



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DEL REACTOR DA-401 DE LA
PLANTA HIDRODESULFURADORA DE NAFTAS U-400 DE LA
REFINERÍA GENERAL LÁZARO CÁRDENAS MINATITLAN
VERACRUZ**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

GERARDO TOMÁS GUILLÉN SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO.ASIGNADO:

PRESIDENTE: CELESTINO MONTIEL MALDONADO

VOCAL: PEDRO ROQUERO TEJEDA

SECRETARIO: MARTIN RIVERA TOLEDO

1er. SUPLENTE: CARLOS ALVAREZ MACIEL

2° SUPLENTE: ILEANA RODRIGUEZ CASTAÑEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS,
CONJUNTO "E", FACULTAD DE QUIMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA**

ASESOR DEL TEMA:

CELESTINO MONTIEL MALDONADO

SUPERVISOR TÉCNICO:

ILEANA RODRIGUEZ CASTAÑEDA

SUSTENTANTE (S):

GERARDO TOMÁS GUILLÉN SÁNCHEZ

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. ANTECEDENTES.....	4
3.1. COMBUSTIBLES.....	4
3.2. DEFINICIÓN DE PETRÓLEO.....	4
3.3. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO O CRUDO.....	5
3.4. COMPOSICIÓN GENERAL DEL PETRÓLEO.....	6
4. PETRÓLEO EN MÉXICO.....	7
4.1. TIPOS DE PETROLEO EN MÉXICO.....	7
4.2. REFINERÍAS EN MÉXICO.....	8
5. REFINERÍA “GRAL. LÁZARO CÁRDENAS” (MINATITLÁN VERACRUZ. MÉXICO)	11
5.1. HISTORIA Y DATOS GENERALES.....	11
6. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO.....	12
7. NAFTA.....	15
7.1. DEFINICIÓN DE NAFTA.....	15
7.2. HIDROCARBUROS CONTENIDOS EN LA NAFTA.....	15
8. HIDRODESULFURADORA DE NAFTAS U-400.....	17
8.1. Descripciones generales de la U-400.....	17
9. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.....	19
9.1. DEFINICIÓN DE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.....	19
9.2. HIDRODESULFURACION (HDS).....	19
9.3. REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS.....	20
9.4. REACCIONES DE HDT.....	22
10. REACTORES.....	25
10.1. TPOS DE REACTORES USADOS EN HDT.....	25
10.2. VARIABLES DE PROCESO EN LOS REACTORES.....	26

11. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	30
11.1. INTRODUCCIÓN AL PROCESO	30
11.2. SECCIÓN DE REACCIÓN.....	31
11.3. DATOS.....	33
12. SIMULACION DE LA SECCION DE REACCION DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE NAFTA.....	35
12.1 CREACION DE LA CORRIENTE DE ALIMENTACION DE LA PLANTA.....	35
12.2 SIMULACION DE LA SECCION DE REACCION.....	43
13. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	51
13.1 RESULTADOS DEL SIMULADOR.....	51
14. CONCLUSIONES.....	57
15. BIBLIOGRAFÍA.....	58
16. APÉNDICE.....	59



1. INTRODUCCIÓN

En México la empresa más grande es PEMEX así como la mayor contribuyente al fisco. Es de las pocas empresas petroleras del mundo que desarrolla toda la cadena productiva de la industria petrolera, desde la exploración, hasta la distribución y comercialización de productos finales. Por este motivo presenta grandes retos en todos sus niveles.

El sector energético representa una pieza clave para fomentar el desarrollo económico y social del país en beneficio de todos los mexicanos. Aprovechar y consolidar las ventajas que México posee, colocarán al sector en una posición favorable a nivel mundial. Esto debido a que la industria de la refinación en nuestro país necesita una innovación continua, a fin de obtener más y mejores productos de alta calidad a un costo menor, para así satisfacer la demanda de productos petrolíferos de manera confiable y oportuna, maximizando el valor de sus activos y ofreciendo siempre niveles de calidad y servicio internacional.

Uno de los principales retos que enfrenta PEMEX es a nivel Refinación ya que cada vez se pone más cuidado en el compromiso con el medio ambiente al elaborar combustibles cada vez más limpios, se busca maximizar el valor del petróleo haciendo procesos más eficientes y rentables. No conforme con estos retos, está la incertidumbre respecto a la disponibilidad de crudos cada vez más pesados y con mayor cantidad de impurezas que requerirán de procesos más complejos para obtener los petrolíferos requeridos.

La Hidrodesulfuración es un proceso catalítico sumamente importante. Es el encargado de reducir la cantidad de Azufre durante el proceso de refinación del petróleo, utilizando Hidrogeno a alta presión y temperatura haciéndolo reaccionar en un Reactor con un catalizador específico, obteniendo como productos: Ácido Sulfhídrico y una mezcla de Hidrocarburos. En esta sección es donde se ve



disminuida en mayor proporción la cantidad de contaminantes con respecto a los otros procesos.

Otro de sus objetivos es la disminución en los daños de los equipos posteriores: como la corrosión en las tuberías y en los equipos y el envenenamiento de catalizadores en los reactores posteriores.

La importancia de la simulación en los procesos industriales es que con la creación de un modelo se puede analizar y predecir acontecimientos futuros. Con esto a su vez se puede analizar los resultados obtenidos y compararlos con los datos de diseño de la planta.



2. OBJETIVOS

GENERAL

Simular el Reactor de Hidrodesulfuración DC-401 en la plataforma ASPEN HYSYS V8.4 con las condiciones reales de operación en la Planta Hidrodesulfuradora de Naftas U-400 de la Refinería “General Lázaro Cárdenas”

ESPECÍFICOS

- Simular la sección de reacción de la planta Hidrodesulfuradora de Naftas U-400 para analizar y predecir acontecimientos futuros.
- Reducir la cantidad de Azufre en la corriente de entrada de 0.9% hasta obtener 0.5 partes por millón en la corriente de salida del reactor.
- Procesar un flujo de 25,000 BPD de Nafta en la corriente de entrada al reactor, Hidrogenando los componentes de Azufre contenidos, produciendo Parafinas, y H₂S y Saturando las Olefinas para producir Parafinas y Naftenos de acuerdo a los estándares de la Nafta.
- Obtener las curvas de destilación TBP y ASTM D86 de la corriente de salida del reactor.
- Obtener componentes teóricos de la corriente de salida.



3. ANTECEDENTES

3.1. COMBUSTIBLES

Los combustibles normalmente utilizados en la industria pueden clasificarse de la siguiente manera:

Según su estado natural:

- Combustibles naturales: se les encuentra en la naturaleza y antes de su utilización sólo se efectúan tratamientos mecánicos o físicos:
- Carbón (molienda, lavado, secado)
- Petróleo (destilación)
- Gas natural (depuración)
- Madera
- Combustibles manufacturados: Son obtenidos por tratamiento químico de alguno de los anteriores.
- Gas de gasógeno (combustible obtenido a partir del carbón), coque, carbón vegetal, etc... .

Según su estado de agregación:

- Combustibles sólidos:
Antracita, hullas, lignito, turba, coque, madera.
- Combustibles líquidos:
Gasóleo, combustóleo, petróleo, gasolinas.
- Combustibles gaseosos:
Gas natural, gases licuados del petróleo, gases manufacturados.

3.2. DEFINICION DE PETROLEO

PETROLEO (Del lat. petrolĕum, aceite de roca).

Líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos, que se extrae de lechos geológicos continentales o marítimos. Mediante diversas operaciones de destilación y refinado se obtienen de él distintos productos utilizables con fines energéticos o industriales, como la gasolina, la nafta, el queroseno, el gasóleo, etc. (*Academia Mexicana de la Lengua*)



3.3. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO O CRUDO

Existen muchas formas de clasificar el petróleo la más común es en cuanto a sus propiedades y su valor, ya que está sumamente relacionado a estas propiedades y a los productos que se puede obtener de él.

El valor del petróleo crudo se determina por su rendimiento en productos refinados y dicho rendimiento depende de sus características físico-químicas, siendo sus principales clasificaciones su contenido de azufre y su densidad.

De acuerdo con su contenido de azufre, se clasifica como “amargo”, “semi-amargo” o “dulce”.

- **Amargo:** Mayor de 1.5 por ciento de azufre
- **Semi-amargo:** Entre 0.5 a 1.5 por ciento de azufre
- **Dulce:** Menor del 0.5 por ciento de azufre

Conforme a su densidad se dividen en Extra pesado, Pesado, Mediano, Ligero y Súper ligero. Se clasifican con valores numéricos que se identifican como Grados API (*American Petroleum Institute por sus siglas en inglés*)

Tabla 3.1. Clasificación del crudo según su densidad

Crudo	Densidad (g/cm ³)	°API
Extra pesado	> 1	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.00 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39.0
Súper ligero	< 0.83	39.0



3.4. COMPOSICIÓN GENERAL DEL PETRÓLEO

El petróleo es una sustancia muy compleja la cual está formada por la unión de un gran número de productos químicos, miles en algunos crudos.

El petróleo se compone esencialmente por carbón e hidrogeno en forma libre o en forma de hidrocarburos; esto significa que está formado por un conjunto de átomos de carbono unidos entre si formando cadenas. Los enlaces que se forman entre los átomos pueden ser: simples, dobles o triples. Puede haber otro tipo de elementos inmersos aunque en pequeñas cantidades que se consideran como contaminantes por ejemplo:

- **Azufre.** Esta especie no se tolera más que en pequeñas cantidades debido a los efectos perjudiciales de los compuestos que se forman con Hidrógeno como el H_2S .
- **Oxígeno.** Puede encontrarse inicialmente fijado al Carbono e Hidrógeno o bien, en estado libre en el combustible (en el caso de las mezclas aire-propano).
- **Metales disueltos.** Estos pueden ser el Níquel y el Vanadio.
- **La humedad y la cantidad de sal.** Estas afectan directamente la calidad y el precio del crudo debido a que se necesita introducirlo a una serie de procesos extras.

Por otra parte, los componentes del primer corte durante la destilación del crudo también afecta su valor, ya que los crudos que dan lugar a valores intermedios con menores requerimientos posteriores, por ello debe ser sometido a una serie de procesamientos para que satisfagan el uso final que la demanda. Y en tal caso será un gasto de producción más alto.



4. PETRÓLEO EN MÉXICO

4.1. TIPOS DE PETRÓLEO EN MÉXICO

El petróleo en México es de suma importancia y debido a su distribución geográfica, produce tres tipos de crudo:

- **El Maya-22 (pesado)**, que constituye casi el 50% del total de la producción
- **El Istmo-34 (ligero)**, bajo en azufre, que representa casi 30% del total de la producción
- **El Olmeca-39 (extra ligero)**, aproximadamente un 20% del total de la producción

Tabla 4.1. Propiedades generales de los crudos Mexicanos

<i>Propiedades</i>	<i>Olmeca</i>	<i>Istmo</i>	<i>Maya</i>
Peso específico a 20/4 °C	0.8261	0.8535	0.9199
Grado API	39.16	33.74	21.85
Factor de caracterización K	12.00	11.85	11.63
Azufre total, % peso	0.81	1.45	3.70
Cenizas, % peso	0.006	0.007	0.074
Insolubles en nC5, % peso	-1.0	3.0	15.3
Insolubles en nC7, % peso	-1.0	2.09	11.2
Aceites, % peso	89.2	89.2	72.0
Parafinas, % peso	13.4	8.1	3.6

Una importante proporción del petróleo mexicano proviene de la llamada sonda de Campeche, en el Golfo de México, en donde se concentra una capacidad de producción estimada en 15 mil millones de barriles, de los 49.8 mil millones de barriles que constituyen la reserva nacional total dada a conocer por el Gobierno Federal en marzo de 1997.



El petróleo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, crudo pesado, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos.

4.2. REFINERÍAS EN MÉXICO

Actualmente PEMEX cuenta con una capacidad conjunta de refinación de 1,560,000 barriles diarios distribuidos en seis refinerías, como se muestra a continuación:

Tabla 4.2. Capacidad máxima de producción de las refinerías Mexicanas

Refinería	Capacidad MBPD	Año de Inauguración
Cadereyta	270	1979
Madero	195	1960
Minatitlán	200	1967
Salamanca	245	1950
Salina Cruz	330	1979
Tula	320	1976

Tabla 4.3. Producción anual de las refinerías Mexicanas en el año 2012

Proceso de crudo por refinería por entidad federativa	Miles de barriles diarios, 2012
Cadereyta, Nuevo León	193.95
Ciudad Madero, Tamaulipas	130.81
Minatitlán, Veracruz	186.74
Salamanca, Guanajuato	175.18
Salina Cruz, Oaxaca	260.18
Tula, Hidalgo	279.03
Total	1225.89



Figura 4.1. Mapa de la ubicación de las Refinerías Mexicanas



Figura 4.2. Zonas de distribución de las refinerías a lo largo de la República Mexicana³



5. REFINERÍA “GRAL. LÁZARO CÁRDENAS” (MINATITLÁN, VERACRUZ. MÉXICO)

5.1. HISTORIA Y DATOS GENERALES

La Refinería “General Lázaro Cárdenas” se encuentra localizada dentro del municipio de Minatitlán, Veracruz.

