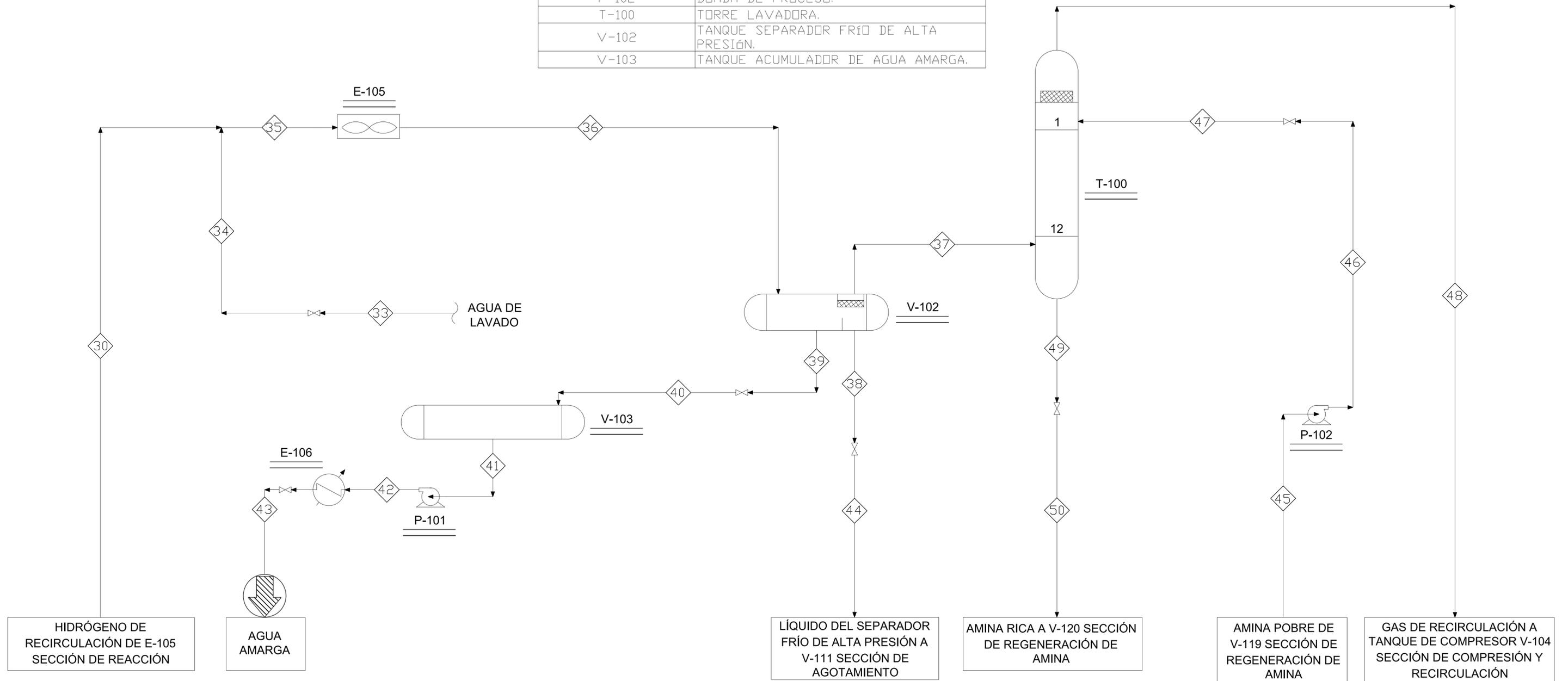
L.S.Y.O.P.

**SIMBOLOGÍA**

-  INDICA EL NÚMERO DE CORRIENTE DE PROCESO
-  CORRIENTE DE PROCESO

**LISTA DE EQUIPO**

CLAVE	SERVICIO
E-105	ENFRIADOR DE HIDRÓGENO DE RECIRCULACIÓN.
E-106	ENFRIADOR DE AGUA AMARGA.
P-101	BOMBA DE PROCESO.
P-102	BOMBA DE PROCESO.
T-100	TORRE LAVADORA.
V-102	TANQUE SEPARADOR FRÍO DE ALTA PRESIÓN.
V-103	TANQUE ACUMULADOR DE AGUA AMARGA.