Cuenta con una superficie de 200 hectáreas, que están ubicadas en el margen izquierdo del río Coatzacoalcos.

Este centro de trabajo inició sus labores en el año de 1906, bajo la administración de la compañía inglesa “El Águila”. 34 años después, las instalaciones pasaron a ser patrimonio de la Nación como resultado del Decreto de la Expropiación Petrolera, en el año de 1938, por el entonces Presidente de la República, General Lázaro Cárdenas del Río.

Durante varios años, debido principalmente a los problemas inherentes de la expropiación y a situaciones externas, se detuvieron los planes de expansión. Es hasta 1954 en el que se alcanza el equilibrio, cuando comienza prácticamente la era moderna de la Refinería;

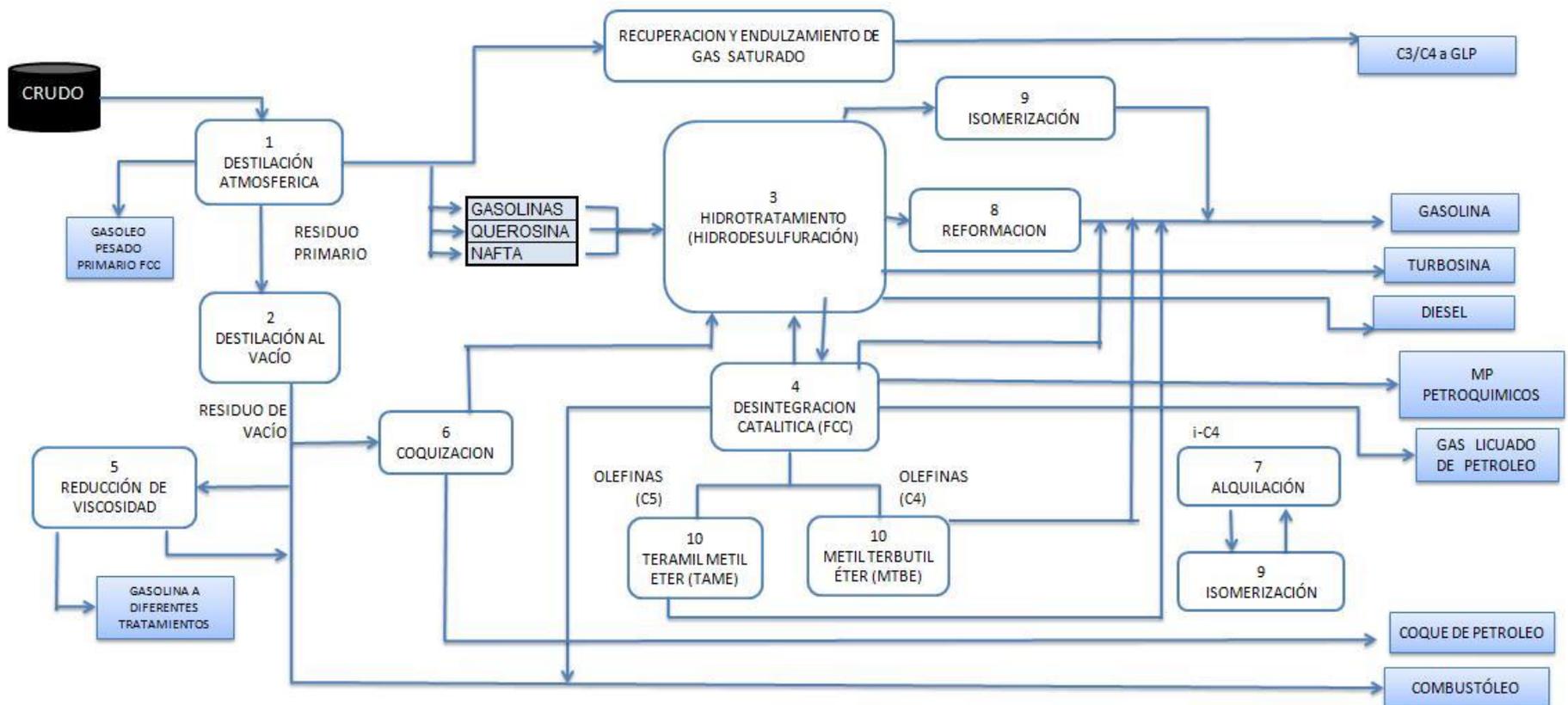
La Refinería actualmente está integrada por 32 plantas en operación normal.

En 1974, la Refinería de Minatitlán, Veracruz, cambia su nombre a Refinería “General Lázaro Cárdenas”, como homenaje y reconocimiento unánime al precursor del petróleo mexicano.



6. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

Figura 6.1 Diagrama de bloques de la refinación del petróleo (FUENTE: SENER. *Prospectiva de petrolíferos 2002-2011*)





1.- Destilación atmosférica

Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes más específicos, mediante la aplicación de calor hasta lograr vaporizar cada componente, aprovechando que cada uno de ellos posee diferente punto de ebullición.

2.- Destilación al vacío

Proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico, el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica FCC, así como las fracciones para elaboración de aceites lubricantes.

3.- Hidrotratamiento

Proceso cuyo objetivo es estabilizar catalíticamente los petrolíferos, además de eliminar los componentes contaminantes que contienen, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a altas temperaturas y presiones, en presencia de catalizadores diversos.

4.- Desintegración catalítica

Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples. Se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y presión y, mediante el uso de catalizadores (térmica). La utilización de este proceso permite incrementar el rendimiento de gasolina y de otros productos importantes que tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo.

5.- Reducción de viscosidad

Proceso empleado en la refinación de petróleo para obtener hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gases, gasolina, gasóleos y residuo de baja viscosidad, a partir de residuos de vacío de alta viscosidad.



6.- Coquización

Equipo instalado en una línea de conducción de gas para incrementar la presión y garantizar el flujo de fluido a través de la tubería.

7.- Alquilación

Los procesos de alquilación comprenden la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafínico o aromático, en presencia de un catalizador. El proceso involucra la unión de propileno o butilenos con isobutano, en presencia de ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador, para formar una isoparafina denominada alquilado ligero

8.- Reformación

Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. Cuando se lleva a efecto mediante calor, se le conoce como reformación térmica y como reformación catalítica, cuando se le asiste mediante un catalizador.

9.- Isomerización

Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original.

10.- TAME y MTBE

Oxigenantes que se utilizan como aditivo para incrementar el octanaje en la gasolina, y su utilización depende de la legislación (ambiental) con relación a la composición y calidad de las gasolinas

(FUENTE: SENER. *Prospectiva de petrolíferos 2002-2011*)



7. NAFTA

7.1. DEFINICIÓN DE NAFTA

Es una mezcla de hidrocarburos líquidos que se obtiene por destilación directa del petróleo. Se usa como combustible y en la fabricación de barnices, lacas y esmaltes.

Las naftas se dividen según su temperatura de corte

- **Nafta ligeras:** C5-160 °F (C5-71 ° C)
- **Nafta intermedia:** 160-280°F (71-138 ° C)
- **Nafta pesada:** 280-380 °F (138-193 °C)

La nafta es el principal componente de las gasolinas aunque para que se llegue a la calidad que se necesita, pasar por algunos procesos como lo son la Hidrodesulfuración, la Reformación y una serie de mezclado específico para cumplir con los estándares y las características de la Gasolina.

7.2. HIDROCARBUROS CONTENIDOS EN LA NAFTA

Los compuestos químicos al ser tan variados se separan en la configuración PONA (por las iniciales de Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos) la cual separa los compuestos contenidos en el petróleo de acuerdo a sus características químicas.



Tabla 7.1. Configuración PONA

Componente	Significado	Ejemplo
Parafinas	Compuesto de hidrocarburos saturados en los que todos los átomos de carbono en la molécula están conectados por enlaces sencillos.	
Olefinas	Compuesto de moléculas insaturadas que tiene un doble enlace entre dos de los átomos de carbono.	
Naftenos	Compuesto de parafinas que forman al menos una estructura de anillo, puede tener una cadena de parafina unida al anillo.	
Aromáticos	Compuesto de hidrocarburo que al menos tiene un anillo de benceno y puede tener unidas cadenas de parafinas naftenos u otros aromáticos.	



8. HIDRODESULFURADORA DE NAFTAS U-400

8.1. DESCRIPCIONES GENERALES DE LA U-400

La Planta Hidrodesulfuradora de Naftas se encuentra ubicada en la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” sección numero 5 la cual está conformada por las plantas Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios U-100, U-400, y la planta de Reformación U-500.

En el Sector No.5 se tiene como objetivo específico procesar cargas de Nafta Pesada ó mezcla de Gasóleos basada en la hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre y olefinas las cuales son sometidas al proceso de reformación.

En la figura 8.1 se muestra el diagrama simplificado de La planta Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (U-400) que fue diseñada por el Instituto Mexicano del Petróleo, tiene capacidad para procesar 25,000 BPD de Nafta Pesada ó mezclas de Gasóleos y se basa en la hidrogenación catalítica de los compuestos de azufre y olefinas presente en la carga, obteniéndose productos dentro de las especificaciones requeridas que posteriormente serán sometidos al proceso de Reformación (U-500).

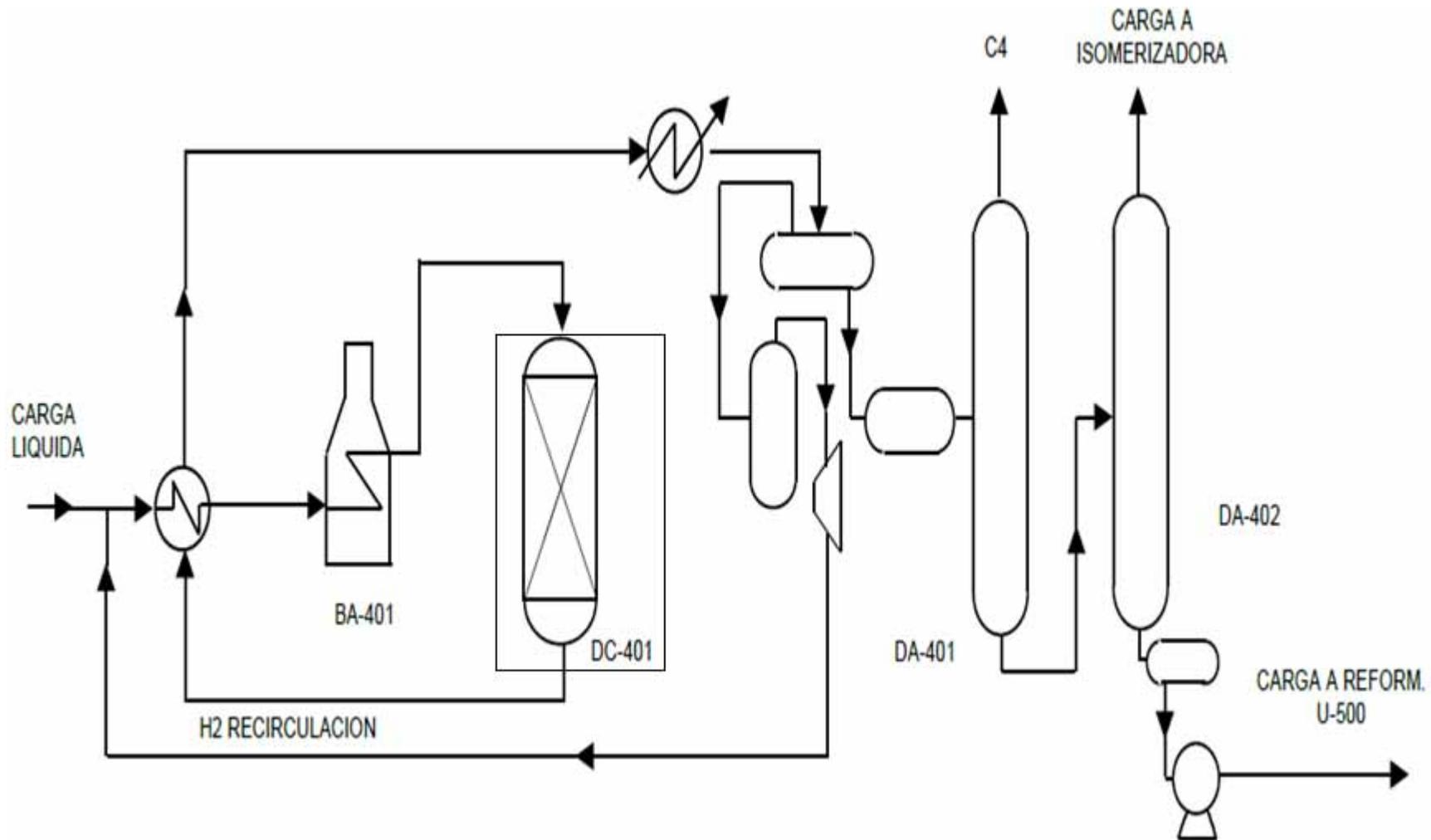


Figura 8.1. Diagrama simplificado de la Planta Hidrodesulfuradora de Naftas (U-400)



9. HIDROTRATAMIENTO CATALITICO

9.1. DEFINICIÓN DE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO (HDT)

El Hidrotratamiento Catalítico se aplica ampliamente en la industria de la refinación de petróleo para eliminar las impurezas, tales como heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno), aromáticos polinucleares (PNA), y metales (V y Ni). El contenido de estas impurezas aumenta conforme aumenta el punto de ebullición, los destilados primeros contienen las mismas impurezas que los destilados pesados, solo que los destilados pesados tienen las impurezas en cantidades mayores. (Mochida y Choi, 2004).

Dependiendo de la naturaleza de la alimentación, la cantidad y tipo de los diferentes heteroátomos (es decir, diferentes compuestos y reactividades), se han desarrollado procesos de hidrotratamiento específico.

El Hidrotratamiento consta de 3 tipos

- Hidrotratamiento: es posible remover especies como N, S, O, Ni, V y Fe
- Hidrorefinación: se reduce el peso molecular de pequeñas cantidades de la alimentación
- Hidrocracking: se reduce el peso molecular de más del 50% de la alimentación

9.2. HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

La Hidrodesulfuración es un proceso para remover azufre de las moléculas, utilizando hidrógeno a alta presión y temperatura la cual se hace reaccionar en un reactor con un catalizador en específico, en el cual se obtiene como productos H_2S y otros hidrocarburos

El azufre puede estar presente en diversas formas desde sulfuros hasta Naftobenzetiofenos



9.3. REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

1.- **Reacciones de Hidrogenación**. Estas reacciones son las encargadas de la saturación de Olefinas con producción de Parafinas y Naftenos.

a) La saturación de Olefinas. La conversión a sus homólogos saturados de compuestos orgánicos que contienen dobles enlaces. Es decir de Olefinas a Parafinas.

b) La saturación de compuestos aromáticos, o Hidrodesaromatización (HDA). La conversión de compuestos aromáticos en naftenos. Los compuestos aromáticos que se encuentran en destilados de petróleo son mono-, di-, tri-, y compuestos aromáticos polinucleares. Monoaromáticos son mucho más difíciles para saturar que los otros, ya que su saturación requiere más energía.

2.- **Hidrodesulfuración (HDS)**. Hidrogenación de los compuestos de azufre con producción de parafinas y H_2S .

Encargada de la eliminación de los compuestos orgánicos de Azufre a partir de una fracción de petróleo y la conversión a Ácido Sulfhídrico (H_2S). La eliminación de Azufre es de alta dificultad y aumenta en el siguiente orden: parafinas <naftenos <aromáticos. El tipo de compuestos de Azufre puede ser clasificado como Mercaptanos, Sulfuros, Disulfuros, Tiofenos, Benzotiofenos, Dibenzotiofenos, y Dibenzotiofenos sustituidos. La facilidad de eliminación de estos compuestos de Azufre está en el mismo orden, siendo los mercaptanos el más sencillo de retirar y Dibenzotiofenos el más complicado.



3.- **Hidrodeshnitrogenación (HDN)**. Hidrogenación de los compuestos orgánicos de nitrógeno con producción de parafina y amoníaco (NH_3).

La eliminación de Nitrógeno requiere condiciones de reacción más severas que la HDS. La complejidad molecular (cinco a seis estructuras de anillos aromáticos), la cantidad, y la dificultad de nitrógeno que contiene las moléculas a ser removidas se incrementan con el aumento de intervalo de ebullición del destilado. Los compuestos de Nitrógeno pueden ser básicos o no básicos. Piridinas y compuestos de anillos heterocíclicos saturados.

4.- **Hidrodeshoxigenación (HDO)**. Eliminación de oxígeno con producción de hidrocarburos y agua.

Similar a la HDS y la HDN, los compuestos con inferior peso molecular, con compuestos oxigenados se convierten fácilmente, mientras que a más alto peso molecular, el Oxígeno puede ser más difícil de eliminar. El fenol es uno de los compuestos oxigenados más difíciles de convertir.

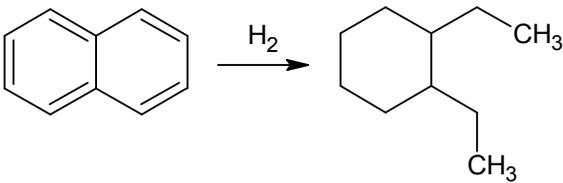
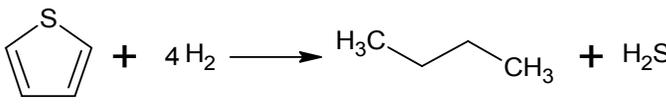
5.- **Hidrodeshmetalización (HDM)**. La eliminación de organometales y conversión a los sulfuros metálicos respectivos.

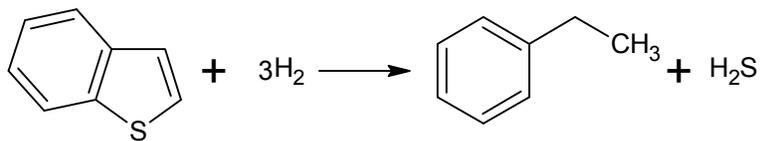
El níquel y el vanadio siendo los metales más comunes presentes en el petróleo, la hidrodeshmetalización se subdivide frecuencia en Hidrodeshniquelización (HDNI) y Hidrodeshvanadización (HDV). Una vez que se forman sulfuros metálicos, que se depositan sobre el catalizador y contribuyen a la desactivación irreversible.



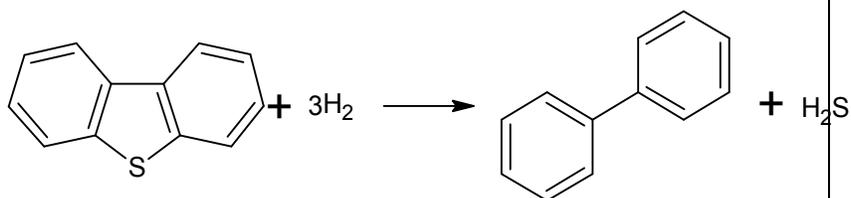
9.4. REACCIONES DE HDT

Tabla 9.1 Clasificaciones de reacciones

	Ejemplo
Hidrogenación de Olefinas	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$ <p>Saturación de Olefinas</p>
	 <p>Saturación de Aromáticos</p>
Hidrodesulfuración (HDS)	$\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$ <p>HDS de Mercaptanos</p>
	$\text{R}-\text{S}-\text{R} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$ <p>HDS de Sulfuros</p>
	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}^1 + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{R}-\text{H} + \text{R}^1-\text{H} + \text{H}_2\text{S}$ <p>HDS de Disulfuros</p>
	 <p>HDS de Tiofenos</p>

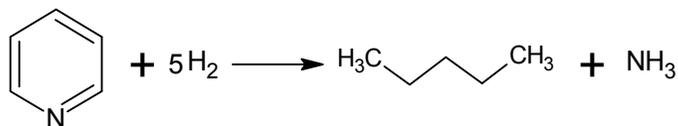


HDS de Benzotiofenos

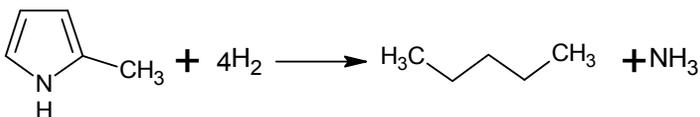


HDS de Dibenzotiofenos

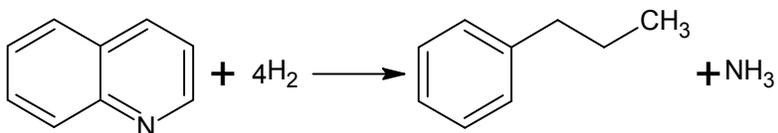
Hidrodeshnitrogenación
(HDN)



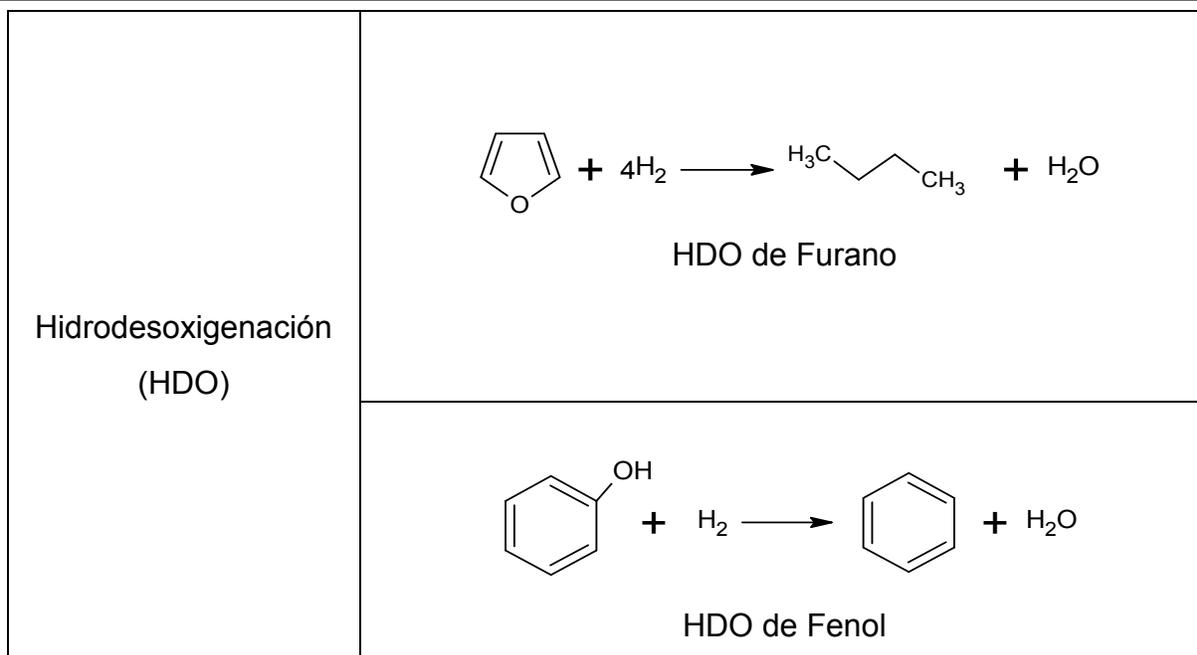
HDN de Piridina



HDN de Pírol



HDN de Quinoleina



Al ser el Tiofeno uno de los compuestos más difíciles de hidrodesulfurar se le presentan varias rutas.

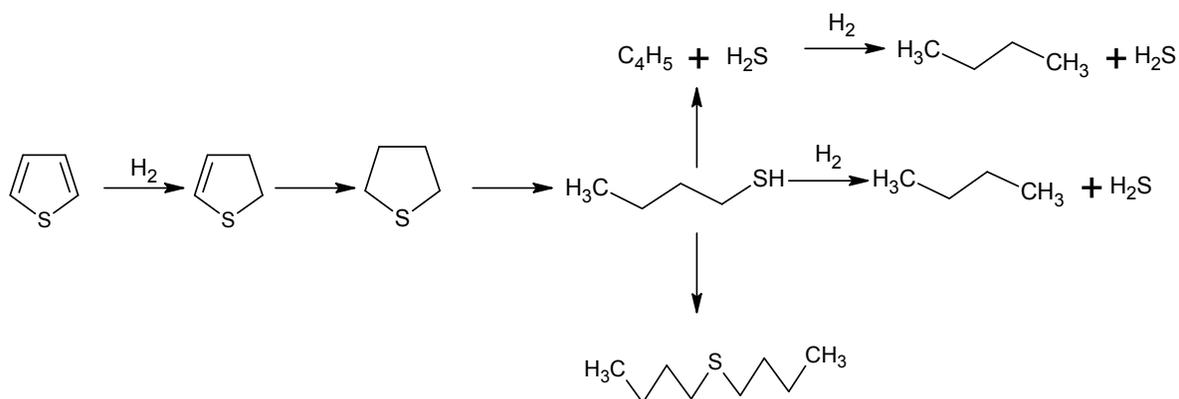


Figura 9.1 Mecanismos de reacción del Tiofeno

10. REACTORES

10.1. TIPO DE REACTORES USADOS EN EL HDT

En general, los reactores HDT operan en:

- Reactor Lecho Fijo (FBR por sus siglas en inglés)
- Reactor Lecho Móvil (MBR por sus siglas en inglés.)
- Reactor Lechos Expandidos o Ebullentes (EBR por sus siglas en inglés)
- Reactor Fase suspendida (SBR por sus siglas en inglés)