**SIMBOLOGÍA**

 INDICA EL NÚMERO DE CORRIENTE DE PROCESO  
 CORRIENTE DE PROCESO

**LISTA DE EQUIPO**

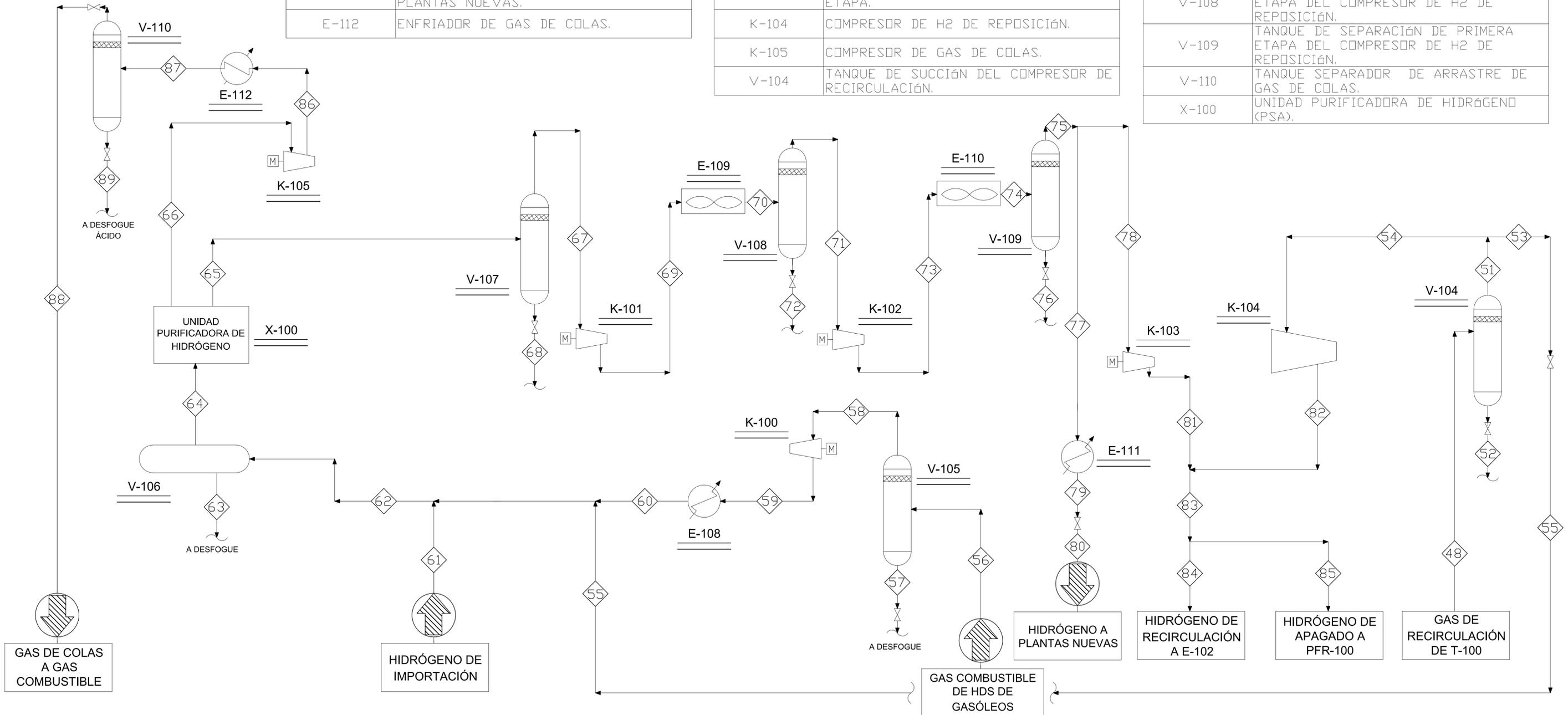
CLAVE	SERVICIO
E-108	ENFRIADOR DE GAS DE HDSG.
E-109	ENFRIADOR DE PRIMERA ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
E-110	ENFRIADOR DE SEGUNDA ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
E-111	ENFRIADOR DE HIDRÓGENO DE LAS PLANTAS NUEVAS.
E-112	ENFRIADOR DE GAS DE COLAS.