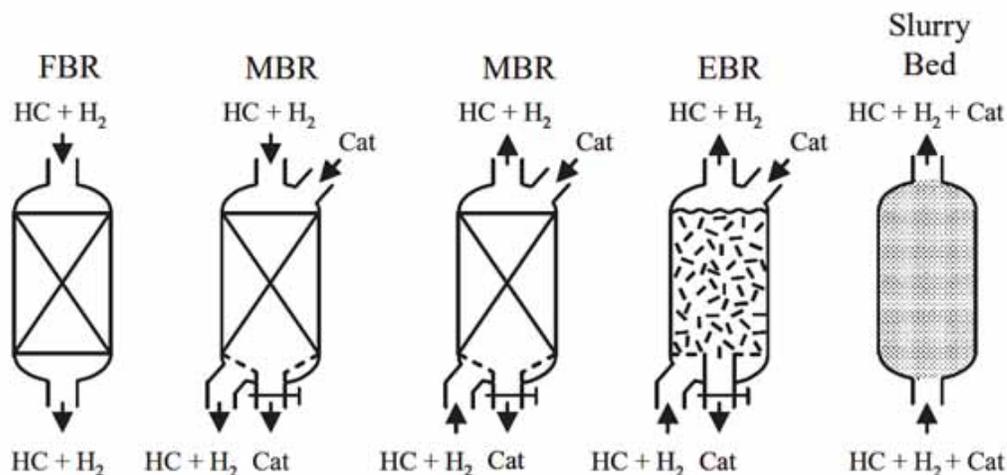


Figura 10.1. Tipo de reactores usados en la Hidrodesulfuración

Los reactores FBR se utilizaron durante mucho tiempo exclusivamente para el Hidrotratamiento de corrientes ligeras, tales como nafta y destilados medios, pero en la actualidad también se utilizan para el Hidrotratamiento de corrientes más pesadas, tales como residuo de petróleo. Sin embargo, cuando la alimentación contiene grandes cantidades de metales y otras impurezas (por ejemplo, asfaltenos), el uso de FBR tiene que ser examinado cuidadosamente de acuerdo con el ciclo de vida del catalizador.



Alternativamente, los reactores MBR y EBR han demostrado un funcionamiento confiable con alimentaciones complejas, como residuo de vacío. Para evaluar el hidrot ratamiento del petróleo que se alimenta, es crucial la vida del catalizador para retener su actividad y selectividad durante algún tiempo. Dependiendo de la alimentación, la vida del catalizador puede variar del orden de meses o años. Es entonces evidente que la escala de tiempo de desactivación influye en la elección del reactor (Moulijn et al., 2001).

Los Reactores de Lecho Fijo (FBR) son los sistemas de reactores más utilizados en las operaciones de hidrot ratamiento comerciales. Son fáciles y simples de operar. Sin embargo, la simplicidad de la operación limita su uso a la HDS de alimentaciones ligeras.

En el caso de la hidrodesulfuración de nafta, la reacción se lleva a cabo en dos fases (gas - sólido) y se usan Reactores de Lecho Fijo, ya que en las condiciones de reacción de la nafta está completamente vaporizada. Por el contrario, para las alimentaciones más pesadas se encuentran comúnmente tres fases: hidrógeno, un líquido-gas de la mezcla de la alimentación parcialmente vaporizada y el catalizador sólido, lo que hace que sea un reactor llamado Reactor de Lecho Percolador (TBR- Trickle-Bed Reactor)

10.2. VARIABLES DE PROCESO EN LOS REACTORES

Hay cuatro variables de proceso principales que tienen un gran impacto en la conversión de la reacción y la selectividad, así como sobre la actividad y estabilidad del catalizador:

- La presión total y la presión parcial de hidrógeno,
- La temperatura de reacción,
- La relación de H_2 /Hidrocarburo y la tasa de reciclo de gas,
- La velocidad espacial y la tasa de alimentación de nueva aportación



Tabla 10.1. Condiciones típicas de operación en un reactor

Tipo de alimentación	Temperatura (°C)	Presión (psig)	LHSV	Consumo de H ₂ (scf/bbl)
Nafta	280 - 425	200 - 800	1.5 - 5.0	100-700

Cuando un tratamiento con hidrógeno se hace funcionar a altas presiones parciales de hidrógeno, se obtienen los siguientes efectos principales

- Ciclo de vida del catalizador más larga.
- Capacidad para el procesamiento de alimentaciones pesadas.
- Capacidad de mayor rendimiento.
- Capacidad de mayor conversión.
- Mejor calidad del destilado.

A presiones parciales de H₂ más altas, la eliminación de impurezas es más sencilla; Sin embargo, los reactores se convierten en el consumo más alto de hidrógeno, que pueden convertirse en un factor de costo significativo para la refinería.

Todas las reacciones que se llevan a cabo influyen en la cantidad de H₂ y en la calidad de las materias primas ya que, en el caso de los aromáticos, a una mayor concentración de estos, se va a necesitar una mayor cantidad de hidrogeno para lograr hacer reaccionar los anillos.

La temperatura de reacción generalmente determina los tipos de compuesto que se pueden eliminar de la alimentación de petróleo y también establece la vida útil del catalizador. El aumento de la temperatura, aumenta la rapidez de reacción por lo tanto la eliminación de impurezas. Aunque el aumento de temperatura



también tiene un límite llamado craqueo térmico, en este punto en vez de favorecer la reacción puede contribuir a la desactivación del catalizador o su menor actividad frente a una temperatura más baja.

La mayoría de las reacciones que se llevan a cabo en el hidrot ratamiento son de naturaleza exotérmica es por ello que se debe mantener controlada la temperatura.

La relación H₂/oil es sumamente importante ya que dicta la cantidad de H₂ que se recicla y se utiliza para compensar el consumo de H₂ y como ya vimos el exceso de H₂ favorece las reacciones.

$$H_2/HC = \frac{\text{hidrogeno total al reactor, scf/dia}}{\text{alimentacion total al reactor, bbl/dia}} [=] \frac{\text{scf}}{\text{bbl}}$$

La Velocidad Espacial es una variable de proceso que se usa normalmente para relacionar la cantidad de catalizador cargado dentro de un reactor para cierta cantidad de alimentación. Normalmente se expresa sobre una base en volumen (LHSV: Liquid Hourly Space Velocity) o base en peso (WHSV: Weight Hourly Space Velocity)

$$LHSV = \frac{\text{flujo de alimentacion volumetrica total al reactor}}{\text{volumen total del catalizador}} [=] h^{-1}$$

$$WHSV = \frac{\text{flujo de alimentacion masica total al reactor}}{\text{peso total del catalizador}} [=] h^{-1}$$

LHSV y WHSV se relacionan de la siguiente forma

$$WHSV = \frac{\rho_{oil}}{\rho_{cat}} LHSV$$



ρ_{oil} y ρ_{cat} son las densidades de la alimentación de hidrocarburos y el catalizador, respectivamente. Cuando se utiliza LHSV como un parámetro de proceso, ρ_{cat} no es importante. Sin embargo, en el caso de WHSV, ρ_{cat} se vuelve relevante ya que puede variar dependiendo de cómo el catalizador se cargó en el reactor.

En ciertos casos, la velocidad espacial (GHSV) también se utiliza.

$$GHSV = \frac{\text{velocidad de flujo volumetrico de gas total al reactor}}{\text{volumen total de catalizador}} [=] \text{h}^{-1}$$

La velocidad espacial es inversamente proporcional al tiempo de residencia. Por lo tanto, un aumento en la velocidad espacial indica una disminución en el tiempo de residencia y por lo tanto una disminución en la severidad de la reacción.

Una disminución en LHSV resulta en la disminución de contenido de azufre en el producto. Operando a una velocidad de alimentación más alta para una cantidad dada de catalizador requiere una mayor temperatura del reactor para mantener la misma eliminación de impurezas, resultando en un aumento de la velocidad de desactivación, reduciendo así la vida del catalizador.

Otras consideraciones del proceso

La operación de los reactores de hidrotratamiento se considera que es muy cercana a la adiabática porque las pérdidas de calor del reactor son generalmente insignificantes en comparación con el calor generado por las reacciones.



11. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

11.1. INTRODUCCIÓN AL PROCESO

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación catalítica que utiliza un catalizador selectivo en combinación con una corriente de gas rica en hidrogeno, para descomponer los compuestos de azufre, así como para saturar las olefinas presentes en las gasolinas. Los metales se eliminan por fijación de los mismos sobre la superficie del catalizador. También se elimina agua obteniéndose productos secos y libres de impurezas. Para llevar a cabo lo anterior, la carga se mezcla con una corriente rica en hidrogeno proveniente de la planta reformadora, vaporizándose en el tren de precalentamiento y en calentador a fuego directo antes de entrar al reactor.

La hidrogenación se lleva a cabo a través de un lecho fijo de catalizador cuyos principios activos son Co-Mo (Cobalto y Molibdeno).

La separación de fases se efectúa en el separador del reactor, del cual el gas rico en hidrogeno se recircula hacia la carga líquida y el excedente se envía como gas amargo a la planta de tratamiento con DEA. El líquido se envía a la sección de estabilización y fraccionamiento. De esta sección se obtendrán como productos las siguientes corrientes:

- a) H₂S (Gas Amargo)
- b) LPG
- c) Pentanos-Hexanos
- d) Nafta desulfurada
- e) Rendimiento Nafta Desulfurada

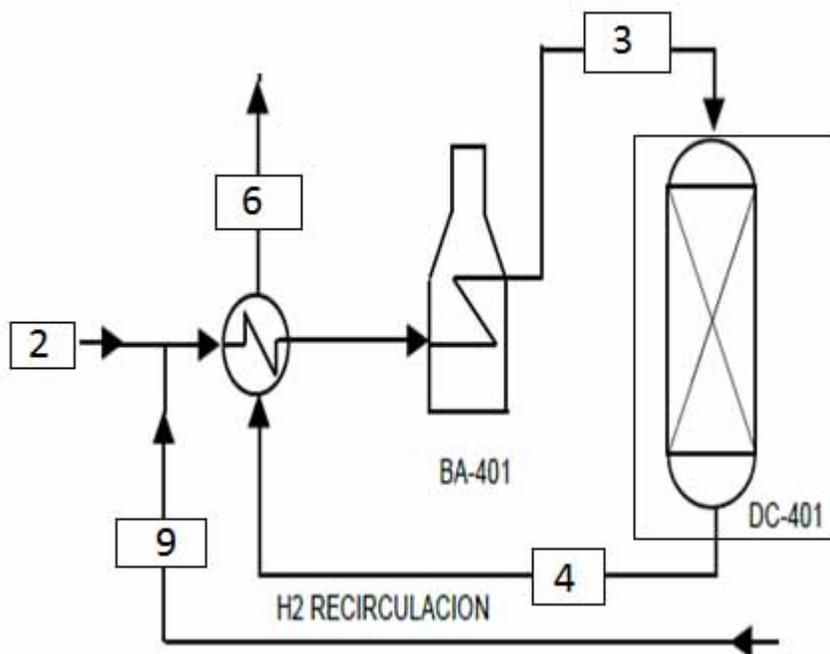


Figura11.1 Diagrama general de la sección de Reacción de la planta U-400

11.2. SECCIÓN DE REACCIÓN

La alimentación de gasolina ligera proviene de la planta combinada, se recibe en un tanque acumulador FA-401. Este recipiente opera a una temperatura de 37.8°C que es la temperatura a la que recibe la carga y a una presión de 2.8 kg/cm² man. De este tanque la carga es enviada por medio de las bombas de alimentación GA-401/R a una presión de 36.5 kg/cm² man a precalentarse en 2 trenes de cambiadores de calor en paralelo en la corriente 2, para su previa inyección de hidrogeno proveniente del compresor de recirculación de hidrogeno GB-401 (corriente 9).

Los flujos ya mezclados con el hidrogeno pasan por el lado de las carcizas del primer tren de precalentadores EA-402 A/D, los cuales utilizan el efluente del reactor para precalentar la carga de 42°C a 285°C.

La carga a estas temperaturas se encuentra totalmente vaporizada, pasa al calentador a fuego directo BA-401 con el objeto de suministrarle el calor requerido



para alcanzar la temperatura necesaria en el reactor que es aproximadamente de 351.7°C.

La mezcla de gasolina e hidrogeno que sale del calentador de caga BA-401 a una temperatura aproximada de 351°C y una presión de 27.72 [bar_g], entra al reactor DC-401 en donde se llevan a cabo todas las reacciones químicas.

El reactor tiene 18100 kg de catalizador (RN-650) soportado sobre un lecho de esferas de alúmina dispuestas de la siguiente manera:

- Anillos abatidores de caída de presión
- Catalizador RN-650
- Alumina inerte

El ΔT del reactor es función del tipo de carga y de la concentración de contaminantes que contenga. Por lo tanto es recomendable alimentar la carga al reactor a la mínima temperatura la cual el catalizador este activado para llevar las reacciones de Hidrotratamiento. Sólo será necesario aumentar la temperatura si los productos no alcanzan la especificación o si el catalizador presenta menos actividad por envejecimiento o por carbonización.

Operando el reactor a la mínima temperatura permisible se logrará una vida mayor del catalizador.

Algunos compuestos de azufre se descomponen a temperaturas tan bajas como 260°C; el grado y la rapidez de la desulfuración se incrementa marcadamente con el aumento de la temperatura a 351°C, la rapidez de reacción se ve sumamente favorecida, manteniéndose este incremento hasta la temperatura de 371°C. Arriba de 371°C solo existe un ligero incremento en la rapidez de reacción debido a la temperatura. La saturación de olefinas sigue un comportamiento similar a la de desulfuración, con la diferencia de que el incremento en la velocidad de reacción se logra a temperaturas mayores.

Todas las reacciones de Hidrotratamiento dependen del hidrogeno presente siendo más efectivas cuando la presión parcial del hidrogeno es mayor.



El H₂ requerido para la Hidrodesulfuración, es producido por la planta reformadora de naftas. La fase gaseosa del separador (hidrogeno) se recircula nuevamente hacia la carga con el compresor GB-401.

11.3. DATOS

Tabla 11.1. Características de la carga

Propiedad	Nafta Ligera
Azufre	889 ppm Max.
Gravedad especifica	0.732
H2 Reposición (pureza)	80.5 % vol

Tabla 11.2. Condiciones de operación

Propiedad	Cantidad
Presión de reacción	28.3 kg/cm ²
Temperatura de reacción	351.7 °C
Espacio velocidad	6.0 Hr ⁻¹
Relación H2 / HC	11.33 Sm ³ /bl (baseH2=100)
Flujo de H2 de reposición	2,381 Sm ³ /hr

Tabla 11.4. Propiedades de la Nafta Alimentada

PRUEBAS ANALITICAS	MÉTODO	NAFTA PRIMARIA
Visc.S.S.U. a 37.8°C	D-445	28
Azufre Total, % P	D-4294	0.09
Aromáticos, % V	D-1319	12.8
Naftenos, %V	D-1319	-
Níquel, ppm	AA	
Vanadio, ppm	AA	



Tabla 11.3. Características de la Nafta Alimentada

PRUEBAS ANALITICAS	METODO	NAFTA PRIMARIA
Peso Esp. a 20/4°C	D-1298	0.7269
Gravedad API a 60°F	D-287	61.94
DESTILACION		
0 % ó TIE °C	ASTM D86	41
5 % °C	ASTM D86	74
10 % °C	ASTM D86	82
15		90
20 % °C	ASTM D86	98
25		104
30 % °C	ASTM D86	110
35		116
40 % °C	ASTM D86	120
45		126
50 % °C	ASTM D86	130
55		136
60 % °C	ASTM D86	139
65		145
70 % °C	ASTM D86	151
75		155
80 % °C	ASTM D86	160
85		166
90 % °C	ASTM D86	173
95 % °C	ASTM D86	182
98 % ó TFE °C	ASTM D86	186



12. SIMULACION DE LA SECCION DE REACCION DE LA PLANTA HIDRODESULFURADORA DE NAFTAS

12.1. CREACION DE LA CORRIENTE DE ALIMENTACION DE LA PLANTA

Para comenzar la simulación, lo primero que se hizo fue crear una corriente de alimentación que fuera compatible y que cumpliera con las características y condiciones de las corrientes que usa el equipo HCR, en este caso se creó una corriente llamada “Nafta” con las especificaciones teóricas de alimentación. Se especificaron la cantidad de Azufre y las condiciones termodinámicas de dicha corriente.

Se seleccionó el paquete termodinámico específico de la HCR ya que contiene las propiedades y los compuestos específicos con los que trabaja la HCR.

Se obtuvieron las composiciones de la alimentación de acuerdo a las características de la HCR en Fracción Mol

La simulación se hizo en el simulador (ASPEN HYSYS V8.4) de la compañía (ASPENTECH)



Imagen 12.1.





La forma de simular fue la siguiente:



Imagen 12.2

Al momento de ejecutar el programa se creó una nueva hoja para poder comenzar la simulación.

Esto nos llevó a una pantalla la cual se encuentra la opción de comenzar en el ambiente de propiedades y en esta pantalla se especificó la Lista de Componentes (Component List) necesaria para poder simular el HCR.

Debido a que es una lista muy específica, fue necesario que se importara desde la base de datos del simulador.

Nombre	Fecha de modifica...	Tipo	Tamaño
CatRefIsom.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	886 KB
HCR.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	1,576 KB
HCR_extended.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	1,833 KB
petroleumComp1.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	152 KB
petroleumComp1_AspenProp.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	129 KB
petroleumComp1_extended.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	167 KB
petroleumComp1_extended_AspenProp....	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	145 KB
RefSYS FCC Components Fahrenheit.cml	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	259 KB
RefSYS Hydrocracker Components Fahre...	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	252 KB
RefSYS Reformer Components Fahrenhei...	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	251 KB
RefSYS Typical Components Fahrenheit.c...	09/05/2013 04:39 a...	Archivo CML	251 KB
UpstreamComps.cml	09/05/2013 04:32 a...	Archivo CML	58 KB

Imagen 12.3.

Una vez importado la lista de componentes se seleccionó automáticamente el Paquete Termodinámico llamado “HCRSK” el cual le dió las propiedades fisicoquímicas a los componentes



List Name	Source	Associated Fluid Packages	Status
Component List - 1	Aspen Properties Databanks	HCRSRK	Complete

Imagen 12.4.

Para especificar la alimentación se creó un Ensayo de Petróleo (Petroleum Assay) de acuerdo a las condiciones de entrada y a las propiedades de la alimentación, seleccionando una entrada manual.



Imagen 12.5.

Posteriormente se procedió a nombrar y especificar el ensayo de petróleo al cual llamamos (NAFTA) y fue especificado su tipo de destilación en D86 de acuerdo con los datos mencionados en el capítulo anterior (Tabla 11.13) con el Paquete Termodinámico previamente establecido (HCRSRK).

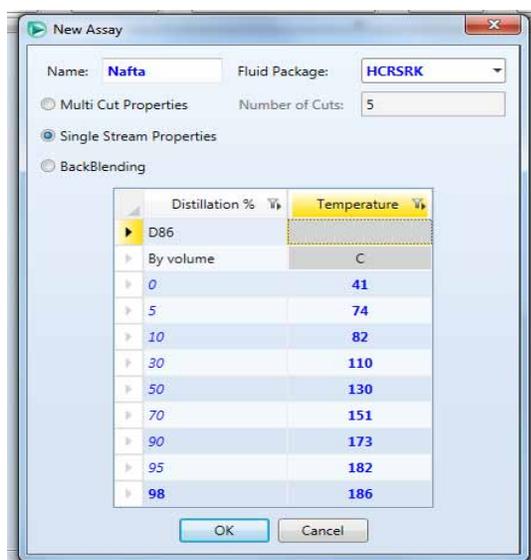


Imagen 12.8.



Así mismo se seleccionó las características de la alimentación, la cantidad de azufre que es de 889 ppm (0.09% en peso) y el porcentaje volumétrico de Aromáticos, que es de 12.8% (tabla 11.4) después de esto se procede a caracterizar el ensayo.

The screenshot displays a software interface with a table of distillation data and a list of assay characteristics. The table has columns for 'Whole Crude' and 'Cut 1' through 'Cut 9'. The 'Initial Temperature (C)' row shows values from IBP to 186.0000. The 'Final Temperature (C)' row shows values from 74.0000 to FBP. The 'CutYieldByVol (%)' row shows values from 100.00 to 2.00. The 'SulfurByWt (%)' row has a value of 0.089. The 'AromByVol (%)' row has a value of 12.800. A yellow bar at the bottom of the table is labeled 'Assay UnCharacterized' and has a dropdown menu set to 'Characterize Assay'. A messages window at the bottom shows 'Required Info : Nafta -- Assay UnCharacterized'.

	Whole Crude	Cut 1	Cut 2	Cut 3	Cut 4	Cut 5	Cut 6	Cut 7	Cut 8	Cut 9	
Initial Temperature (C)	IBP	IBP	74.0000	82.0000	110.0000	130.0000	151.0000	173.0000	182.0000	186.0000	Click to Add Cut
Final Temperature (C)	FBP	74.0000	82.0000	110.0000	130.0000	151.0000	173.0000	182.0000	186.0000	FBP	
CutYieldByVol (%)	100.00	5.00	5.00	20.00	20.00	20.00	20.00	5.00	3.00	2.00	
StdLiquidDensity (kg/m...)											
SulfurByWt (%)	0.089										
KinematicViscosity (cSt)...											
ParaffinsByVol (%)											
NaphthenesByVol (%)											
OlefinsByVol (%)											
AromByVol (%)	12.800										
PourPoint (C)											
FreezePoint (C)											
CloudPoint (C)											
SmokePt (m)											
NitrogenByWt (%)											
VanadiumByWt (%)											
ConradsonCarbonByWt...											
RONClear											
MONClear											

Imagen 12.9.

Una vez caracterizado el Ensayo la línea amarilla se convierte en verde haciendo referencia a que esta lista la caracterización de este Ensayo.



Nos dirigimos al área de simulación

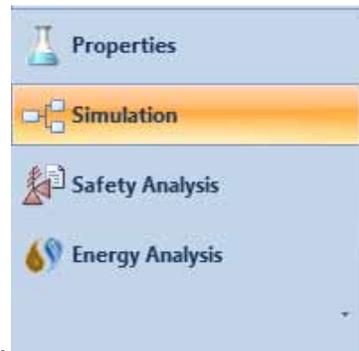


Imagen 12.10.

Aparece una paleta en la que se encuentran todos los equipos y están separados por pestañas para su mayor comodidad y fácil ubicación.

Se seleccionó una corriente de materia (Material Stream)

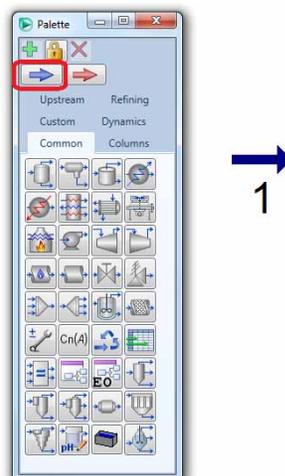


Imagen 12.11.

Dando doble clic sobre la corriente se procedió a especificarla introduciendo todos los datos de la corriente de entrada como son Temperatura Presión y Flujo Volumétrico y para seleccionar su composición se ligó con el ensayo previamente creado llamado NAFTA.



Worksheet	Stream Name	1	Vapour Phase
Conditions	Vapour / Phase Fraction	1.0000	1.0000
Properties	Temperature [C]	351.7	351.7
Composition	Pressure [bar_g]	27.72	27.72
Oil & Gas Feed	Molar Flow [kgmole/h]	1002	1002
Petroleum Assay	Mass Flow [kg/h]	1.170e+005	1.170e+005
K Value	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	165.6	165.6
User Variables	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	-1.044e+004	-1.044e+004
Notes	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	-364.3	-364.3
Cost Parameters	Heat Flow [kJ/h]	-1.046e+007	-1.046e+007
Normalized Yields	Liq Vol Flow @Std Cond [m3/h]	135.2	135.2
	Fluid Package	HCRSRK	
	Utility Type		

Imagen 12.12.

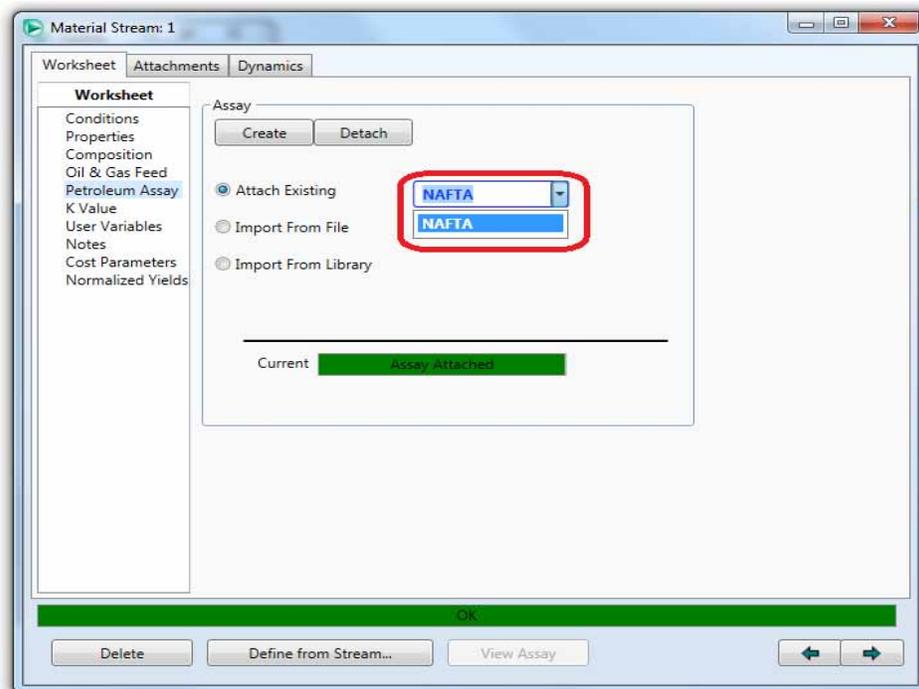


Imagen 12.13.