**LISTA DE EQUIPO**

CLAVE	SERVICIO
K-100	COMPRESOR DE H2 DE HDS DE GASÓLEOS.
K-101	COMPRESOR DE HIDRÓGENO DE REPOSICIÓN PRIMERA ETAPA.
K-102	COMPRESOR DE HIDRÓGENO DE REPOSICIÓN SEGUNDA ETAPA.
K-103	COMPRESOR DE HIDRÓGENO DE TERCERA ETAPA.
K-104	COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
K-105	COMPRESOR DE GAS DE COLAS.
V-104	TANQUE DE SUCCIÓN DEL COMPRESOR DE RECIRCULACIÓN.

**LISTA DE EQUIPO**

CLAVE	SERVICIO
V-105	TANQUE DE SUCCIÓN DEL COMPRESOR K-100.
V-106	TANQUE DE LA UNIDAD DE PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO.
V-107	TANQUE DE SUCCION DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
V-108	TANQUE DE SEPARACIÓN DE PRIMERA ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
V-109	TANQUE DE SEPARACIÓN DE PRIMERA ETAPA DEL COMPRESOR DE H2 DE REPOSICIÓN.
V-110	TANQUE SEPARADOR DE ARRASTRE DE GAS DE COLAS.
X-100	UNIDAD PURIFICADORA DE HIDRÓGENO (PSA).