Se seleccionó la pestaña de composición una vez definida nuestra corriente y ahí se obtuvieron los componentes.



	Mole Fractions	Vapour Phase
N2	0.0000	0.0000
H2S	0.0000	0.0000
H2	0.0000	0.0000
NH3	0.0000	0.0000
C1	0.0000	0.0000
C2	0.0000	0.0000
C3	0.0000	0.0000
NC4	0.0090	0.0090
C4	0.0030	0.0030
NC5	0.0131	0.0131
C5	0.0195	0.0195
IC5-2	0.0000	0.0000
C6P	0.0267	0.0267
C6N	0.0236	0.0236
C6A	0.0462	0.0462
C7P	0.0196	0.0196
C7N	0.0349	0.0349
C7A	0.0706	0.0706
LTH	0.0249	0.0249
LBNIT	0.0147	0.0147
C8P	0.0379	0.0379
C8N	0.0285	0.0285
C9P	0.0139	0.0139
LNNIT	0.0445	0.0445
C8A	0.0616	0.0616
C9N	0.0436	0.0436
LS8	0.0611	0.0611
C9A	0.0012	0.0012
C10P	0.0228	0.0228
C10N	0.0259	0.0259
C10A	0.0000	0.0000
LTHA	0.0000	0.0000
MBNITN	0.0000	0.0000
MBNITA	0.0000	0.0000
MTHN	0.0000	0.0000
C14P	0.0000	0.0000
MTHA	0.0000	0.0000
MN1LO	0.0000	0.0000
MA1LO	0.0000	0.0000
MS12	0.0000	0.0000
MNNITA	0.0000	0.0000
MN2LO	0.0000	0.0000
MN2LO	0.0000	0.0000

Total: 1.00000

Buttons: Edit..., View Properties..., Basis...

Imagen 12.14.

Se hizo una tabla en Excel para acomodar los componentes y su fracción mol. Ya que el modelo de Reactor de HCR con base en reacciones es muy riguroso, hay 97 componentes con los que trabaja y alrededor de 177 vías de



reacción. Los componentes y las reacciones son consideradas típicas. Pero para el caso de nuestra alimentación al ser únicamente nafta, se trabajó solamente sobre los siguientes componentes de acuerdo a la Nomenclatura usada en Aspen Hysys. (Consultar apéndice de Nomenclatura de Aspen Hysys)

Tabla 12.1 Composición de la corriente de alimentación

SUSTANCIA	FRACCION MOL
C6P	7.817E-02
C6N	2.980E-02
C6A	5.834E-02
C7P	7.451E-02
C7N	4.407E-02
C7A	8.916E-02
LTH	1.212E-03
LBNIT	0.000E+00
C8P	5.405E-02
C8N	3.599E-02
C9P	1.364E-01
LNNIT	0.000E+00
C8A	9.497E-02
C9N	5.506E-02
LS8	2.001E-03
C9A	1.528E-03
C10P	6.213E-02
C10N	7.072E-02
C10A	1.119E-01
TOTAL	1.000



12.2. SIMULACION DE LA SECCION DE REACCION

La unidad HCR se encuentra en la paleta de equipos en la sección de refinación (Refining) se seleccionó un equipo llamado Hydrocraker,

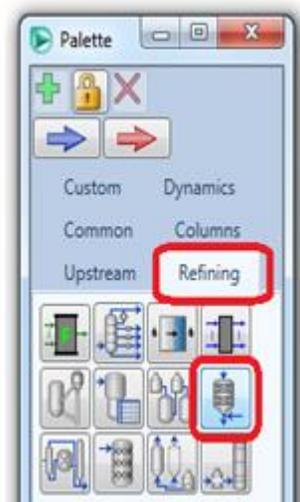
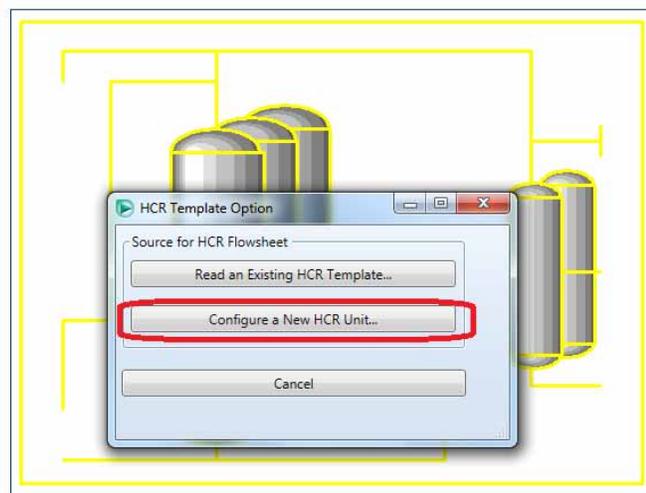


Imagen 12.15.

Se selecciona la Unidad HCR debido a que en ella se encuentran los reactores y los equipos para poder simular la sección de reacción de una Hidrodesulfuradora



HCR-101

Imagen 12.16.



- En el paso 1 de 3:

Se seleccionaron el Número de Capas, Número de Reactores, Numero de lechos por reactor y si incluye o no el Lavado de Aminas también tiene la opción de seleccionar si se incluyen los Separadores o no.

De acuerdo a nuestros datos y en base a investigaciones se seleccionaron:

Una etapa, 2 Reactores y 1 lecho por cada reactor. Así como se incluyó el lavado de Aminas y se omitió el Separador.

Se incluyó el lavado de amina para evitar la contaminación de nuestro producto y se omitieron los separadores ya que el tema de estudio es únicamente la Sección de Reacción.

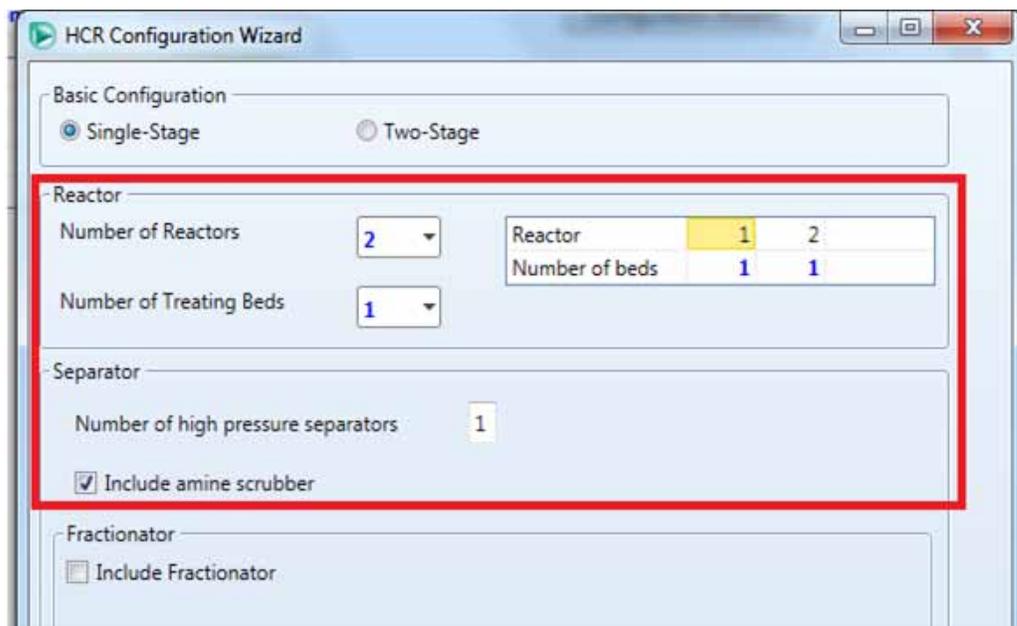


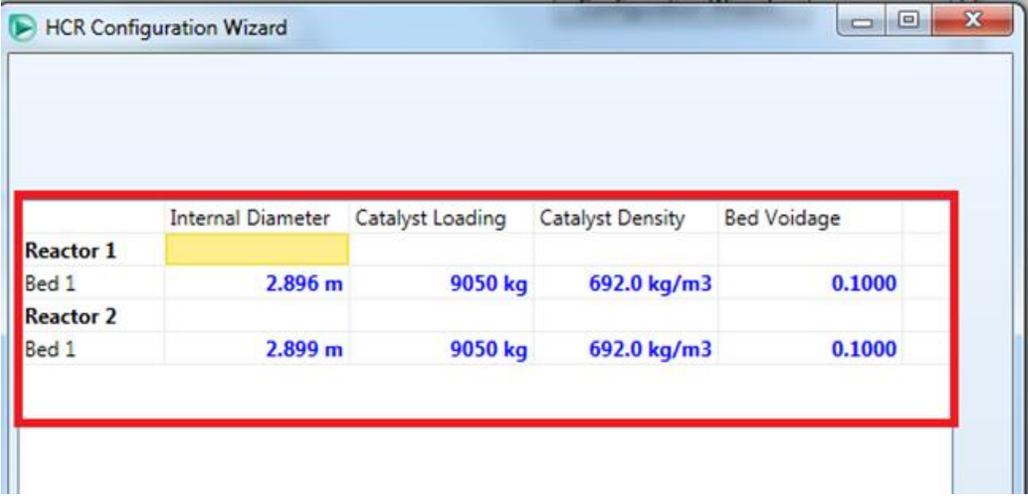
Imagen12.17



- En el paso 2 de 3:

Se seleccionó el “Diámetro Interno”, “Carga de Catalizador”, “Densidad del Catalizador” así como la “Porosidad de la cama” para cada reactor.

El total del catalizador de entrada lo dividimos entre los 2 reactores y se uso la misma densidad, Porosidad y el mismo Diámetro en ambos reactores.



	Internal Diameter	Catalyst Loading	Catalyst Density	Bed Voidage
Reactor 1				
Bed 1	2.896 m	9050 kg	692.0 kg/m ³	0.1000
Reactor 2				
Bed 1	2.899 m	9050 kg	692.0 kg/m ³	0.1000

Imagen12.18.

- En el paso 3 de 3:

Se seleccionó la opción 1 para que nos lleve al “Ambiente de Calibración” para generar un nuevo set de factores de calibración.

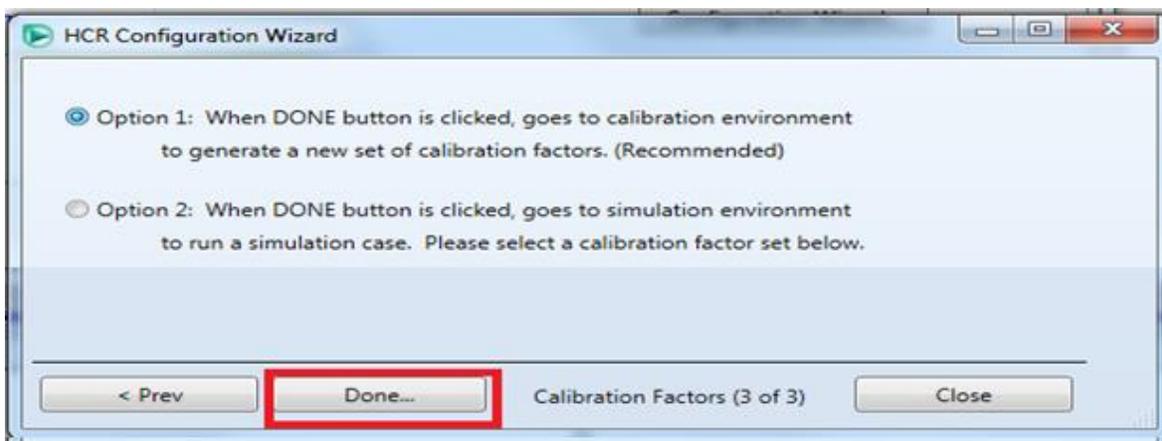


Imagen 12.19.



Una vez en la sección de reacción de la planta donde se especificaron las Alimentaciones y las Opciones de esta sección.

Se comenzó por la sección de alimentación en esta pestaña se generó una nueva corriente llamada nafta y en la cual se especificaron las propiedades Cinéticas del Aglomerado (Kinetic Lump). Es aquí donde se introdujeron las composiciones que previamente calculamos con la corriente que creamos en un principio.

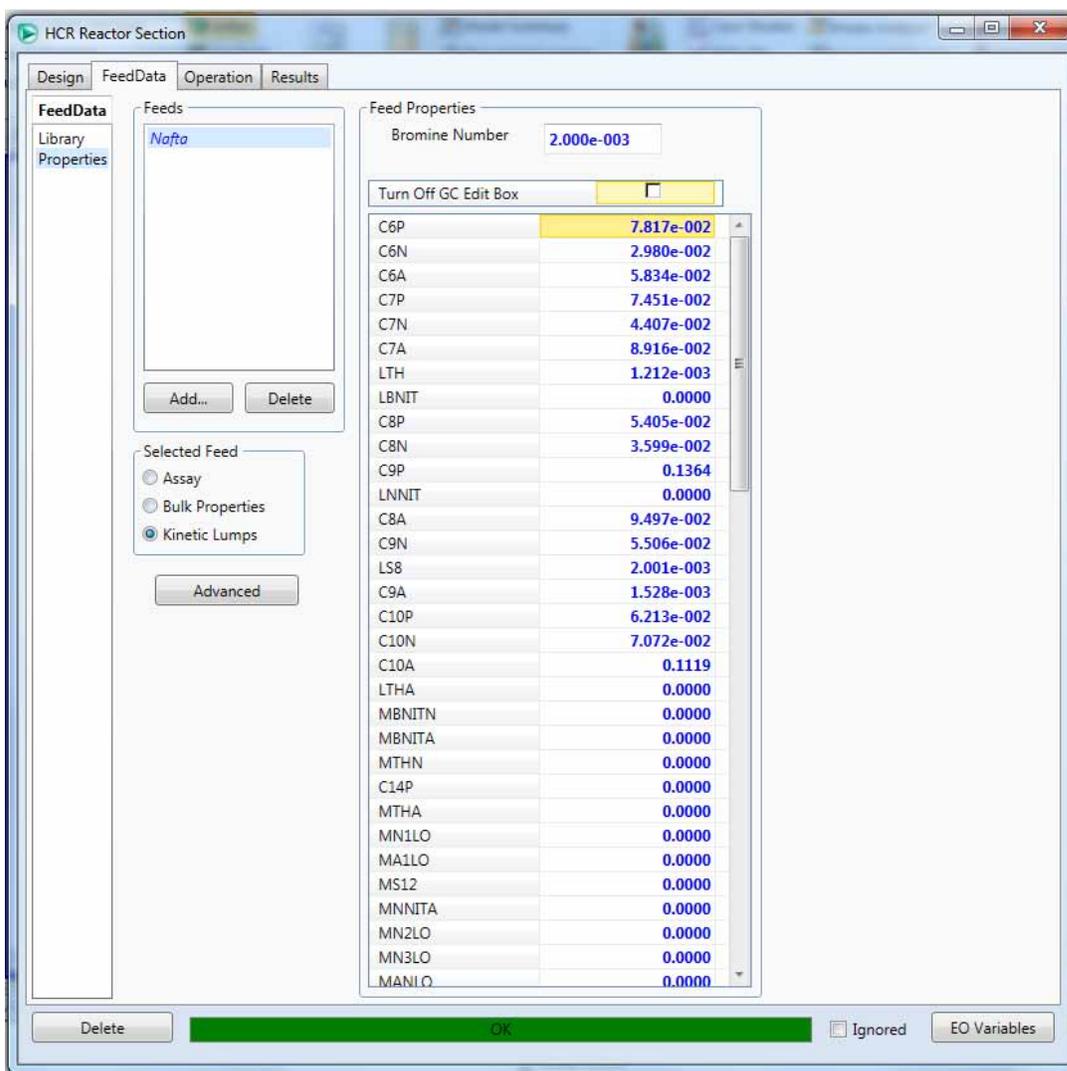


Imagen12.20



En la pestaña de Operación se especificaron las características de:

- Las Condiciones de Alimentación (Nafta), Las Especificaciones, El Gas de Reciclo, Desactivación del catalizador.
- En las condiciones de operación especificamos son el Flujo Volumétrico, La Temperatura, La Presión y la localización de la alimentación hacia el Reactor
- En las alimentaciones totales introducimos Alimentaciones Totales de Pre calentamiento, presiones totales de Alimentación así como la relación Gas/Hidrocarburo.

The screenshot shows the 'HCR Reactor Section' software interface. The 'Operation' tab is active, displaying the following data:

Feed	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [kg/h]	Temperature [C]	Pressure [bar_g]	Location
Nafta	165.61205	1.30971e+05	351.7	27.72	Reactor 1

	Reactor 1	Reactor 2	Total
Fresh Feed Volume [m3/h]	165.6	0.0	165.6
Fresh Feed Mass [kg/h]	1.30971e+05	0.0	1.310e+05
Total Feed Volume [m3/h]	165.6	0.0	165.6
Total Feed Mass [kg/h]	1.30971e+05	0.0	1.310e+05
Total Feed Preheat Duty [kJ/h]	0.0000	0.0000	0.0000
Total Feed Pressure [bar_g]	27.72	53.71	
Total Feed Temperature [C]	351.7	127.0	
Gas to Oil Ratio [STD_m3/m3]	1600		
Quench Flow to Bed 1 [STD_m3/h]	2.650e+005	1756	
Quench Mixer Duty [kJ/h]	-9.525e+007	0.0000	
LHSV	11.40	11.40	

Imagen12.21.



En las especificaciones se introdujeron las temperaturas de entrada al reactor a cada una de sus camas(330°C).

The screenshot shows the 'HCR Reactor Section' software interface. The 'Operation' tab is active, and the 'Temperature' section is expanded. A table displays the inlet and outlet temperatures for Reactor 1 and Reactor 2. The inlet temperature for both reactors is set to 330.0°C. The outlet temperatures are 330.8°C for Reactor 1 and 330.3°C for Reactor 2. The WABT and WART values are also shown. Below the temperature table, the 'Properties/Conversion' section shows the nitrogen concentration in the liquid product and the conversion percentage.

	Reactor 1	Reactor 2
Bed 1		
Inlet Temperature [C]	330.0	330.0
Outlet Temperature [C]	330.8	330.3
WABT [C]	330.5	330.2
WART [C]	330.5	330.2
Delta T - Rise		

Properties/Conversion	
Nitrogen in R1 Liquid Product [ppmw]	4.125e-006
Conversion, wt% [%]	83.40

Imagen12.22



En la sección de Gas de Reciclo se especificaron las corrientes del gas que va a ser recirculado a la planta mediante un compresor y se introduce la Temperatura, Presión, la Fracción de la Purga de Hidrogeno, así como las propiedades de salida del compresor (Presión y Temperatura)

Se especificaron los datos salida del Reactor como son Temperatura y Presión así como la fracción del lavado de H₂S.

The screenshot displays the 'HCR Reactor Section' software interface. The 'Results' tab is active, showing simulation data for three main components: HPS and Recycle Gas Compressor, Product Heater, and Hydrogen Makeup Stream.

HPS and Recycle Gas Compressor

Loop 1	
Temperature [C]	101.6
Pressure [bar_g]	35.78
Hydrogen Purge	
Purge Fraction	1.0000
Purge Flow [STD_m3/h]	271784.90
Compressor	
Outlet P [bar_g]	35.78
Outlet T [C]	101.6
Stage 1	
Delta P to Reactor Inlet [bar]	1.000

Product Heater

Product Temperature [C]	351.7
Heater Duty [kJ/h]	8.702e+007
Product Pressure [bar_g]	35.78
Delta P [bar]	0.0000

H2S Removal

H2S in Rec H2 [%]	-0.00
Fraction H2S To Scrubber	1.0000

Hydrogen Makeup Stream

	HPS Loop 1	
	Makeup 1	Makeup 2
Mole Flow Rate [STD_m3/h]	2.667e+005	0.0000
Temperature [C]	126.0	126.0
Pressure [bar_g]	69.59	69.59
Composition, Mole Fraction		
N2	0.0000	0.0000
H2S	0.0000	0.0000
H2	0.9650	0.9900
NH3	0.0000	0.0000
C1	0.0138	0.0100
C2	0.0107	0.0000
C3	0.0069	0.0000
C4	0.0030	0.0000
C5	0.0006	0.0000

Imagen12.23

Las composiciones de las corrientes de hidrógeno como son su Temperatura Presión y Composición fueron especificadas.



En la sección de Desactivación del Catalizador se especificó la Temperatura de desactivación del catalizador y los días que van a permanecer antes de desactivarse.

The screenshot shows a software window titled "HCR Reactor Section" with a "Results" tab selected. The left sidebar lists various sections, with "Catalyst Deactivation" highlighted. The main area displays a table of results for catalyst deactivation parameters.

Parameter	Value
WABT at SOC [C]	317.7
WABT at Now [C]	330.4
WABT at EOC [C]	600.0
Day on Stream [days]	400.0
Remaining Days [days]	1.015e+005
Current Deactivation Rate [C/(bbl/lb)]	4.699e-003
Deactivation Rate at EOC [C/(bbl/lb)]	2.125e-002

At the bottom of the window, there are buttons for "Delete", "OK", "Ignored", and "EO Variables".

Imagen12.24



13. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

13.1. Resultados del simulador

De acuerdo a los datos arrojados el simulador se obtuvo un gran decremento en la cantidad de azufre al pasar del 0.09 %, nuestro resultado termina con 0.5026 ppm

	Naphtha C6-430F	Distillate 430-700F	Gas Oil 700-1000F	Resid 1000F+
API Gravity	46.46	44.45	28.53	27.13
Specific Gravity	0.7951	0.8042	0.8842	0.8920
Sulfur [ppmw]	0.5026	112.0	47.01	7952
Total Nitrogen [ppmw]	4.106e-012	1.663	2.691	826.3
Basic Nitrogen [ppmw]	7.331e-014	1.576	2.565	826.3
Paraffins [%]	40.32	79.07	22.90	3.22
Naphthenes [%]	21.47	2.16	13.00	32.51
Aromatics [%]	38.21	18.76	64.10	64.26
RON	75.51	7.208	0.0000	0.0000
MON	67.04	6.200	0.0000	0.0000
Smoke Point [mm]	24.93	18.99	17.42	16.24
Freeze Point [C]	-86.70	53.88	57.40	342.6
Flash Point [C]	-2.272	120.5	148.2	171.7
Cetane Index	2.313	70.82	45.15	4.196
Pour Point [C]	-51.46	-22.10	1.739	45.06
Watson K	11.30	12.65	12.05	12.99
Viscosity @100F [cP]	0.5790	31.12	16.08	2714

Imagen 13.1

De acuerdo a la imagen 13.1 en la cual se muestra la cantidad de azufre a la salida del reactor. El objetivo de reducir la cantidad de azufre mediante la Hidrodesulfuración se cumplió



HCR Reactor Section

Design | FeedData | Operation | Results

Results

- Feed Blend
- Product Yields
- Product Properties
- Reactor
- Hydrogen System
- Hydrogen Balance
- Extended Yields

Yields

	Volume Flow [m3/h]	Mass Flow [kg/h]	Volume % [%]	Weight % [%]
NH3	<empty>	0.0000	<empty>	0.0000
H2S	<empty>	120.3551	<empty>	0.0919
C1+C2	<empty>	139.4977	<empty>	0.1065
C3	0.4966	253.2679	0.2999	0.1934
C4	0.4638	267.0222	0.2801	0.2039
C5	2.8253	1749.0896	1.7059	1.3355
Naphtha C6-430F	133.2477	106618.0400	80.4577	81.4062
Distillate 430-700F	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000
Gas Oil 700-1000F	-0.0000	-0.0001	-0.0000	-0.0000
Resid 1000F+	-0.0000	-0.0001	-0.0000	-0.0000
Total	137.0334	109147.2725	82.7436	83.3373
Total C4+	136.5367	108634.1518	82.4437	82.9455
Total C5+	136.0729	108367.1296	82.1636	82.7416
Conversion	<empty>	<empty>	82.7436	83.3772

Delete OK Ignored EO Variables

Imagen 13.2. Rendimiento de los productos



Tabla 13.1. Componentes en la corriente de salida

Ligeros		Nafta Ligera		Nafta Pesada	
Fracción mol		Fracción mol		Fracción mol	
N2	-	C6P	0.0496	NC9	0.0506
H2S	0.0002	C6N	0.0234	IC9-1	0.0506
H2	0.0257	C6A	0.0524	IC9-2	0.0506
NH3	0.0000	C7P	0.0584	NC11	0.0082
C1	0.0015	C7N	0.0396	NC12	0.0000
C2	0.0038	C7A	0.0905	NC16	0.0000
C3	0.0057	LTH	0.0000	C10N1	0.0315
NC4	0.0023	LBNIT	0.0000	C12N	0.0000
C4	0.0023	C8P	0.0605	C14N	0.0000
NC5	0.0080	C8N	0.0398	C16N	0.0000
C5	0.0080	C9P	-	C12A	0.0000
IC5-2	0.0080	LNNIT	0.0000	C14A	0.0000
		C8A	0.1109	C16A	0.0000
		C9N	0.0539	IC10	0.0090
		LS8	0.0000	IC11	0.0082
		C9A	0.0017		
		C10P	0.0090		
		C10N	0.0315		
		C10A	0.1046		