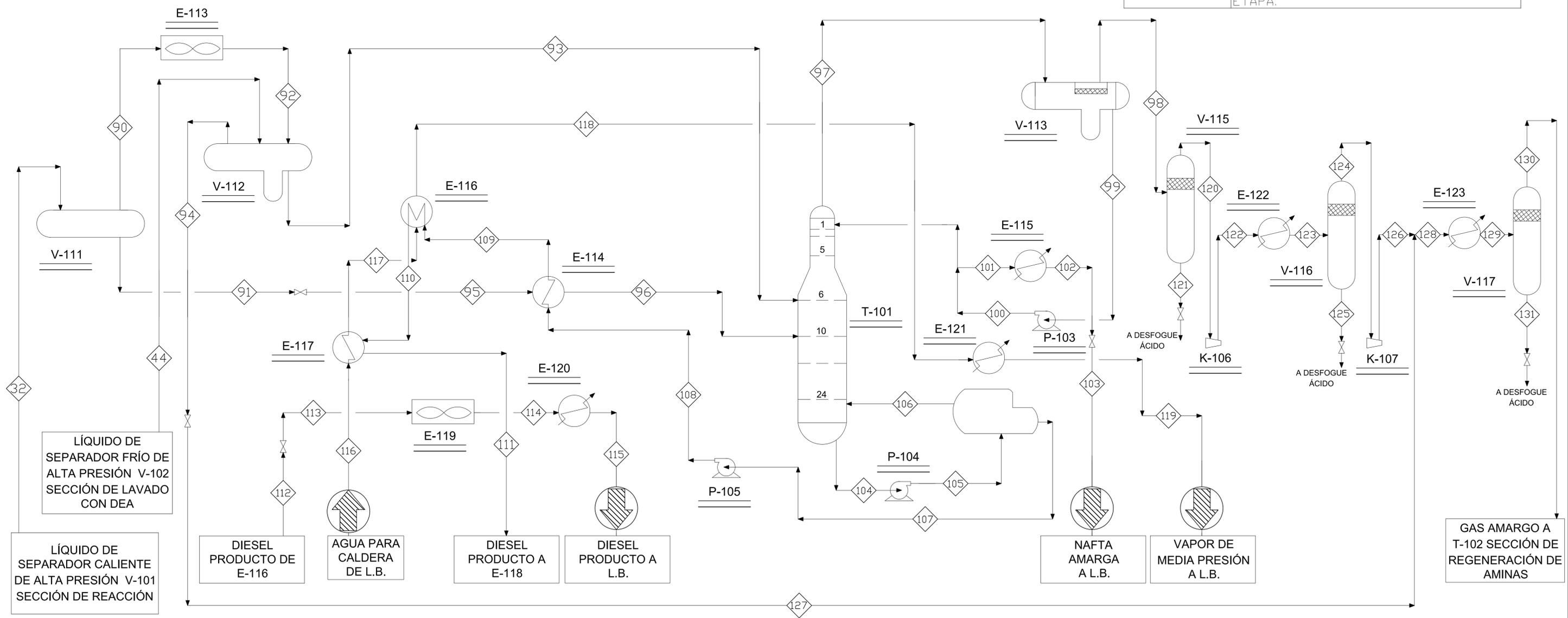


**SIMBOLOGÍA**  
 X INDICA EL NÚMERO DE CORRIENTE DE PROCESO  
 — CORRIENTE DE PROCESO

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
E-113	ENFRIADOR FINAL DE GASES.
V-111	PRIMER SEPARADOR DE DIESEL.
V-112	SEGUNDO SEPARADOR DE DIESEL.
E-114	INTERCAMBIADOR ALIMENTACIÓN/FONDOS DE LA TORRE ESTABILIZADORA.
V-113	ACUMULADOR DE REFLUJO DE LA TORRE ESTABILIZADORA.
P-103	BOMBA DE REFLUJO DE LA TORRE ESTABILIZADORA.
P-104	BOMBA DE RECIRCULACIÓN.
T-101	TORRE ESTABILIZADORA.

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
P-105	BOMBA DE DIESEL PRODUCTO.
E-116	GENERADOR DE VAPOR.
E-117	PRECALENTADOR DE ALIMENTACIÓN A GENERADOR DE VAPOR.
E-119	ENFRIADOR DE DIESEL PRODUCTO.
E-115	ENFRIADOR DE NAFTA.
E-120	ENFRIADOR DE DIESEL PRODUCTO.

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
V-115	TANQUE DE SUCCIÓN DEL COMPRESOR DE GAS AMARGO.
V-116	TANQUE SEPARADOR DE LA PRIMERA ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARGO.
E-122	ENFRIADOR DE LA PRIMERA ETAPA DEL COMPRESOR DE GAS AMARGO.
E-123	ENFRIADOR DE LA DESCARGA DEL COMPRESOR DE GAS AMARGO.
V-117	TANQUE SEPARADOR A LA DESCARGA DEL COMPRESOR DE GAS AMARGO.
K-106	COMPRESOR GAS AMARGO PRIMERA ETAPA.
K-107	COMPRESOR GAS AMARGO SEGUNDA ETAPA.



LÍQUIDO DE SEPARADOR FRÍO DE ALTA PRESIÓN V-102 SECCIÓN DE LAVADO CON DEA

LÍQUIDO DE SEPARADOR CALIENTE DE ALTA PRESIÓN V-101 SECCIÓN DE REACCIÓN

DIESEL PRODUCTO DE E-116

AGUA PARA CALDERA DE L.B.

DIESEL PRODUCTO A E-118

DIESEL PRODUCTO A L.B.

NAFTA AMARGA A L.B.

VAPOR DE MEDIA PRESIÓN A L.B.

GAS AMARGO A T-102 SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE AMINAS

**ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE LA NUEVA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE MINATITLÁN, VER.**

**ESQUEMA 4: ESQUEMA DE SIMULACIÓN SECCIÓN DE AGOTAMIENTO**



U.N.A.M.



Facultad de Química  
L.S.Y.O.P.

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
E-127	REHERVIDOR DE LA TORRE REGENERADORA DE AMINA.
P-108	BOMBA DE REFLUJO DE LA REGENERADORA.
T-103	TORRE REGENERADORA DE AMINA.
E-125	PRIMER CONDENSADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA.
E-126	SEGUNDO CONDENSADOR DE LA REGENERADORA DE AMINA.
E-127	ENFRIADOR DE AMINA POBRE REGENERADA.
P-109	BOMBA DE AMINA REGENERADA.
V-118	TANQUE DE AMINA POBRE.

LISTA DE EQUIPO	
CLAVE	SERVICIO
P-106	BOMBA DE AMINA POBRE.
E-123	ENFRIADOR DE AMINA POBRE.
T-102	ENDULZADORA DE GASES.
V-119	SEPARADOR DE GAS DULCE.
V-120	ASENTADOR DE AMINA RICA.
P-107	BOMBA DE AMINA RICA.
E-124	INTERCAMBIADOR DE AMINA RICA/POBRE.
V-121	ACUMULADOR DE REFLUJO DE LA REGENERADORA DE AMINA.

**SIMBOLOGÍA**  
 X INDICA EL NÚMERO DE CORRIENTE DE PROCESO  
 — CORRIENTE DE PROCESO