% de corte	TBP (C)	ASTM D86 (C)
7.5	48.7	80.7
10.0	63.3	91.1
12.5	71.5	96.8
15.0	77.3	100.7
17.5	81.7	103.7
20.0	85.8	106.4
25.0	96.6	113.4
30.0	106.2	119.5
35.0	112.0	123.0
40.0	115.1	124.8
45.0	118.6	126.9
50.0	121.9	128.7
55.0	130.9	134.2
60.0	139.4	139.4
65.0	142.1	141.2
70.0	148.3	145.5
75.0	154.6	150.2
80.0	166.0	159.9
85.0	187.3	179.5
90.0	197.7	188.5
92.5	204.4	193.8
95.0	207.6	196.5
96.5	207.6	196.5
98.0	207.6	196.5
99.0	207.6	196.5
100.0	207.6	196.5

Tabla 13.2. Curva TBP y ASTM D86 de la corriente de salida

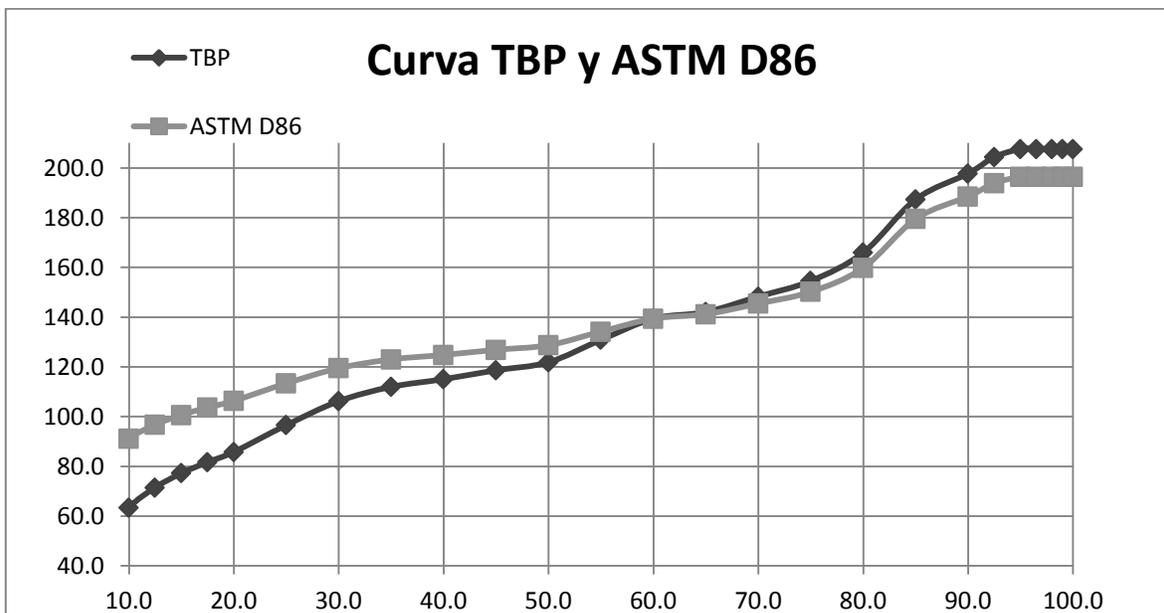


Figura 13.3 Curva TBP,ASTM D86

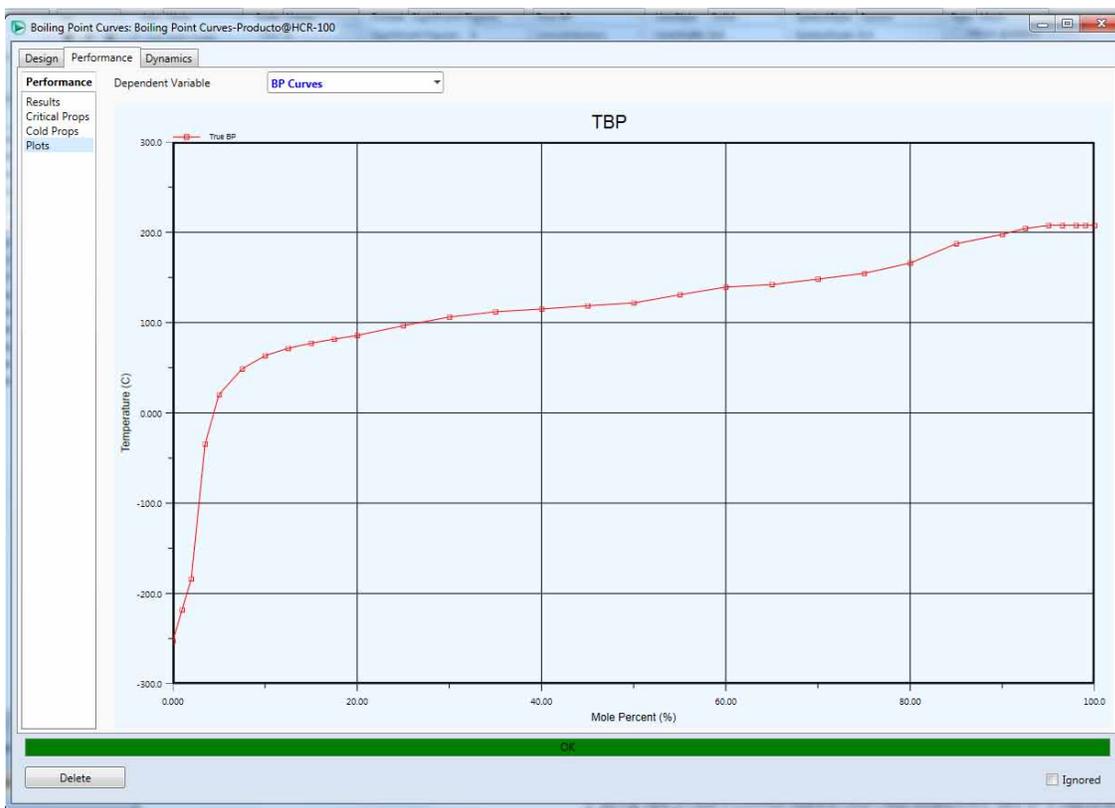




Figura 13.4. Curva TBP de la corriente de salida.

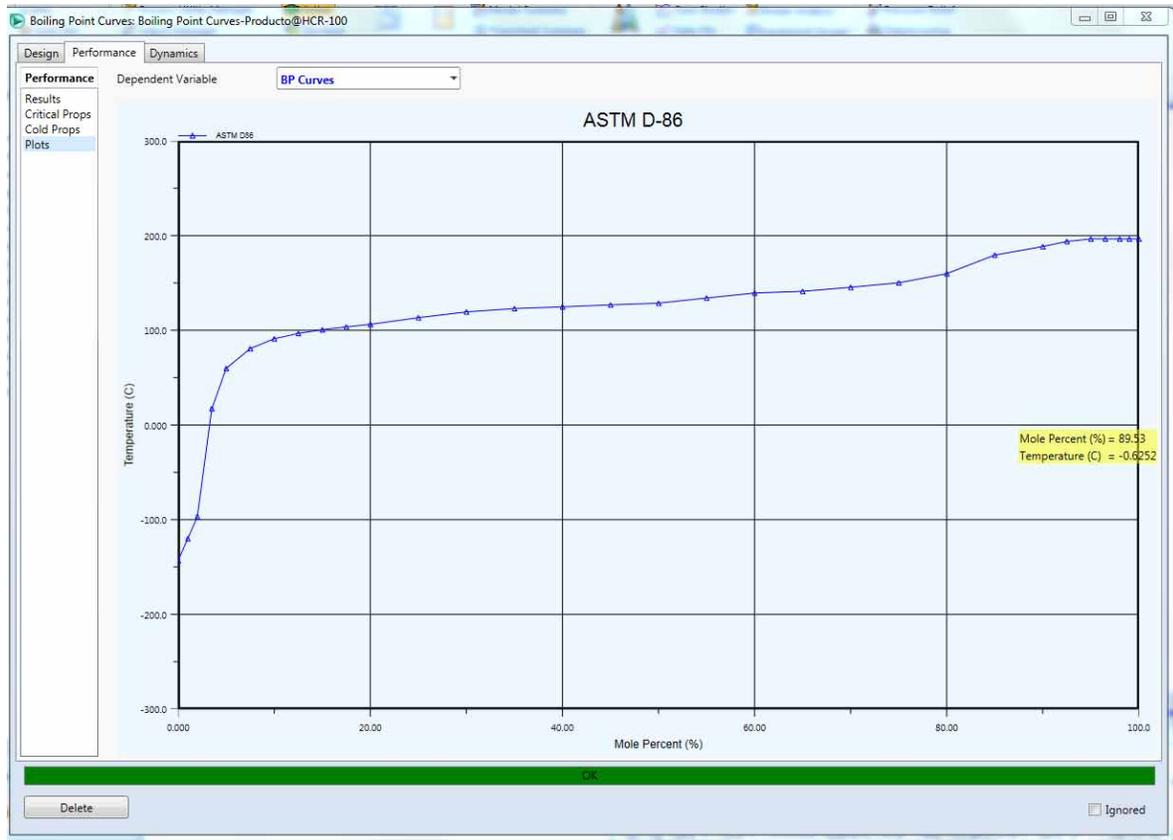


Figura 13.5 Curva ASTM D86 de la corriente de salida.



14. CONCLUSIONES

- Se cumplió con el principal objetivo que fue simular la sección de Reacción de la Planta Hidrodesulfuradora de Nafta U-400 de Minatitlán Veracruz utilizando datos reales.
- Se simularon las condiciones reales de operación de la planta
- . Se logró obtener las condiciones deseadas a la salida del reactor con una concentración de 0.502 ppm de Azufre.
- En las especificaciones de las sustancias contenidas en los productos se observa drásticamente disminuida la cantidad de compuestos Azufrados y Nitrados siendo prácticamente cero
- Se obtuvo una curva TBP y una curva ASTM-D86 para que sirva como base para poder continuar la simulación completa de la planta U-400.
- La simulación de los procesos con este tipo de herramientas es de gran ayuda ya que los resultados obtenidos pueden ser muy cercanos a los reales.



15. BIBLIOGRAFÍA

- J. Ancheyta- Refining-John Wiley and Sons (2012). Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum. Cap.3
- Garry, James H. y E. Handwerk Glenn 2001. Petroleum Refining Technology and Economics. Fourth Edition. New York : Marcel Dekker, inc., 2001
- PEMEX REFINACION, 2013, Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”, Minatitlán. México
- Ortega G. F., 2006. Una alternativa para producir diésel de ultra-bajo azufre. Tecnol. Ciencia ED (IMIQU). Pp. 116
- Torres R. R., 2002. Análisis y simulación de procesos de refinación del petróleo, AlfaOmega. P. 10-20.
- Wauquier, J. P., 2004. El refino del petróleo Vol. 1. Pp. 15-30
- Dávila, Dugarte, Gutiérrez, Muñoz, 2012. Planta de Hidrodesulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado.
- Ancheyta J. 2011, Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining.
- De la Paz, Muñoz, Burgos y Rodríguez, 1999. HDS. Simulador del reactor de Hidrodesulfuración de naftas.
- Manual de operaciones de la planta Hidrodesulfuradora de naftas (U400) Lázaro Cárdenas de Minatitlán Veracruz

Esquema general de Refinación

<http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1498>

Refinación del petróleo.

http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion_Web.pdf

Hidrodesulfuración.

http://hidrodesulfuracion.blogspot.mx/2012/04/historia-del-proceso_05.html

Diccionario de Términos de PEMEX Refinación.

<http://www.itek.com.mx/INDUSTRIA/DICCIONARIO%20PEMEX.pdf>>)



16. APENDICE

Nomenclatura de Aspen Hysys		
Abreviación	Formula	Componente
C6P	C6H14_2	2,3-dimetilbutano
C6N	C6H12-2	Metil-ciclopentano
C6A	C6H6	Benceno
C7P	C7H16_5	2,3-dimetil-pentano
C7N	C7H14-6	Metil-ciclohexano
C7A	C7H8	Tolueno
LTH	C4H4S	Tiofeno
LBNIT	C4H9N	Pirrolidina (nitrógeno no básico)
C8P	C8H18_6	2,3-dimetil-hexano
C8N	C8H16-7	Ciclohexano, 1,4- dimetil
C9P	C9H20_4	2,6-dimetilheptano
LNNIT	C4H5N	Pirrol (nitrógeno básico)
C8A	C8H10_3	Para-Xileno
C9N	C9H18-1	1-trans-3,5- trimetilciclohexano
LS8	C8H16S	C8-Ciclo-sulfuro
C9A	C8H12-3	2-metil-3- etil-benceno
C10P	C10H22-1	2,5-dimethyloctane
C10N	C10H18-2	Trans-decalno (doble anillo)
C10A	C10H12	1,2,3,4,- Tetrahidronaftaleno